Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker	Volker Rüdiger Sporys
aus	Heidelberg
Tag der mündlichen Prüfung:	20.12.1999

C-H- und C-C-Aktivierung von Kohlenwasserstoffen durch Iridium(I): Präparative und mechanistische Untersuchungen

Gutachter: Prof. Dr. Peter Hofmann

Prof. Dr. Günter Helmchen

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Dezember 1996 bis August 1999 am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg.

Meinem geschätzten Lehrer

Herrn Univ.-Prof. Dr. Peter Hofmann

danke ich besonders für die interessante Aufgabenstellung, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, für die gewährte Freiheit bei der Bearbeitung des Themas und die immer freundliche Zusammenarbeit.

Non nobis, domine, non nobis, sed nomini tuo da gloriam.

Hl. Bernhard von Clairvaux

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung **1**

2 Einleitung und Intention der Arbeit **6**

2.1 Bindungsaktivierung an Kohlenwasserstoffen 6

2.2 C-H- und C-C-Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe 6

2.3 Das Iododimer Di-μ-iodobis[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]diiridium(I) (**4**) 7

2.3.1 Molekülstruktur von $\{(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Ir}(\mu\text{-I})\}_2$ (**4**) im Kristall 8

2.4 Zielsetzung der Arbeit 11

3 Allgemeiner Teil **12**

3.1 Intermolekulare C-H-Aktivierung an Kohlenwasserstoffen 12

3.1.1 C-H-acide Cyclen 12

3.1.1.1 Cyclopentadien 12

3.1.1.2 Molekülstruktur von $(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**5**) im Kristall 15

3.1.1.3 Inden 18

3.1.1.4 Molekülstruktur von $(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)$ (**6**) im Kristall 20

3.1.1.5 Fluoren 23

3.1.1.6 Indan 26

3.1.2 Alicyclische Olefine (Cycloalkene) 28

3.1.2.1 Cyclopenten 28

3.1.2.2 Molekülstruktur von $(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Ir}(\textit{cyclo}\text{-C}_5\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_8)$ (**8**) im Kristall 34

3.1.2.3 Cyclohexen 38

3.1.2.4 Molekülstruktur von $(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{IrH}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$ (**9**) im Kristall 43

3.1.2.5 Cyclohepten 47

3.1.2.6 Molekülstruktur von $(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{IrH}(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_{10})$ (**11**) im Kristall 53

3.1.3 Lineare 1-Alkene 56

3.1.3.1 1-Hexen 56

3.1.3.2 1-Buten 58

3.1.3.3 Molekülstruktur von $(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Ir}(\textit{syn}\text{-}\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)$ (**13s**) im Kristall 63

3.1.4 Resümee und Ausblick 65

3.2 Untersuchungen zur C-C-Aktivierung an gespannten Ringsystemen 66

3.2.1 Norcaran 66

3.2.2 Cyclopropan 70
3.2.2.1 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)IrCl(CO) (**15**) im Kristall 72
3.2.2.2 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)IrBr(CO) (**16**) im Kristall 75
3.2.2.3 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(CO) (**17**) im Kristall 77
3.2.2.4 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(CO) (**18**) im Kristall 81
3.3 C-C-Aktivierung am (dtbpm)Iridium-Fragment 84
3.3.1 Vorarbeiten 84
3.3.2 Der Phosphankomplex (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PPh_3) (**20**) 85
3.3.2.1 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PPh_3) (**20**) im Kristall 88
3.3.3 Das Phosphanaddukt (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(PPh_3) (**21**) 92
3.3.3.1 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(PPh_3) (**21**) im Kristall 96
3.3.4 Gezielte C-C-Aktivierung einer Cyclopropylgruppe am (dtbpm)Ir-Fragment 99
3.3.5 Fazit und Ausblick 102
3.4 Intramolekulare C-H-Aktivierungen 103
3.4.1 *Ortho*-Metallierung von Triphenylphosphan 103
3.4.1.1 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(κ^2-$C_6H_4PPh_2$) (**23**) im Kristall 110
3.4.2 *Cyclo*-Metallierung von koordiniertem dtbpm (**1**) 112
3.4.2.1 Bromo{2-{*t*-butyl[(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methyl]phosphino-κ*P′*}-2-methylpropyl-κC^1}hydrido(tricyclohexylphosphan)iridium(III) (**26**) 112
3.4.2.2 Molekülstruktur von (κ^3-dtbpm′)IrBrH(PCy_3) (**26**) im Kristall 116
3.4.2.3 Chloro{2-{*t*-butyl[(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methyl]phosphino-κ*P′*}-2-methylpropyl-κC^1}hydrido(tricyclohexylphosphan)iridium(III) (**27**) 119
3.4.2.4 Molekülstruktur von (κ^3-dtbpm′)IrClH(PCy_3) (**27**) im Kristall 120
3.4.2.5 Triebkraft und Kinetik der *cyclo*-Metallierungen 122
3.4.2.6 Zum Mechanismus der *cyclo*-Metallierungen 129

4 Experimenteller Teil 135
4.1 Allgemeine Arbeitstechnik 135
4.2 Methoden der Charakterisierung 135
4.2.1 Elementaranalysen 135
4.2.2 Schmelzpunkte 135
4.2.3 Infrarotspektren 136
4.2.4 UV/Vis-Spektren 136
4.2.5 Massenspektren 136

4.2.6 Kernresonanzspektren 136
4.3 Ausgangsverbindungen und Reagenzien 137
4.4 Arbeitsvorschriften und Charakterisierung 139
4.4.1 Di-μ-chlorobis[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]diiridium(I) (**2**) 139
4.4.2 Verhalten von Di-μ-chlorobis[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]diiridium(I) (**2**) in Cyclopenten 140
4.4.3 Di-μ-iodobis[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]diiridium(I) (**4**) 140
4.4.4 (η^5-Cyclopentadienyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**5**) 142
4.4.5 (η^5-Indenyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**6**) 143
4.4.6 Umsetzung von (η^3-Benzyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**3**) mit Indan 144
4.4.7 (η^5-Fluorenyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**7**) 145
4.4.8 Umsetzung von (η^3-Benzyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**3**) mit Cyclopenten 146
4.4.9 2-Cyclohexenylmagnesiumbromid 148
4.4.10 (η^4-1,3-Cyclohexadien)hydridobis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**9**) 148
4.4.11 Umsetzung von (η^4-1,3-Cyclohexadien)hydrido[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)-methan]iridium(I) (**9**) mit Kohlenmonoxid 151
4.4.12 2-Cycloheptenylmagnesiumbromid 151
4.4.13 (η^4-1,3-Cycloheptadien)hydridobis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**11**) 151
4.4.14 Umsetzung von (η^3-Benzyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**3**) mit 1-Hexen 153
4.4.15 (η^4-Butadien)hydrido[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**12**) und (η^3-2-Butenyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**13**) 154
4.4.16 Cyclopropylmagnesiumbromid 157
4.4.17 Bromocarbonyl[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**16**) 158
4.4.18 (η^3-Allyl)carbonyl[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**18**) 158
4.4.19 Chloro(triphenylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**19**) 159
4.4.20 Cyclopropyl(triphenylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**20**) 160
4.4.21 Verhalten von (η^3-Allyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**14**) gegenüber Tricyclohexylphosphan 161
4.4.22 (η^3-Allyl)(triphenylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**21**) 162

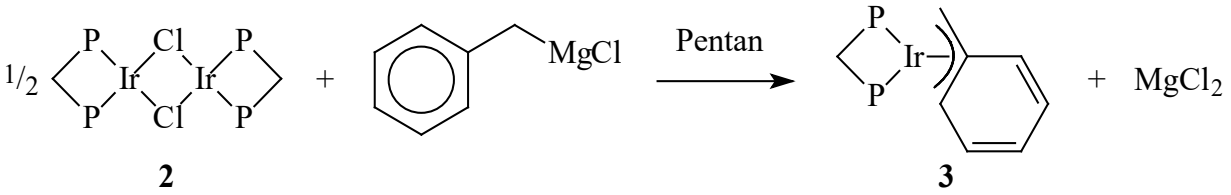
4.4.23 Umsetzung von Cyclopropyl(triphenylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)-methan]iridium(I) (**20**) mit Trimethylaluminium 164
4.4.24 (Triphenylphosphonio)trimethylalanat (**22**) 165
4.4.25 [2-(Diphenylphosphino-κ*P*)phenyl-κC^1][bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]-iridium(I) (**23**) 165
4.4.26 Chloro(tricyclohexylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**24**) 168
4.4.27 Bromo{2-{*t*-butyl[(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methyl]phosphino-κ*P*′}-2-methyl-propyl-κC^1}hydrido(tricyclohexylphosphan)iridium(III) (**26**) 169
4.4.28 Chloro{2-{*t*-butyl[(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methyl]phosphino-κ*P*′}-2-methyl-propyl-κC^1}hydrido(tricyclohexylphosphan)iridium(III) (**27**) 171
4.4.29 Kinetik der Bildung von Chloro{2-{*t*-butyl[(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methyl]phosphino-κ*P*′}-2-methylpropyl-κC^1}hydrido(tricyclohexylphosphan)iridium(III) (**27**) 172
4.4.30 Verhalten von Chloro(trimethylylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]-iridium(I) (**28**) gegenüber Licht 173

5 Anhang **174**
5.1 Kernresonanzspektren 174
5.2 Technische Details der Röntgenstrukturanalysen 183
5.2.1 Strukturanalyse von {(κ^2-dtbpm)Ir(μ-I)}$_2$ (**4**) 183
5.2.2 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(η^5-C_5H_5) (**5**) 186
5.2.3 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(η^5-C_9H_7) (**6**) 187
5.2.4 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_5H_7)(η^2-C_5H_8) (**8**) 189
5.2.5 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)IrH(η^4-C_6H_8) (**9**) 191
5.2.6 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)IrH(η^4-C_7H_{10}) (**11**) 194
5.2.7 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_4H_7) (**13**) 196
5.2.8 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)IrCl(CO) (**15**) 198
5.2.9 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)IrBr(CO) (**16**) 199
5.2.10 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(CO) (**17**) 201
5.2.11 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(CO) (**18**) 203
5.2.12 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PPh_3) (**19**) 205
5.2.13 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(PPh_3) (**21**) 207
5.2.14 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(κ^2-$C_6H_4PPh_2$) (**23**) 210
5.2.15 Strukturanalyse von (κ^3-dtbpm′)IrBrH(PCy_3) (**26**) 213

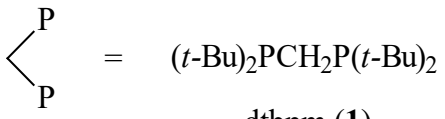
5.2.16 Strukturanalyse von (κ^3-dtbpm´)IrClH(PCy_3) (**27**) 215
5.3 Abkürzungsverzeichnis 218
5.3.1 Abkürzungen im Text und in den Tabellen 218
5.3.2 Abkürzungen in den IR-Spektren 220
5.3.3 Abkürzungen in den NMR-Spektren 220
6 Danksagung **222**
7 Literaturverzeichnis **223**
8 Nummerierung der Verbindungen **236**

1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden C-H- und C-C-Bindungsaktivierungen von Kohlenwasserstoffen und Alkylresten untersucht. Ausgangspunkt ist dabei der Benzylkomplex (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-CH_2Ph) (**3**), welcher durch Umsetzung des Chlorodimers {(κ^2-dtbpm)Ir(μ-Cl)}$_2$ (**2**) mit zwei Äquivalenten Benzylmagnesiumchlorid als stabile Substanz zugänglich ist. Neben dem Chlorodimer **2** ist auch das Iododimer {(κ^2-dtbpm)Ir(μ-I)}$_2$ (**4**) durch gezielte Synthese zugänglich. **4** ist spektroskopisch vollständig charakterisiert und seine Molekülstruktur im Kristall wird mit der des Chlorodimers **2** verglichen.

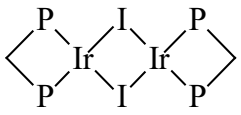


2 **3**



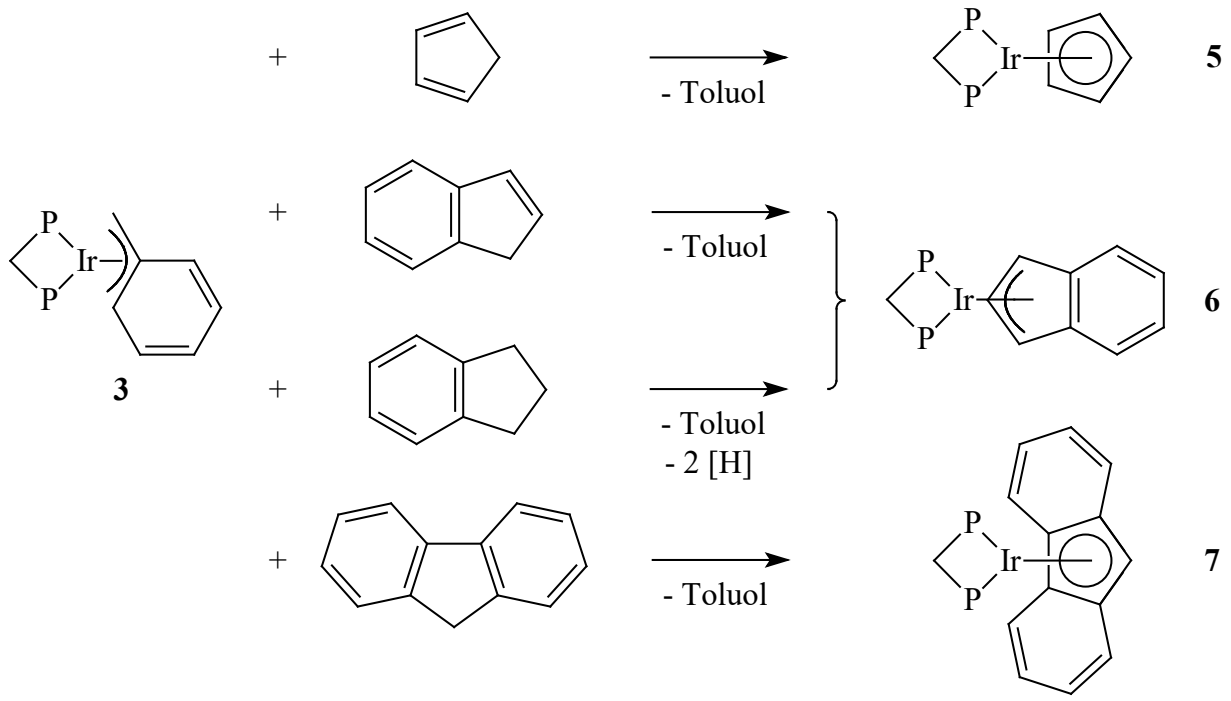
= $(t\text{-Bu})_2PCH_2P(t\text{-Bu})_2$

dtbpm (**1**)



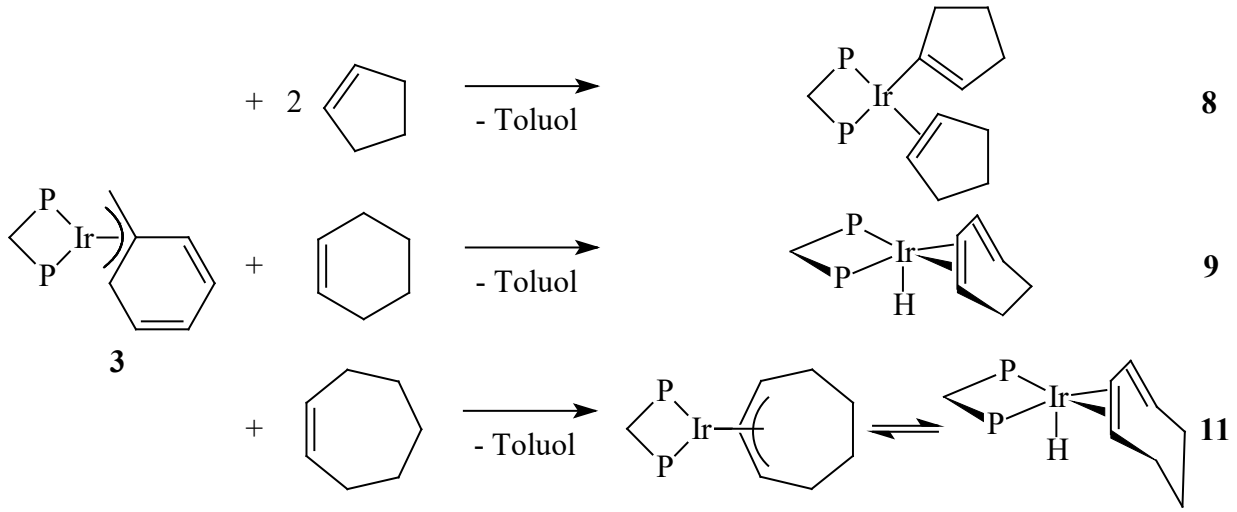
4

Im ersten Teil der Arbeit wird das Verhalten des Benzylkomplexes **3** als potenziell bindungsaktivierendes System gegenüber verschiedenen Kohlenwasserstoffen untersucht. Die untersuchten Substrate lassen sich unterteilen in C-H-acide cyclische Kohlenwasserstoffe, Cycloalkene und lineare 1-Alkene. Der Angriff von **3** auf das jeweils acideste Wasserstoffatom kann als intermolekulare C-H-Aktivierung betrachtet werden. Im Anschluss an die oxidative C-H-Addition findet bei allen untersuchten Substraten eine reduktive Eliminierung von Toluol statt, so dass als Reaktionsprodukte Iridium(I)-Organyle erhalten werden.



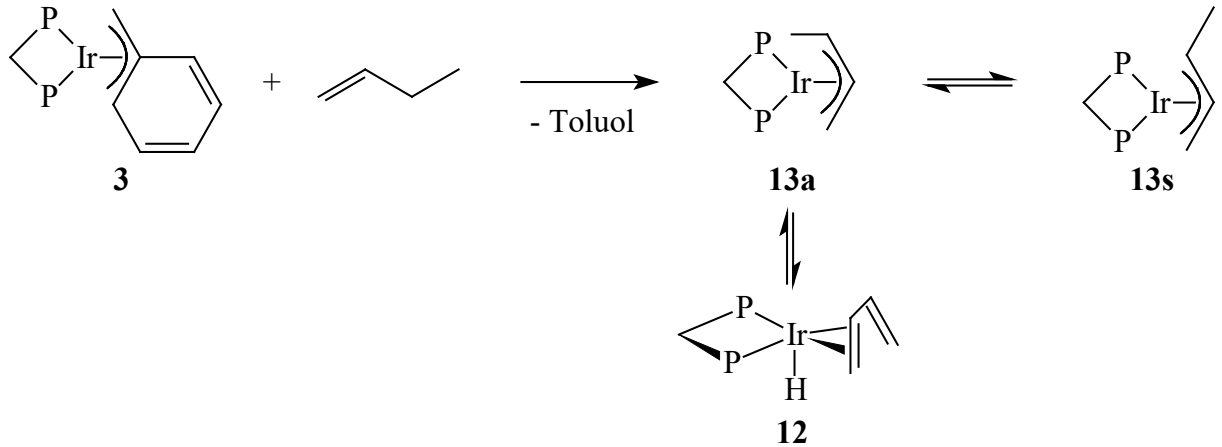
Alle Aktivierungsprodukte (κ^2-dtbpm)Ir(η^5-C_5H_5) (**5**), (κ^2-dtbpm)Ir(η^5-C_9H_7) (**6**) und (κ^2-dtbpm)-Ir(η^5-$C_{13}H_9$) (**7**) sind spektroskopisch charakterisiert und Elementaranalysen belegen die erwarteten Summenformeln. **5** und **6** sind auch durch unabhängige Synthesen aus dem Chlorodimer **2** zugänglich und es liegen Röntgenstrukturanalysen vor, so dass die Strukturen im Kristall insbesondere bezüglich der Haptizität der π-Liganden exakt beschrieben werden können.

Aus der homologen Reihe der Cycloalkene werden drei Vertreter ausgewählt und mit dem Benzylkomplex **3** umgesetzt. Bei Cyclopenten kann durch die Strukturanalyse eines Einkristalls eine Aktivierung in Vinylstellung zu (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_5H_7)(η^2-C_5H_8) (**8**) nachgewiesen werden. Cyclohexen und Cycloheptan werden zunächst in Allylstellung angegriffen, die resultierenden Primärprodukte lagern sich aber rasch im Zuge einer weiteren C-H-Aktivierung in die 1,3-Dien-Hydrido-Komplexe (κ^2-dtbpm)IrH(η^4-C_6H_8) (**9**) und (κ^2-dtbpm)IrH(η^4-C_7H_{10}) (**11**) um.



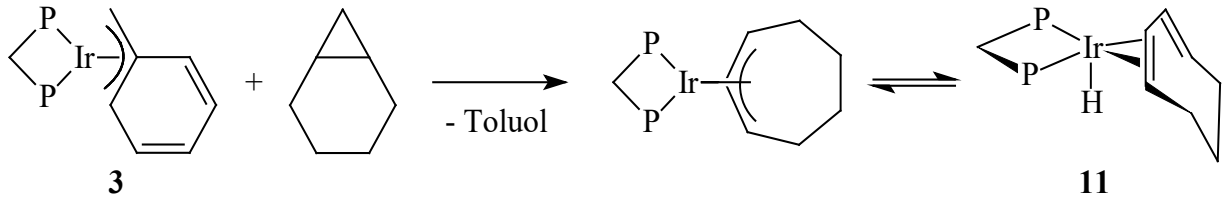
Die 1,3-Dien-Hydrido-Komplexe **9** und **11** werden aus dem Chlorodimer **2** unabhängig synthetisiert und ihre spektroskopischen Eigenschaften hinsichtlich der Molekülstrukturen in Lösung genauer untersucht. Tieftemperatur- und 2D-NMR-Experimente zeigen, dass es sich um dynamische Systeme handelt, in denen der Hydridligand relativ zum Metallfragment seine Position wechselt.

Mit 1-Hexen reagiert der Benzylkomplex **3** bei tiefen Temperaturen vollständig ab. Im resultierenden Produktgemisch werden NMR-spektroskopische Anhaltspunkte sowohl für η^3-Allyl- als auch Hydridokomplexe gefunden. Bei der Umsetzung mit 1-Buten kann die Zusammensetzung des Produktgemischs aufgeklärt werden: Es handelt sich um die drei Isomere (κ^2-dtbpm)IrH(η^4-C_4H_6) (**12**), (κ^2-dtbpm)Ir(*anti*-η^3-C_4H_7) (**13a**) und (κ^2-dtbpm)Ir(*syn*-η^3-C_4H_7) (**13s**), die in Lösung in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht miteinander stehen.



Das gleiche Gemisch aus dem Butadien-Hydrido-Komplex **12** und den 2-Butenylkomplexen **13a**/**s** erhält man auch durch unabhängige Synthesen, in denen das Chlorodimer **2** mit geeigneten Grignard-Reagenzien umgesetzt wird. In Einkristallen, die aus einer Lösung des Isomerengemischs gewonnen werden, wird ausschließlich der 2-Butenylkomplex **13s** detektiert.

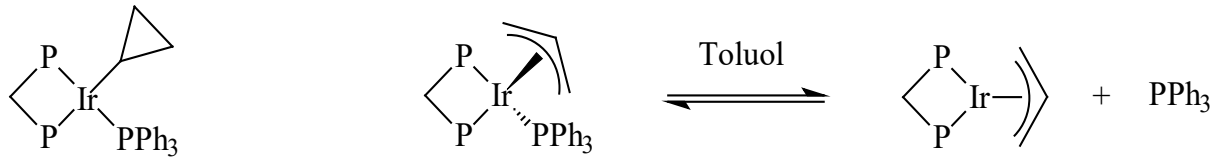
Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit C-C-Aktivierungen in gespannten Ringsystemen. Der Benzylkomplex **3** reagiert nicht nur glatt mit Cyclopropan zum Allylkomplex (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5) (**14**), sondern in einer langsamen Reaktion auch mit Norcaran. Dabei wird die transanularen C-C-Brücke unter Ausbildung des η^3-Cycloheptenylkomplexes (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_7H_{10}) geöffnet.



3 **11**

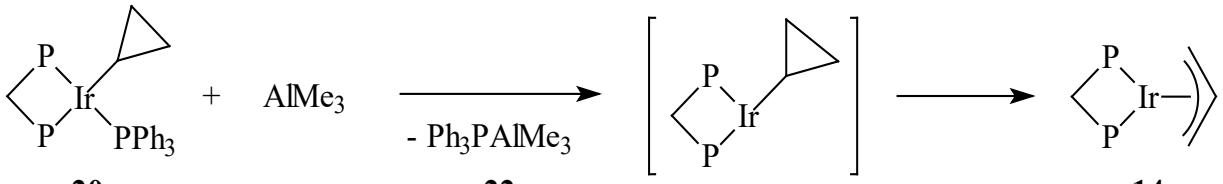
Im ersten Schritt der C-C-Aktivierung könnte entweder die am meisten gespannte C-C-Bindung oder die am leichtesten zugängliche C-H-Bindung oxidativ addiert werden. Für die Abwägung der Reaktionsmechansimen gegeneinander wird modellhaft die Aktivierung von Cyclopropan selbst herangezogen. Nur wenn man von der Insertion des Metallzentrums in die C-H-Bindung als Primärschritt ausgeht, kommt man zu einer unterkoordinierten Zwischenstufe des Typs [(κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)].

In diesem Zusammenhang werden die Konstitutionsisomere (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(CO) (**17**) und (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(CO) (**18**) unabhänig voneinander aus dem Chlorodimer **2** synthetisiert und ihre Molekülstrukturen diffraktometrisch abgesichert. Es handelt sich um stabile Komplexe, deren gegenseitige Umwandlung bisher nicht möglich war. Deshalb werden der Phosphankomplex (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PPh_3) (**20**) und das Phosphanaddukt (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(PPh_3) (**21**) synthetisiert. Die Strukturen beider Spezies sind sowohl spektroskopisch in Lösung als auch durch Röntgenbeugung im Festkörper abgesichert. Bei Raumtemperatur zerfällt das gelöste Phosphanaddukt **21** reversibel in den Allylkomplex **14** und Triphenylphosphan.



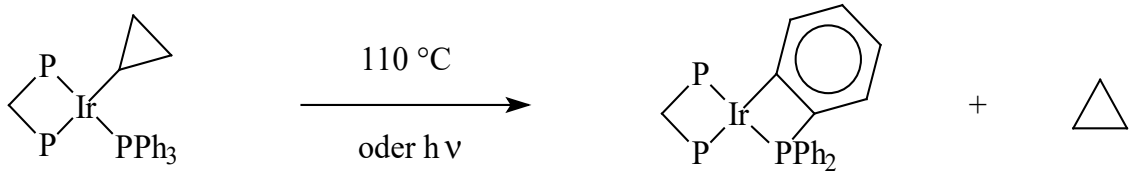
20 **21** **14**

Mit Hilfe von Trimethylaluminium lässt sich Triphenylphosphan schnell und selektiv aus dem Cyclopropylkomplex **20** entfernen und auf diese Weise die Bildung der postulierten Zwischenstufe [(κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)] erzwingen. Als einzige Produkte erhält man (Triphenylphosphonio)trimethylalanat und den Allylkomplex **14**.



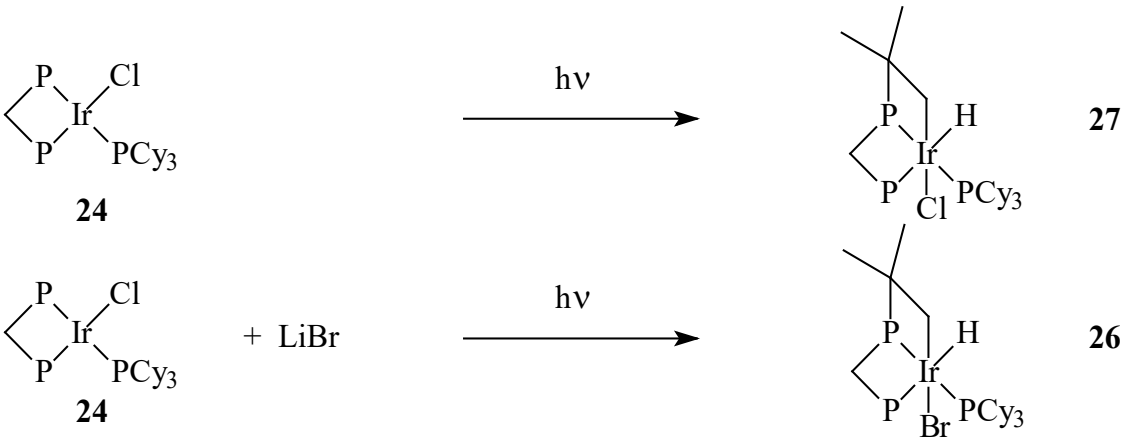
20 **22** **14**

Im letzten Teil der Arbeit werden intramolekulare C-H-Aktivierungen untersucht. Erhitzt man eine Lösung des Phosphankomplexes **20** in Toluol oder bestrahlt sie mit langwelligem UV-Licht, so tritt eine *ortho*-Metallierung am koordinierten Triphenylphosphan ein. Das Produkt (κ^2-dtbpm)Ir(κ^2-$C_6H_4PPh_2$) (**23**) ist spektroskopisch vollständig charakterisiert und seine Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert.



20 **23**

Eine Bestrahlung des Halogenidkomplexes (κ^2-dtbpm)IrCl(PCy_3) (**24**) mit sichtbarem Licht liefert selektiv und quantitativ das *cyclo*-metallierte Produkt (κ^3-dtbpm′)IrClH(PCy_3) (**27**). Bestrahlt man unter Zusatz von Lithiumbromid, so erhält man das entsprechende Bromid (κ^3-dtbpm′)IrBrH(PCy_3) (**26**). Beide Komplexe, in denen eine *t*-Butylgruppe des Chelatliganden dtbpm (**1**) aktiviert worden ist, sind spektroskopisch umfassend charakterisiert und ihre Molekülstrukturen im Festkörper diffraktometrisch abgesichert.



24 **24**

Kinetische Untersuchungen zeigen, dass der Zusatz von Tricyclohexylphosphan oder Lithiumchlorid keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. In einem plausiblen Reaktionsmechanismus für die *cyclo*-Metallierungen wird die Öffnung des dtbpm-Chelatrings postuliert.

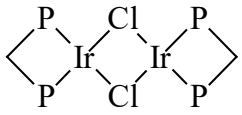
2 Einleitung und Intention der Arbeit

2.1 Bindungsaktivierung an Kohlenwasserstoffen

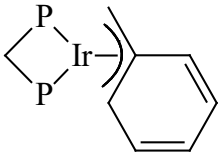
Die chemische Forschung hat Methoden hervorgebracht, um nahezu jede funktionelle Gruppe in andere zu überführen. Damit wurden viele natürliche und künstliche Verbindungen durch Laborsynthesen zugänglich. Schwierigkeiten bereiten jedoch nach wie vor Umsetzungen von gesättigten Kohlenwasserstoffen, deren C-H- und C-C-Bindungen sich oft gezielten Angriffen durch herkömmliche Reagenzien entziehen. Die direkte Transformation solcher Verbindungen und Gruppen lässt sich zwar in der Regel durch geschickte Wahl der Edukte vermeiden, wäre aber aufgrund des verbreiteten Vorkommens von Kohlenwasserstoffen in fossilen Brennstoffen und in vielen Naturstoffen von großem Nutzen und zudem von großer wirtschaftlicher Bedeutung: Nicht nur die synthetischen Möglichkeiten würden sich erheblich erweitern, sondern die erwähnten Kohlenwasserstoff-Speicher würden auch unmittelbarer zu nutzen sein.[1] Die mangelnde Reaktivität aliphatischer Bindungen liegt in ihren hohen Bindungsdissoziationsenthalpien, für Alkane zwischen 390 und 440 kJ mol^{-1},[2] bei gleichzeitig geringer Polarität.[3] Die elektronischen [4, 5] und thermodynamischen [3, 6] Probleme bei der Aktivierung solcher Bindungen sind an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden.

2.2 C-H- und C-C-Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe

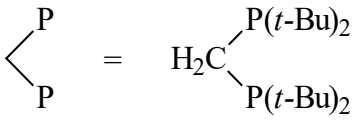
Bestimmte Übergangsmetall-Komplexe sind in der Lage, gewöhnlich als inert betrachtete C-H- und C-C-Bindungen aufzubrechen. In der Regel erfordern diese Vorgänge jedoch eine photochemische Aktivierung [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16] oder finden erst bei erhöhter Temperatur statt.[17, 18, 19, 20, 21, 22, 23] Die betreffenden Komplexe lassen sich unterteilen in elektronenarme Zentren mit Metallen in hohen Oxidationsstufen und in elektronenreiche Komplexe der späten Übergangsmetalle. Die Dehydrierung von Cyclohexan mit „nackten“ Kationen der ersten Übergangsmetallreihe im Massenspektrometer [24] oder präparativ durch das Iridium(III)-Kation $[IrH_2\{P(p\text{-}FC_6H_4)_3\}_2(Me_2CO)_2]^+$ von Crabtree sind Beispiele der ersten Kategorie.[21] Zur zweiten Kategorie zählt der von O. Steck in unserer Arbeitsgruppe synthetisierte und charakterisierte π-koordinierte Benzylkomplex (η^3-Benzyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I), (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-CH_2Ph) (**3**). Er ist als tiefrote kristalline Substanz erhältlich durch Umsetzung des Chlorodimers Di-μ-chlorobis[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]diiridium(I), $\{(\kappa^2\text{-dtbpm})Ir(\mu\text{-}Cl)\}_2$ (**2**) mit Benzylmagnesiumchlorid.[5, 25]



2



3



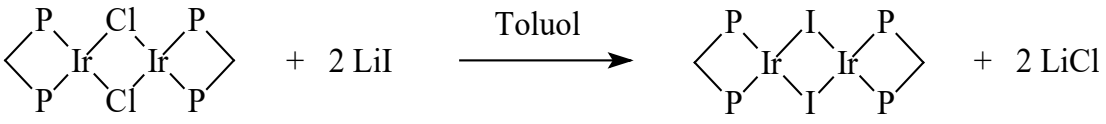
1

d8-ML3

η^3-Benzyl-Systeme wie **3** mit M = Rh wurden als erstes von Fryzuk hergestellt,[26] ihre Chemie wurde von Werner eingehend untersucht und diskutiert.[27, 28] Entscheidend für den Vorgang der Aktivierung von Bindungen durch Metallkomplexe ist die Erzeugung elektronisch ungesättigter Metallfragmente. Aus geeigneten Vorläuferkomplexen leiten sich unterkoordinierte 14- oder 16-Elektronenspezies ab, welche bestimmte Geometrien aufweisen müssen, um C-H-aktivierend wirken zu können. Das Potenzial zur Ausbildung einer geeigneten Anordnung aus der Reihe sinnvoller Konfigurationen, nämlich d^8-ML_3 in einer T-förmigen Geometrie, steckt sowohl in **2** als auch in **3**.[29, 30] Nach Untersuchungen von A. Maier dissoziiert **2** in Lösung in Monomere.[31] **3** zeigt in Lösung ein fluktuierendes Verhalten und ist in der Lage, durch haptotrope Umlagerung des π-Liganden zum η^1-Bindungsmodus seine elektronische Konfiguration zu ändern.[5] **3** kann somit als bequeme Lagerform eines „heißen“ d^8-ML_3-Teilchens betrachtet werden.[32]

2.3 Das Iododimer Di-μ-iodobis[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]diiridium(I) (4)

Im Dimer **2** sind die Chlorobrücken durch Iod austauschbar. Befinden sich in einer Lösung von (κ^2-dtbpm)Ir(I)-Komplexen Spuren von Iod oder Iodid, so kann es spontan zur Bildung von {(κ^2-dtbpm)Ir(μ-I)}$_2$ (**4**) kommen. Vor diesem Hintergrund muss das [(κ^2-dtbpm)Ir(I)]-Fragment als geradezu iodophil bezeichnet werden. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für Iridium-Iod-Verbindungen *(vide infra)*. Verständlich wird dieses Verhalten im Rahmen des HSAB-Konzepts von Pearson,[33] wenn man das [(κ^2-dtbpm)Ir]-Fragment mit seinen polarisierbaren d-Elektronen als weiche Säure betrachtet, die sich mit dem Iodidion als sehr weicher Base gut ergänzt.



2 **4**

4 lässt sich auch gezielt herstellen und isolieren. Zwar scheitert ein Halogenaustausch unter Finkelstein-Bedingungen [34, 35, 36] an der schlechten Löslichkeit von **2** in Aceton, jedoch führen Mo-

difikationen der Synthese zum Erfolg: Durch Umsetzung von **2** mit Lithiumiodid in siedendem Toluol erhält man **4** in guten Ausbeuten als orangegelben Feststoff. Erwartungsgemäß zeigt **4** bei der spektroskopischen Untersuchung ein sehr ähnliches Verhalten wie **2**. Die Umsetzung zu **4** lässt sich am besten anhand des Massenspektrums verfolgen, welches sowohl den Molekül-Ionenpeak mit erwartetem Isotopenmuster als auch den Ionenpeak des Monomeren liefert. Eine korrekte Elementaranalyse bestätigt Reinheit und Summenformel.

2.3.1 Molekülstruktur von $\{(\kappa^2\text{-dtbpm})Ir(\mu\text{-}I)\}_2$ (4) im Kristall

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde in einer Lösung von **4** in Norcaran bei -40 °C gefunden. Abb. 1 zeigt das Ergebnis der diffraktometrischen Strukturbestimmung und belegt erwartungsgemäß das Vorliegen des Komplexes als dimere Spezies im Festkörper. **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei die Elementarzelle vier asymmetrische Einheiten mit je zwei unabhängigen Molekülen enthält.

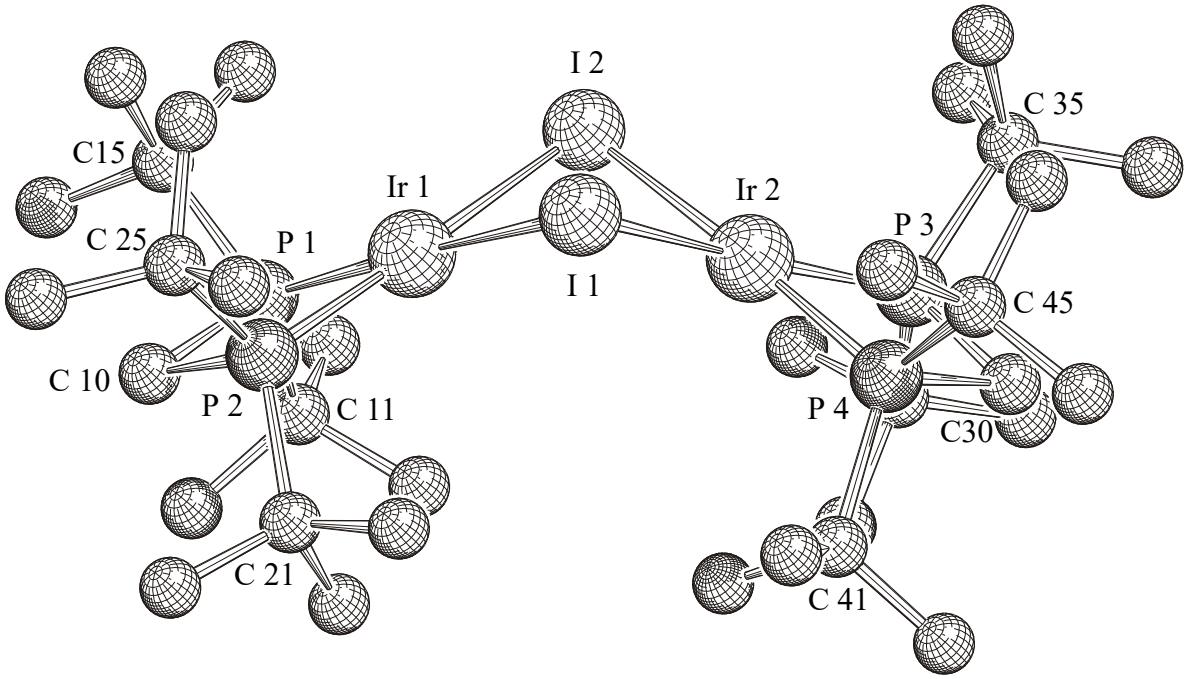


Abb. 1 Molekülstruktur von **4** im Kristall (SCHAKAL 92). Abgebildet ist nur eines der zwei unabhängigen Moleküle. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Darstellung sämtlicher Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **4**. Standardabweichungen in runden Klammern beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. In eckigen Klammern stehen die Werte des zweiten unabhängigen Moleküls.

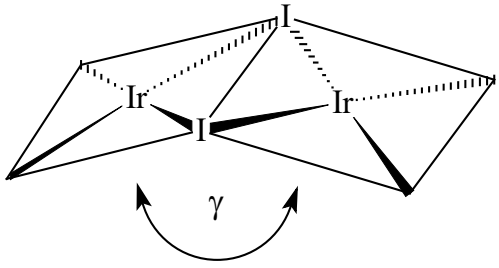
Ir1-P1	2.215(3) [2.208(3)]	Ir2-P3	2.209(2) [2.221(3)]
Ir1-P2	2.212(3) [2.207(2)]	Ir2-P4	2.206(2) [2.197(2)]
Ir1-I1	2.6808(8) [2.6808(7)]	Ir2-I1	2.6923(7) [2.7068(7)]
Ir1-I2	2.7113(7) [2.7059(7)]	Ir2-I2	2.6991(7) [2.6795(6)]

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **4**. Die Standardabweichungen in runden Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen. In eckigen Klammern stehen die Werte des zweiten unabhängigen Moleküls.

P1-C10-P2	92.8(4) [93.2(4)]	P3-C30-P4	92.7(4) [92.3(4)]
P1-Ir1-P2	75.34(10) [75.39(10)]	P3-Ir2-P4	75.27(9) [75.24(9)]
C10-P1-Ir1	95.7(3) [95.8(3)]	C30-P3-Ir2	95.9(3) [95.9(3)]
C10-P2-Ir	96.1(3) [95.7(3)]	C30-P4-Ir2	96.1(3) [96.6(3)]
P1-Ir1-I2	100.48(7) [99.44(7)]	P3-Ir2-I2	101.80(6) [101.22(7)]
P2-Ir1-I1	99.29(7) [100.52(7)]	P4-Ir2-I1	98.38(6) [98.77(7)]
I1-Ir1-I2	84.90(2) [84.75(2)]	I1-Ir2-I2	84.91(2) [84.76(2)]

Wie für tetrakoordinierte d^8-Komplexe des Iridiums zu erwarten, ist die Geometrie an allen Metallzentren in guter Näherung quadratisch-planar. Die Winkelsummen um die Iridiumatome betragen 360.01° [360.10°] und 360.36° [359.99°]. Die geringfügige Verdrehung des Chelatrings gegen die durch I-Ir-I aufgespannte Ebene an jeweils einem der Zentren kann Packungseffekten zugeschrieben werden. Die Chelatringe sind ebenfalls planar, die Summen der Innenwinkel betragen 359.94° [360.09°] und 359.97° [360.04°]. Das Chelatphosphan **1** erzwingt P-Ir-P-Winkel zwischen 75.2° und 75.4° an den Metallzentren, welche gut mit anderen in unserer Arbeitsgruppe angefertigten Röntgenstrukturanalysen von [(κ^2-dtbpm)M]-Vierringstrukturen (M = Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) korrelieren.[5, 25, 31, 37, 38] Damit einher geht eine Aufweitung der P-Ir-I-Winkel auf Werte zwischen 98.38° und 101.80°.

Die hohe Basizität der Phosphorzentren bedingt eine prinzipielle Verkürzung der Metall-Ligand-Bindungen auf Werte von 2.208 bis 2.221 Å im Vergleich zu anderen Phosphanen. Der stärkere *trans*-Effekt von I^- gegenüber Cl^- [35, 57] macht sich jedoch bemerkbar in einer Verlängerung der Ir-P-Bindungen um bis zu 0.027 Å relativ zu **2**.



Charakteristisches Merkmal der Festkörperstruktur von **4** ist die Faltung entlang der Achse zwischen den Iodatomen. Der Faltungswinkel γ beträgt 126.2°, das sind 3.8° weniger als im isosteren Chlorodimer **2**. Wegen der größeren Iodobrücken ist der intramolekulare Iridiumabstand mit 3.548 Å trotzdem um 0.267 Å größer als in **2**.[5] Ir-Ir-Bindungsabstände liegen typischerweise im Bereich von 2.67 bis 2.98 Å.[17, 41, 42, 43] Kommen zusätzlich verbrückende μ-Liganden hinzu, können sich die Abstände weiter verkürzen.[41, 44, 45] Für eine doppelt verbrückte Struktur mit Ir-Ir-Dreifachbindung gibt Jones sogar nur 2.46 Å an.[46] Bei **4** kann also eine Ir-Ir-Wechselwirkung

mit Sicherheit ausgeschlossen werden.[47] Die folgende raumfüllende Darstellung verdeutlicht, dass die beobachtete Faltung, ganz wie bei **2,** keine zu dichten sterischen Kontakte zwischen paarweise sich nähernden *endo-t*-Butylgruppen bedingt.[5]

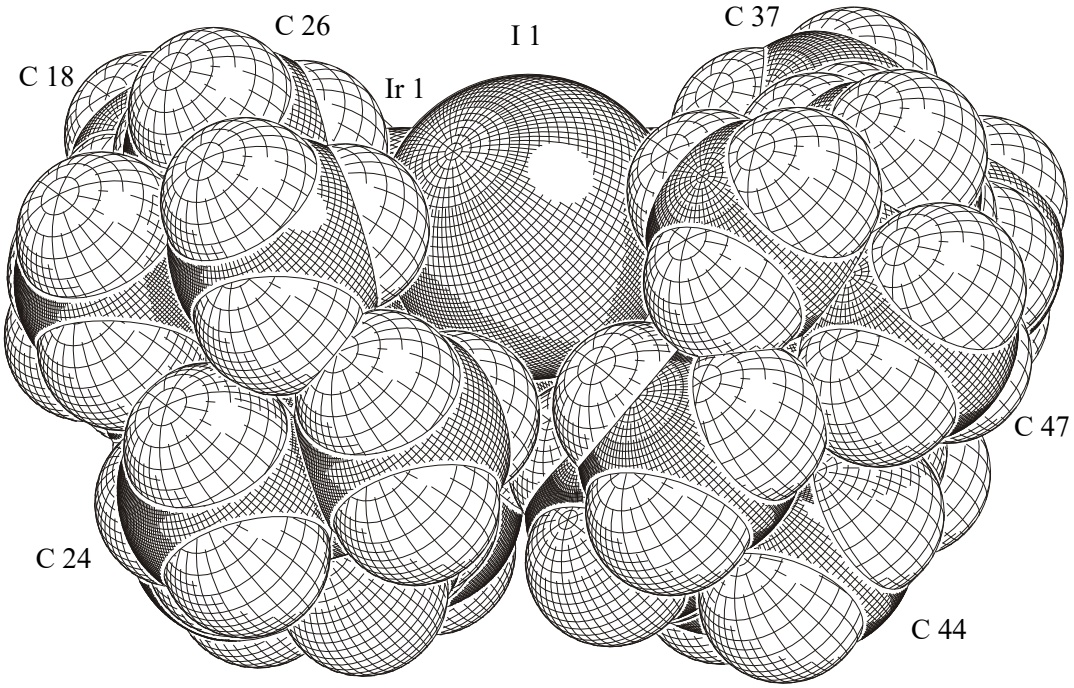


Abb. 2 Molekülstruktur von **4** in raumfüllender Darstellung (SCHAKAL 92, Kalottenmodell).

Es existieren nur wenige Iodo-verbrückte Komplexe mit Phosphanliganden an beiden Iridiumzentren. Das von Crabtree untersuchte Dikation $[\{Ir(\mu\text{-}I)Me(PPh_3)_2\}_2]^{2+}$ ist im Gegensatz zu **4** durchgehend planar gebaut mit apikal aufgesetzten Methylgruppen. Die Ir-I-Abstände von 2.697 und 2.720 Å werden als typisch für verbrückende Iodatome beschrieben.[76] Analog gebaut ist auch der von Amouri beschriebene Komplex $Cp^*_2Ir_2(\mu\text{-}I)_2I(I_3)$ mit vergleichbaren Bindungslängen.[77] Sogar dreifache Iodobrücken sind bekannt: Die sechs Ir-(μ-I)-Abstände in dem von Nolte isolierten Kation $[Ir_2I_5(PMePh_2)_4]^+$ betragen alle zwischen 2.68 und 2.76 Å und genau dazwischen liegen die Abstände in **4**.[89] Tabelle 3 gibt abschließend eine Übersicht über die Spannbreite von Abständen in Iridiumkomplexen mit Iodidliganden.

Tabelle 3 Auswahl einiger Iridiumiodid-Komplexe mit Phosphanliganden, angeordnet nach fallenden Ir-I-Abständen [Å]. Abgekürzte Ligandnamen sind im Anhang im Abkürzungsverzeichnis aufgelistet (Abschnitt 5.3.1).

Verbindung	Typ	d(Ir-I(terminal))	Lit.
$IrI_2Me\{HN(SiMe_2CH_2PPh_2)_2\}$	d^6-ML_6	2.822 (*trans* zu Me), 2.666	[74]
$[IrHI(3\text{-}I\text{-}cod)(PP)]BF_4$, $[IrI(\eta^3\text{-}\eta^2\text{-}C_8H_{11})(PP)]BF_4$	d^6-ML_6	2.8067(6), 2.7655(11)	[39]
$IrI(CO)_2(PPh_3)_2$	d^8-ML_5	2.8052(4)	[75]
$[IrH_2(IMe)_2(PPh_3)_2]SbF_6$	d^6-ML_6	2.781(1), 2.744(1)	[76]
$IrI(\eta^3\text{-}C_3H_5)\{N(SiMe_2CH_2PPh_2)_2\}$	d^6-ML_6	2.771(1)	[74]

{1-{$PMe_2(CH_2CMe_2)$}-3-(*t*-Bu)C_5H_3}IrI_2	d^6-ML_6	2.706, 2.700	[11]
{1-{$PMe_2(CH_2CMe_2)$}-3-(*t*-Bu)C_5H_3}IrI(Me)	d^6-ML_6	2.692	[11]
$[Ir_2I_5(PMePh_2)_4]I_3$	d^6-ML_6	2.69(1), 2.67(1)	[89]
[IrI(CO)(PP)]I	d^8-ML_4	2.657(3)	[90]
[IrI{C(Me)SMe}$Cp(PPh_3)$]I	d^6-ML_6	2.651(2)	[40]
$[Ir_2I_2(PbI)(CO)_2(\mu\text{-}PP)_2]PF_6$	d^8-ML_5	2.646(2), 2.645(2)	[91]

2.4 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte das Verhalten von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-CH_2Ph) (**3**) als potenziell bindungsaktivierendes System gegenüber verschiedenartigen Kohlenwasserstoffen untersucht werden. Die resultierenden Aktivierungsprodukte sollten dabei in eindeutiger Weise identifiziert und charakterisiert werden. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die folgenden Substanzklassen gelegt:

- C-H-acide Cyclen
- Alicyclische Olefine (Cycloalkene)
- Lineare 1-Alkene
- Gespannte Carbocyclen

Die C-C-Aktivierung von Cyclopropan durch den Benzylkomplex **3** sollte genauer untersucht werden. Im Wesentlichen kommen dafür zwei Mechanismen in Frage. Für Intermediate, die bei einem Reaktionsverlauf über eine einleitende C-H-Aktivierung mit anschließender Umlagerung oder bei der alternativen direkten C-C-Aktivierung postuliert werden, sollten experimentelle Belege gesammelt werden, um so zwischen den Mechanismen zu unterscheiden.

3 Allgemeiner Teil

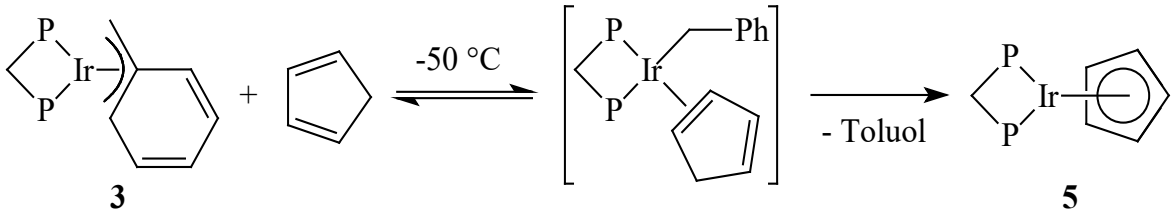
3.1 Intermolekulare C-H-Aktivierung an Kohlenwasserstoffen

3.1.1 C-H-acide Cyclen

In diesem Abschnitt wird das Verhalten von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-CH_2Ph) (**3**) gegenüber Carbocyclen untersucht, die über eine gewisse C-H-Acidität verfügen. Als elektronenreicher Komplex verhält sich **3** wie eine Base, deswegen ist die Abstraktion der acidesten Protonen im organischen Substrat zu erwarten. In den bisher untersuchten Aktivierungen von reinen Kohlenwasserstoffen durch **3** schließt sich an die oxidative Addition des Substrats sofort eine reduktive Eliminierung von Toluol an, so dass man als Endprodukt wiederum einen Iridium(I)-Komplex mit 16 Valenzelektronen erhält.[5]

3.1.1.1 Cyclopentadien

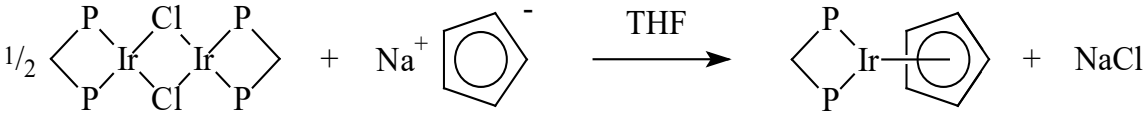
Durch Umsetzung von **3** mit reinem Cyclopentadien (pK_a = 16,[48] ΔH(Cp-H) = 339.7 kJ mol^{-1})[49] bei -50 bis -15 °C erhält man nach Entfernen flüchtiger Bestandteile einen orangegelben Rückstand, der mittels NMR-Spektroskopie untersucht wird. Letztlich ist die Bildung eines Cyclopentadienyl-Komplexes zu erwarten.



3 **5**

Im ^{1}H-NMR-Rohspektrum bei 25 °C sind unter anderem aromatische Signale mit der für einen monosubstituierten Phenylring charakteristischen Feinstruktur erkennbar. Für das Auftreten einer unsymmetrisch substituierten Zwischenstufe gibt es auch Anhaltspunkte im zugehörigen ^{31}P-NMR-Rohspektrum, welches neben einem Singulett bei δ = 2.5 zwei Dubletts mit gleichen Linienabständen bei δ = 31.5 und 45.5 aufweist. Die Annahme eines Intermediats mit π-koordiniertem Substrat erscheint auch plausibel vor dem Hintergrund der Arbeiten von O. Steck, der durch Ligandaddition an **3** Komplexe des Typs (κ^2-dtbpm)Ir(CH_2Ph)L isolieren konnte für L = CO, PMe_3 und PPh_3.[5] H. Urtel fand bei der Umsetzung von (κ^2-dtbpm)Rh(η^3-$SiPh_3$) mit Ethen und Propen NMR-spektroskopische Anhaltspunkte für entsprechende π-Komplexe. Bei -65 °C erhielt er Signale, die er aufgrund chemischer Verschiebungen und Kopplungsverhalten Intermediaten des Typs (κ^2-dtbpm)Rh($SiPh_3$)(η^2-C_2H_3R) (R = H, Me) zuordnet.[50]

Obwohl Komplexe von Übergangsmetallen mit Cyclopentadien in der Literatur weit verbreitet sind (vgl. Tabelle 6), ist mit dtbpm (**1**) als Coligand bisher nur ein Beispiel von H.-H. Niemeyer bekannt. Nach Umsetzung des zu **2** analogen Rhodiumdimers mit Natriumcyclopentadienid in THF bei 50 °C hat er organgebraune Kristalle erhalten. Elementaranalyse und spektroskopische Charakterisierung belegen die Konstitution (κ^2-dtbpm)Rh(η^5-C_5H_5).[51] In gleicher Art und Weise lässt sich auch (η^5-Cyclopentadienyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κP)methan]iridium(I), (κ^2-dtbpm)Ir(η^5-C_5H_5) (**5**) aus **2** unter Rückflussbedingungen in THF herstellen.



2 **5**

5 fällt nach Kristallisation aus Toluol in Form analysenreiner gelber Nadeln an. Im IR-Spektrum weisen drei Absorptionen bei 3095, 3009 und 2989 cm^{-1} auf den aromatischen Charakter des koordinierten Cp-Rings hin.[52, 53, 55] Das Massenspektrum zeigt den Molekül-Ionenpeak bei m/z = 462.2. Das gefundene Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks stimmt mit den berechneten überein. Des Weiteren ist die sukzessive Abspaltung aller *t*-Butylgruppen des Chelatliganden **1** zu beobachten. Die NMR-Spektren sprechen für eine η^5-Koordination des Cp-Liganden in Lösung. Für die Ringprotonen wird nur ein Singulett im Resonanzbereich olefinischer Protonen bei δ = 5.01 gefunden. Crabtree findet bei nahezu gleicher chemischer Verschiebung, nämlich bei δ = 5.15, das entsprechende Signal für sein Kation $[CpIrH(PPh_3)_2]^+$.[20] Demzufolge besitzt **5** infolge Rotation des Cp-Liganden im Zeitmittel C_{2v}-Symmetrie, die geminalen *t*-Butylgruppen des Chelatliganden **1** werden chemisch äquivalent und damit isochron. In grober Näherung präsentiert sich das Protonensignal für alle *t*-Butylgruppen in Form eines Dubletts. Wegen der magnetischen Inäquivalenz der beiden Phosphorzentren ist jedoch ein Multiplett für ein Spinsystem höherer Ordnung zu erwarten (AA´XX´ bzw. $[AX]_2$ in der Schreibweise nach Haigh).

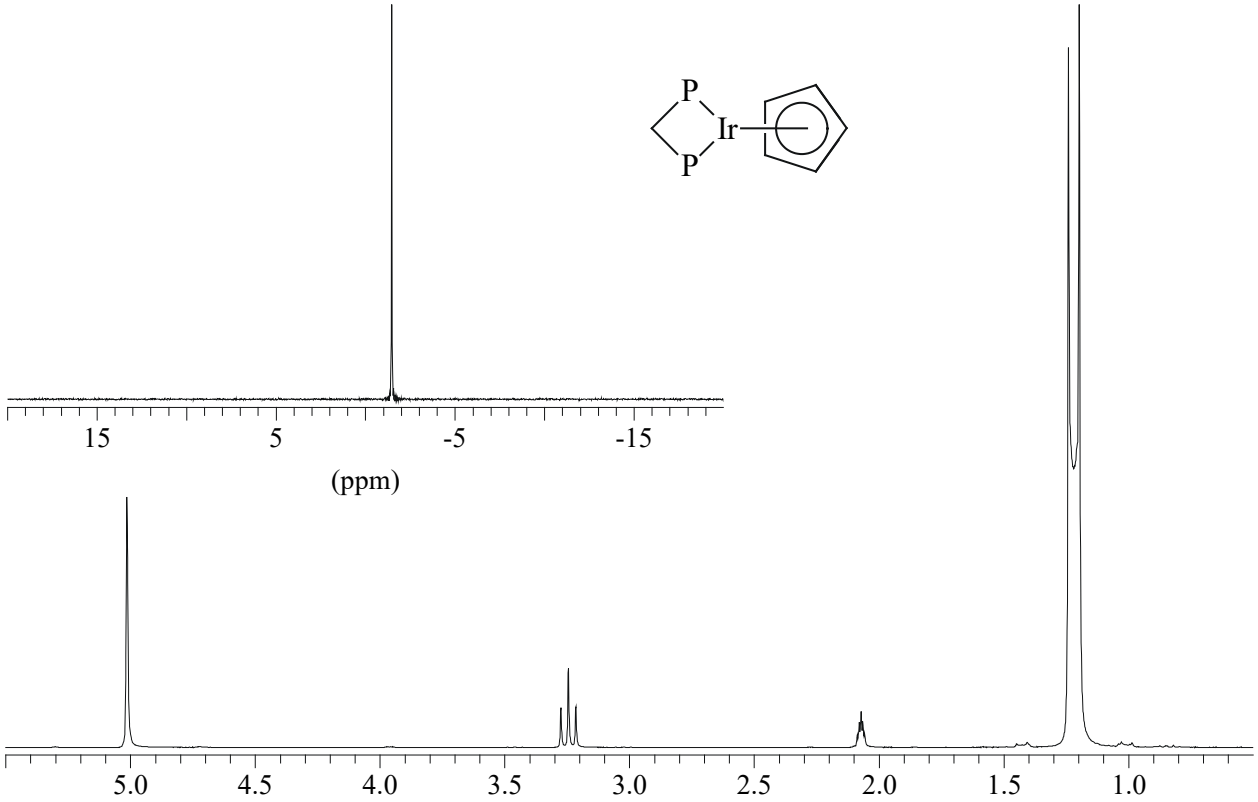


Abb. 3 ^{1}H- (unten) und ^{31}P-NMR-Spektrum (oben) von **5** in [D_8]Toluol.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt vier Signalgruppen. Resonanzen bei δ = 31.5, 36.0 und 42.7 können hinsichtlich chemischer Verschiebung und Kopplung den drei chemisch inäquivalenten Kohlenstofftypen des Chelatliganden **1** zugeordnet werden. Das Triplett bei δ = 75.5 wird von den durch schnelle Rotation äquivalenten Ringkohlenstoffkernen erzeugt. Die Multiplizität ist erklärbar als A_5-Teil eines A_5X_2-Spinsystems mit X = P.

^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen zwischen +10 und -90 °C zeigen außer einer zunehmenden Signalverbreiterung bis zum völligen Zusammenbruch der Feinstruktur aller Resonanzen bei -80 °C keine wesentlichen Veränderungen gegenüber der Aufnahme bei 25 °C. Die Rotation des Cp-Liganden lässt sich im untersuchten Temperaturbereich also nicht ausfrieren. Bei stereorigider Koordination des Rings mit C_S-Symmetrie wären die aromatischen Protonen durch ein AB_2C_2-Spinsystem zu beschreiben. Die Folge wäre eine erhöhte Signalzahl nicht nur für die Ringprotonen, sondern auch für die aufgrund ihrer Diastereotopie chemisch nicht mehr äquivalenten geminalen *t*-Butylgruppen an **1**.[51]

Insgesamt kann aufgrund der vorliegenden spektroskopischen Daten weder eine η^3- noch eine η^5-Koordination des Cp-Liganden ausgeschlossen werden. Für η^5-Liganden ist die Rotationsbarriere im Allgemeinen sehr gering (Ferrocen 4 kJ mol^{-1}) und damit praktisch nicht auszufrieren. [56, 57] Für eine η^3,η^3-Isomerisierung im Sinne einer haptotropen Umlagerung darf ebenfalls eine

geringe Barriere angenommen werden.[58] Folglich besitzen im Bereich des schnellen Austauschs beide Alternativen magnetisch äquivalente Protonen.

Durch Vergleich der NMR-Spektren nach der Aktivierung von Cyclopentadien durch **3** *(vide supra)* und der Spektren von unabhängig synthetisiertem **5** lässt sich **5** eindeutig als Endprodukt der Aktivierung identifizieren. Im ^{1}H-NMR-Experiment stimmen chemische Verschiebung und Kopplungsverhalten der Signale der Ringprotonen und der Methylenbrücke von **1** im gleichen Lösungsmittel exakt überein. Die chemische Verschiebung des Singuletts in den ^{31}P-NMR-Spektren ist im Rahmen der Reproduzierbarkeit die gleiche.

3.1.1.2 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(η^5-C_5H_5) (5) im Kristall

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **5** in Toluol auf -80 °C gewinnen. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **5**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

Ir-P1	2.2145(6)	P1-C11	1.928(3)
Ir-C1	2.318(15)	P1-C15	1.907(3)
Ir-C2	2.31(2)	C1-C2	1.40(2)
Ir-C3	2.203(12)	C2-C3	1.40(2)
Ir-C4	2.26(2)	C3-C4	1.41(2)
Ir-C5	2.31(2)	C4-C5	1.35(3)
P1-C10	1.861(2)	C5-C1	1.41(2)

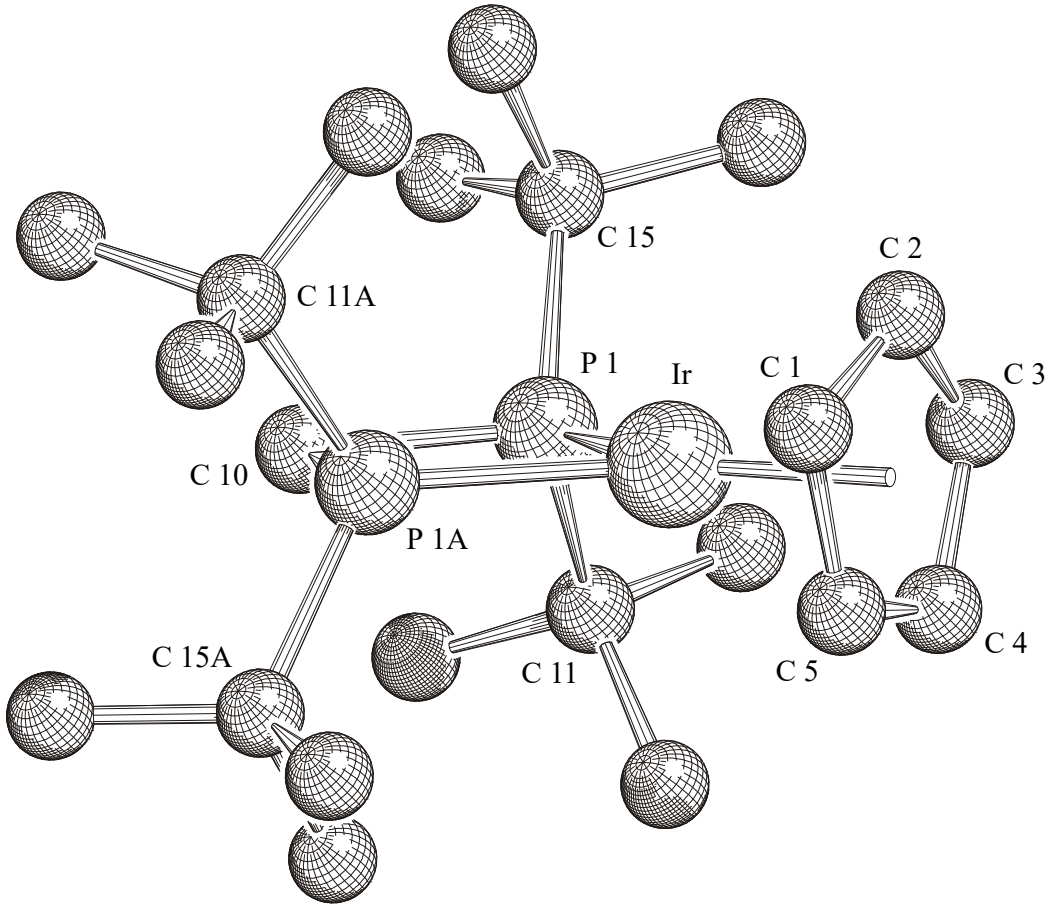


Abb. 4 Molekülstruktur von **5** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht halber wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Der Cyclopentadienylring ist in guter Näherung planar. Das Zentrum des Rings und die Phosphoratome sind in Form eines gleichschenkligen Dreiecks um das zentrale Iridiumatom und mit diesem coplanar angeordnet. Der mittlere C-C-Abstand im Cycopentadienylring beträgt 1.394 Å und ist damit nur unwesentlich kleiner als der Durchschnitt von 1.419 Å, der aus 23 Strukturen ermittelt worden ist, die diesen Ring tragen.[59, 60] Da die Standardabweichungen der C-C-Ringbindungen relativ groß sind, lässt sich an diesen Abständen keine Abweichung von der fünfzähligen Symmetrie festmachen.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **5**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-Ir-P1A	73.83(3)	C1-C2-C3	109.1(18)
P1-C10-P1A	91.23(15)	C2-C3-C4	106.6(12)
C10-P1-Ir	97.47(8)	C2-C1-C5	105.5(13)
P1-Ir-C1	166.8(7)	C3-C4-C5	108.4(9)
C1-Ir-C3	60.5(4)	C4-C5-C1	110.1(15)

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 360.00° auf und ist schon aufgrund der Symmetrierestriktionen streng planar. Der Chelatring er-

zwingt den Winkel P1-Ir-P1A von 73.83° am Metallzentrum, gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 91.2° extrem verengt. **5** hat von den in dieser Arbeit diskutierten Iridiumkomplexen den kleinsten P-C-P-Winkel am Methylenkohlenstoffatom.

Nachfolgend soll untersucht werden, in welcher Art und Weise der Cyclopentadienylring in **5** gebunden ist. Legt man eine lokalisierten Allyl-En-Formalismus zugrunde, dann könnten die Abstände des Metalls zum gebundenen Allylteil des Fünfrings verkürzt sein.[61] Sind die Unterschiede in den Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen bei **5** also groß genug, um eine η^3-Koordination annehmen zu dürfen? In der Literatur finden sich zahlreiche Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden:

Tabelle 6 Ringabstände [Å] in Iridiumkomplexen mit η^5-Cyclopentadienyl-Systemen (Cp, Cp*), geordnet nach fallenden Bindungsabständen. Z = Zentrum des Fünfrings mit Z($\bar{x}_i$ / $\bar{y}_i$ / $\bar{z}_i$). Abgekürzte Ligandnamen sind im Anhang im Abkürzungsverzeichnis aufgelistet (Abschnitt 5.3.1).

Verbindung	Typ	d(Ir-C)					d(Ir-Z)	Lit.
$Ir_2Cp^*_2(C_5H_6N)$	„d^6-ML_5“	2.38	2.31	2.31	2.20	2.19		[46]
		[2.26]	[2.23]	[2.22]	[2.21]	[2.20]		
	d^8-ML_5	2.27	2.253	2.169	2.168	2.15		
$[IrCpMe(PH_3)(C_2H_4)]^+$	d^6-ML_6	auf B3LYP-Niveau optimierte Geometrie					1.979	[62]
$[Ir_2Cp^*_2(p\text{-}C_6H_4OMe)\text{-}(CO)_2]BF_4$	„d^8-ML_5“	2.335	2.331	2.242	2.197	2.192	1.902	[43]
	d^6-ML_6	2.293	2.272	2.251	2.237	2.207	1.898	
$[Ir_2Cp^*_2Cl(CO)_3]BF_4$	„d^8-ML_5“	2.323	2.257	2.241	2.239	2.235	1.904,	[43]
	d^6-ML_6	2.301	2.262	2.221	2.206	2.198	1.879	
$\{IrCp^*(CO)\}_2$	„d^8-ML_5“	2.322	2.278	2.270	2.196	2.190	1.901	[45]
5	d^8-ML_5	2.318	2.31	2.31	2.26	2.203	1.948	
$IrCp(CO)PPh_3$	d^8-ML_5	2.303	2.283	2.273	2.271	2.229	1.941	[60]
$IrCp^*(Cy)H(PMe_3)$	d^6-ML_6	2.302	2.301	2.269	2.239	2.237	1.915	[63]
		[2.302]	[2.299]	[2.264]	[2.248]	[2.239]	[1.920]	
$[IrCpMe(PH_3)]^+$	d^6-ML_6	auf B3LYP-Niveau optimierte Geometrie					1.920	[62]
$IrCp^*H_2(PMe_3)(AlPh_3)$	„d^6-ML_6“	2.296	2.285	2.279	2.256	2.241	1.9122	[64]
$Cp^*IrH(C_2H_3)(PMe_3)$	d^6-ML_6						1.899	[65]
$[Ir_2Cp^*_2H_3(PMe_3)]PF_6$	d^6-ML_6						1.896,	[66]
							1.891	
$IrCp^*H_3SnPh_3$	d^6-ML_6						1.890	[67]
$[IrCp^*I(L)(PPh_3)]I$	d^6-ML_6	2.27	2.24	2.24	2.21	2.19	1.89	[40]
$Ir_2Cp^*_2H_3BH_4$	d^6-ML_6						1.869	[67]
$IrCp^*(\eta^3\text{-}C_4H_7)Ph$	d^6-ML_6	2.268	2.253	2.237	2.185	2.172	1.865	[69]
$IrCp(\eta^2\text{-}C_6H_8)_2$	d^8-ML_5	2.264	2.248	2.239	2.239	2.227		[70]
$Ir_2Cp^*_2(SC_5H_8)$	d^6-ML_6	2.264	2.37	2.186	2.166	2.152		[46]
	„d^8-ML_5“	2.241	2.234	2.218	2.208	2.171		
$IrCp^*(\eta^4\text{-}C_{10}H_{10}S)$	d^8-ML_5	2.26	2.23	2.20	2.19	2.18		[71]
$IrCp^*(\eta^4\text{-}C_{12}H_{10}S)$	d^8-ML_5	2.26	2.22	2.22	2.20	2.18		[71]
$IrCp^*(\kappa^2\text{-}C_6H_4PPh_2)L$	d^6-ML_6	2.256	2.252	2.243	2.241	2.229	1.892	[72]
$Ir_2Cp^*_2(C_9H_8)$	d^6-ML_6	2.251	2.245	2.216	2.196	2.175	1.864	[17]
	d^8-ML_5	2.209	2.189	2.187	2.186	2.165	1.824	
$Cp_2IrRh(\mu\text{-}C_6H_6)$	„d^6-ML_6“	2.237	2.237	2.237	2.227	2.212	1.889	[73]

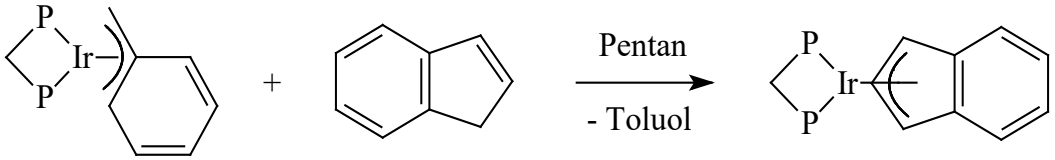
$[IrCp^*(\eta^4\text{-L})]BF_4$	$d^8\text{-}ML_5$	2.21	2.19	2.19	2.18	2.15		[77]
$[IrCp^*Me(PMe_3)L]BAr_f$	$d^6\text{-}ML_6$						1.857	[1]
$Cp_2IrCo(\mu\text{-}C_6H_6)$	„$d^6\text{-}ML_6$“	2.205	2.201	2.191	2.190	2.170	1.835	[73]

Die Differenzen der Ir-C-Bindungslängen betragen bei den Beispielen in Tabelle 6 bis zu 0.190 Å innerhalb eines Komplexes, bei **5** beträgt die Differenz zwischen größtem und kleinstem Abstand zu den Ringkohlenstoffatomen 0.115 Å. Da sich alle Ringkohlenstoffatome eindeutig in bindendem Abstand befinden und auch spektroskopisch keine Anhaltspunkte für einen η^3-Modus auszumachen sind, muss bei **5** von einer η^5-Koordination ausgegangen werden. Crabtree geht sogar noch weiter und weist darauf hin, dass eine Zuordnung von η^3-Charakter nur dann angebracht ist, wenn der Cp-Ring wie ein Briefumschlag gefaltet ist.[78]

Vom Typ $Ir(\eta^5\text{-}C_5H_5)L_2$ mit L = Phosphanligand sind in der Literatur nur wenige Komplexe bekannt. Buchanan konnte einen solchen Komplex mit L = PMe_3 photochemisch synthetisieren und spektroskopisch charakterisieren.[17, 79] Bennett war in der Lage, einen Komplex dieses Typs mit L^1 = PPh_3 und L^2 = CO zu kristallisieren und diffraktometrisch zu vermessen. Der Komplex $IrCp(CO)PPh_3$ ist völlig analog gebaut wie **5**. Er hat mit 2.237 Å ebenfalls eine auffallend kurze Ir-P-Bindung und praktisch den gleichen Abstand des Metalls zum Zentrum des Fünfrings (Tabelle 6).

3.1.1.3 Inden

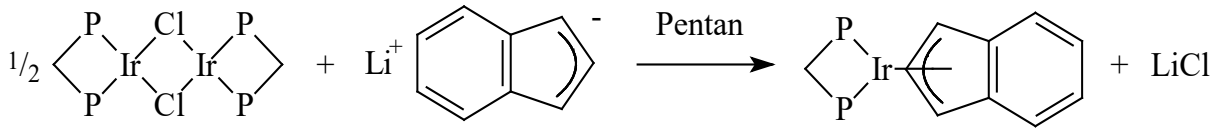
Eine Lösung von **3** in Pentan wird mit einem Überschuss von Inden (pK_a = 20,[80] $\Delta H(C_7H_{10}\text{-H})$ = 351.5 kJ mol^{-1})[49] versetzt. Nach einiger Zeit beginnt ein Niederschlag auszufallen, welcher vermutlich aus polymerisiertem Inden besteht.[81] Aus der überstehenden hellroten Lösung kann ein feinkristalliner Feststoff isoliert werden, der NMR-spektrokopisch untersucht wird. Durch Angriff an der aktiven Methylengruppe des Indens in 1-Position ist die Bildung des Indenylkomplexes (η^5-Indenyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I), (κ^2-dtbpm)Ir(η^5-C_9H_7) (**6**) zu erwarten.



3 **6**

Die unabhängige Synthese des erwarteten Aktivierungsprodukts **6** gelingt durch Metathese-Reaktion des Chlorodimers **2** mit Lithiumindenid in Suspension unter Rückflussbedingungen in Pentan. **6** fällt nach Kristallisation aus Toluol in guten Ausbeuten in Form kanariengelber Nadeln

an. Um **6** zweifelsfrei als Aktivierungsprodukt zu identifizieren, wurde die obenstehende Reaktion in [D_8]THF wiederholt und das Ergebnis ^{1}H- und ^{31}P-NMR-spektroskopisch protokolliert. Nach Zugabe einer authentischen Probe von unabhängig synthetisiertem **6** wurden deckungsgleiche Spektren ohne neue Signale gemessen und damit die Identität von **6** als einzigem Produkt dieser quantitativen C-H-Aktivierung bewiesen.



2 **6**

Im IR-Spektrum absorbiert **6** bei Wellenzahlen um 3057 cm^{-1} und offenbart damit den ungesättigten Charakter des Indenylliganden.[52, 53] Das Massenspektrum zeigt den Molekül-Ionenpeak bei m/z = 612.4, das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten überein. Des Weiteren ist die sukzessive Abspaltung aller *t*-Butylgruppen des Chelatliganden **1** zu beobachten und bei m/z = 115.1 der Ionenpeak des Indenylium-Ions. Bei der ^{31}P-NMR-Untersuchung von **6** findet man nur ein scharfes Signal, welches die magnetische Äquivalenz beider Phosphorkerne bei Raumtemperatur belegt.

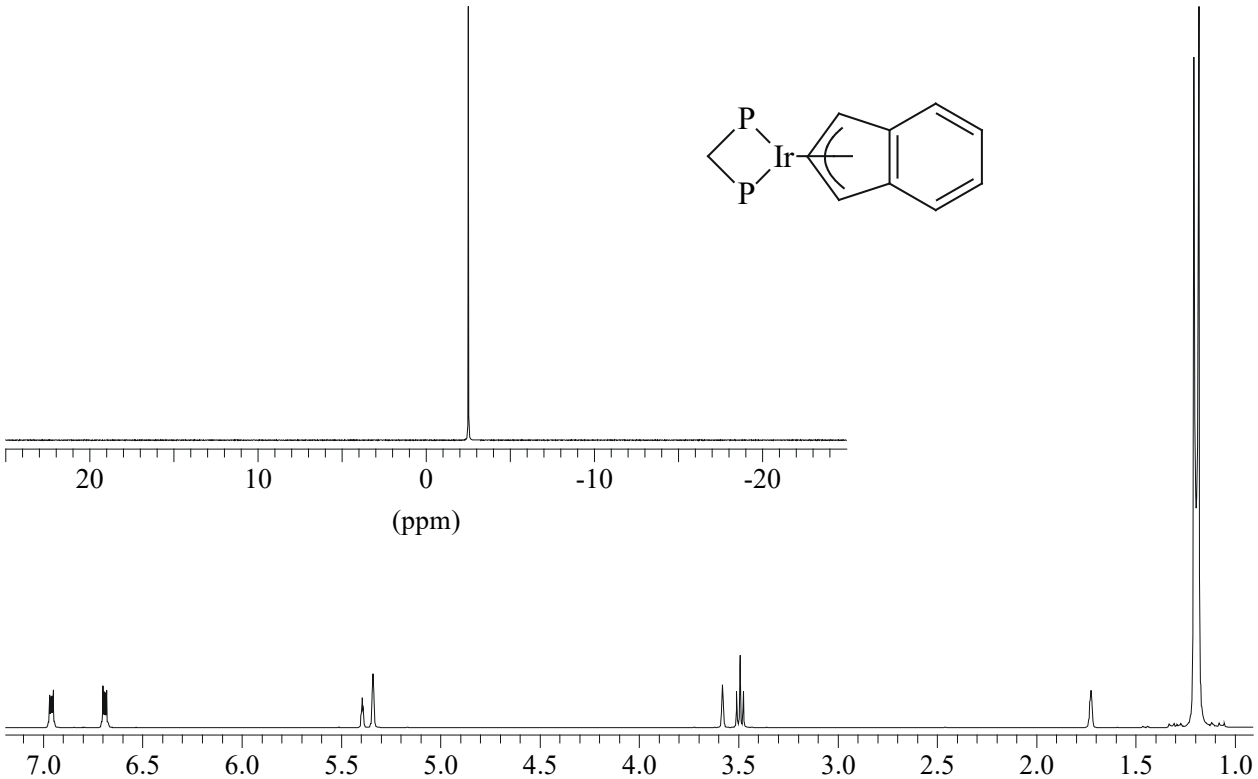


Abb. 5 Oben ^{31}P- und unten ^{1}H-NMR-Spektrum von **6** in [D_8]THF.

Noch aufschlussreicher ist das Protonenspektrum von **6**: Die *t*-Butylgruppen des koordinierten Chelatliganden (**1**) sind gemeinsam durch nur ein Dublett vertreten, das heißt ihre Protonen müssen im Zeitmittel alle äquivalent sein. Homotope Halbräume bezüglich des Chelatrings lassen sich mit dem Indenylliganden aber nur dann verwirklichen, wenn dieser bei Raumtemperatur schnell rotiert, demnach liegt bei **6** im Zeitmittel C_{2v}-Symmetrie vor. Übereinstimmend mit diesem Befund wird für die Methylenbrücke von **1** nur ein Triplett gefunden, welches durch Kopplung mit den beiden Phosphorkernen zustande kommt. Sowohl chemische Verschiebung als auch Kopplungsverhalten der Indenylprotonen sind vergleichbar mit dem der Komplexe Ir(η^5-C_9H_7)(η^2-coe)$_2$, Ir(η^5-C_9H_7)(CO)$_2$ und Ir(η^5-C_9H_7)(PEt_3)$_2$, bei denen die Werte als charakteristisch für den η^5-Koordinationsmodus beschrieben werden.[82]

Die ^{13}C-NMR-Spektroskopie bietet in der chemischen Verschiebung δ = 112.4 der Kerne C8 und C9, die den anellierten Fünfring tragen, eine noch bessere Sonde für die Frage der Haptizität.[84] Die Zuordnung im Kohlenstoffspektrum wird gestützt durch ein DEPT 135-Experiment, in dem das Signal für die quartären C-Atome 8 und 9 erwartungsgemäß fehlt.[85] Die starke Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta \approx -32$ im Vergleich zum freien Inden belegt eindeutig eine direkte Wechselwirkung mit dem Metall.[82] Es wurden sogar Korrelationen diesbezüglich aufgestellt: Je größer die Verzerrung der Moleküls in Richtung einer π-Allylstruktur, bei desto tieferem Feld erscheinen die Brückenkopfatome im ^{13}C-NMR-Spektrum.[61] Prinzipiell ist die Rotation des Indenylliganden um die Metall-Ring-Achse nichts Ungewöhnliches und wurde bei vielen anderen Metall-Komplexen beobachtet.[61]

3.1.1.4 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(η^5-C_9H_7) (6) im Kristall

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch Abkühlen einer Lösung von **6** in Hexan auf -80 °C gewinnen. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 mit zwei Molekülen pro Elementarzelle.

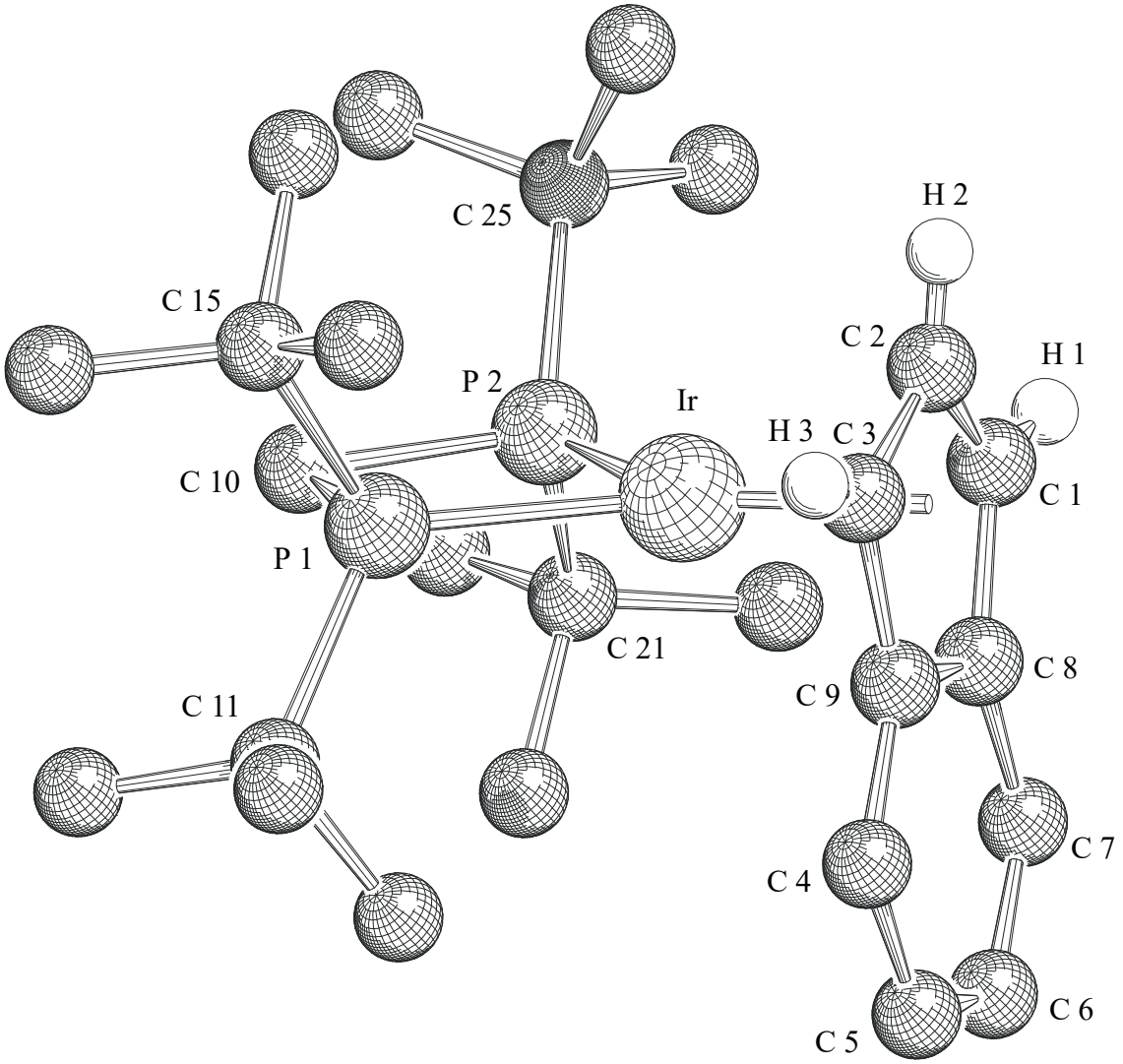


Abb. 6 Molekülstruktur von **6** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht halber sind nur die frei verfeinerten Wasserstoffatome H1, H2 und H3 dargestellt. Durch Verdrehung entlang der Achse C10-Ir neigt sich der Chelatring dem Betrachter mehr zu als der Indenylligand.

Tabelle 7 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **6**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

Ir-P1	2.2378(11)	C1-C2	1.427(9)
Ir-P2	2.2240(11)	C1-C8	1.456(8)
Ir-C1	2.244(5)	C1-H1	0.91(6)
Ir-C2	2.229(5)	C2-C3	1.409(9)
Ir-C3	2.265(5)	C2-H2	0.84(5)
Ir-C8	2.429(4)	C3-C9	1.457(7)
Ir-C9	2.434(4)	C3-H3	0.91(5)
P1-C10	1.867(4)	C4-C5	1.356(6)
P1-C11	1.913(5)	C4-C9	1.457(7)
P1-C15	1.913(4)	C5-C6	1.382(7)
P2-C10	1.874(4)	C6-C7	1.365(8)
P2-C21	1.916(4)	C7-C8	1.407(7)
P2-C25	1.925(4)	C8-C9	1.438(6)

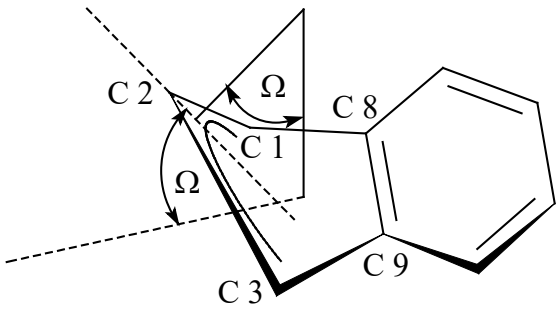
Alle literaturbekannten η^5-Indenylkomplexe weisen eine Allyl-En-Verzerrung auf wie sie auch bei einigen nicht rotationssymmetrischen Cp-Komplexen auftritt. Diese Verzerrung ist wegen der Zugehörigkeit der En-Bindung zum aromatischen Sechsring stärker ausgeprägt als bei den Cp-Komplexen.[61, 78] Der anellierte Benzolring unterstützt eine η^5,η^3-Isomerisierung und erleichtert so die Addition weiterer Liganden oder beschleunigt Substitutionsreaktionen. Basolo hat dafür den Begriff „Indenylligand-Effekt“ geprägt.[87, 88]

Die senkrechte Projektion des Iridiumatoms auf die beste Ebene durch die Kohlenstoffatome des Fünfrings ist von dessen Mitte 0.23 Å entfernt. Dabei sind die Koordinationsabstände des Metalls zu C1, C2 und C3 mit durchschnittlich 2.31(9) Å deutlich kürzer als die zu C8 und C9 mit 2.432(3) Å im Mittel. Ebenso sind beide C-C-Abstände innerhalb der Allyleinheit mit durchschnittlich 1.418 Å merklich kürzer als die Abstände zu den Brückenköpfen des Indenylliganden mit 1.457 Å. Alle Bindungsabstände und -winkel innerhalb des Liganden bewegen sich jedoch im für Iridiumkomplexe dieses Typs normalen Rahmen.[78, 82, 83]

Tabelle 8 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **6**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-C10-P2	92.3(2)	C2-C3-H3	132(4)
P1-Ir-P2	74.43(4)	C3-C9-C4	133.9(5)
C10-P1-Ir	96.48(12)	C3-C9-C8	107.1(5)
C10-P2-Ir	96.76(13)	C4-C5-C6	121.1(5)
C1-Ir-P1	175.6(2)	C4-C9-C8	119.0(4)
C1-Ir-P2	109.2(2)	C5-C6-C7	121.0(5)
C2-Ir-P1	138.6(2)	C5-C7-C9	120.3(5)
C2-Ir-P2	129.7(2)	C6-C7-C8	120.1(5)
C3-Ir-P1	114.2(2)	C7-C8-C9	118.4(5)
C3-Ir-P2	165.9(2)	C8-C1-H1	125(4)
C1-C2-C3	109.3(5)	C9-C3-H3	119(4)
C1-C8-C7	133.7(5)	C11-P1-Ir	119.82(14)
C1-C8-C9	107.9(5)	C15-P1-Ir	118.3(2)
C2-C1-C8	107.1(5)	C21-P2-Ir	119.92(14)
C2-C1-H2	127(4)	C25-P2-Ir	119.03(14)
C2-C3-C9	108.1(5)		

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 359.97° auf und ist im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Der Chelatring erzwingt den Winkel P1-Ir-P2 von 74.43° am Metallzentrum, gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 92.3° stark verengt.

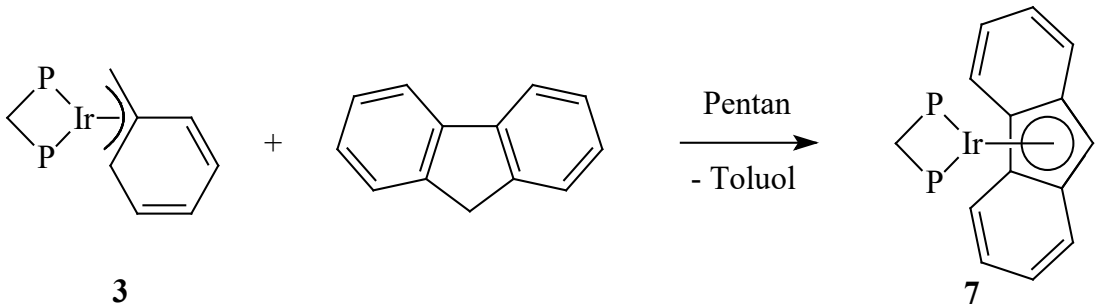


Der Indenylligand weist einen Knick von Ω = 7° entlang der Achse C1-C3 auf. Diese Art der Abwinkelung wird auch in anderen Indenylkomplexen beobachtet und bewegt sich bei anderen Metallkomplexen normalerweise zwischen 3 und 10°.[78] Im Falle reiner η^3-Koordination werden deutlich größere Winkel Ω beobachtet.[61, 82] Die Abwinkelung manifestiert sich auch in den Winkelsummen um C1 und C3 von je 359.1°, die die Abweichung aus der Planarität und die einsetzende Pyramidalisierung dieser Ringzentren belegen. Der durch die Atome C1, C2 und C3 definierte Allylteil des Liganden bildet mit der Ebene des Chelatrings einen Winkel von 87.2°, der entsprechende Winkel des Rests des Liganden mit dem Chelatring beträgt 94.2°. Der gesamte Indenylligand ist, je nach den definierenden Atomen, um 6–12° (∅ 8°) aus der idealen C_S-symmetrischen Mittelposition herausgedreht (vgl. Abb. 6).

Die Struktur von **6** zeigt also einen Übergang von einem rotationssymmetrischen Komplex des Typs d^8-ML_5 zu einem π-Allyl-artig koordinierten Komplex des Typus d^8-ML_4. Sowohl NMR-spektroskopische als auch strukturchemische Befunde – die fraglichen Brückenkopfatome befinden sich noch innerhalb einer als bindend anzusehenden Entfernung vom Iridium [78] – signalisieren eine η^5-Koordination.

3.1.1.5 Fluoren

Durch Umsetzung einer Lösung von **3** in Pentan mit einem Überschuss von Fluoren (pK_a = 23,[80] $\Delta H(C_{13}H_9\text{-}H)$ = 334.7 kJ mol^{-1})[49] erhält man in wenigen Stunden ein orangerotes kristallines Produkt, das in gängigen Lösungsmitteln nur schlecht bis mäßig löslich ist. Trotzdem gelingt eine weitreichende spektroskopische Charakterisierung.



3 **7**

Durch Angriff an der aktiven Methylengruppe des Fluorens in 9-Stellung (Abb. 8) ist unter Verlust von Toluol die Bildung des Fluorenylkomplexes (η^5-Fluorenyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**7**) zu erwarten. Stärker noch als der Indenylkomplex **6** absorbiert **7** im IR im Bereich ungesättigter C-H-Valenzschwingungen bei 3060 und 2989 cm^{-1}. Das Massenspektrum zeigt den Molekül-Ionenpeak bei m/z = 662.3, das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten überein. Weiterhin findet man Peaks für Fragmente, die durch sukzessive Abspaltung aller *t*-Butylgruppen des Chelatliganden **1** entstehen. Bei m/z = 165.1 ist das Fluorenyliumion durch den Basispeak des Massenspektrums vertreten. Die NMR-spektroskopische Untersuchung enthüllt ein fluktuierendes Verhalten in Lösung: Bei Raumtemperatur findet man für die Phosphorkerne nur ein stark verbreitertes Signal.

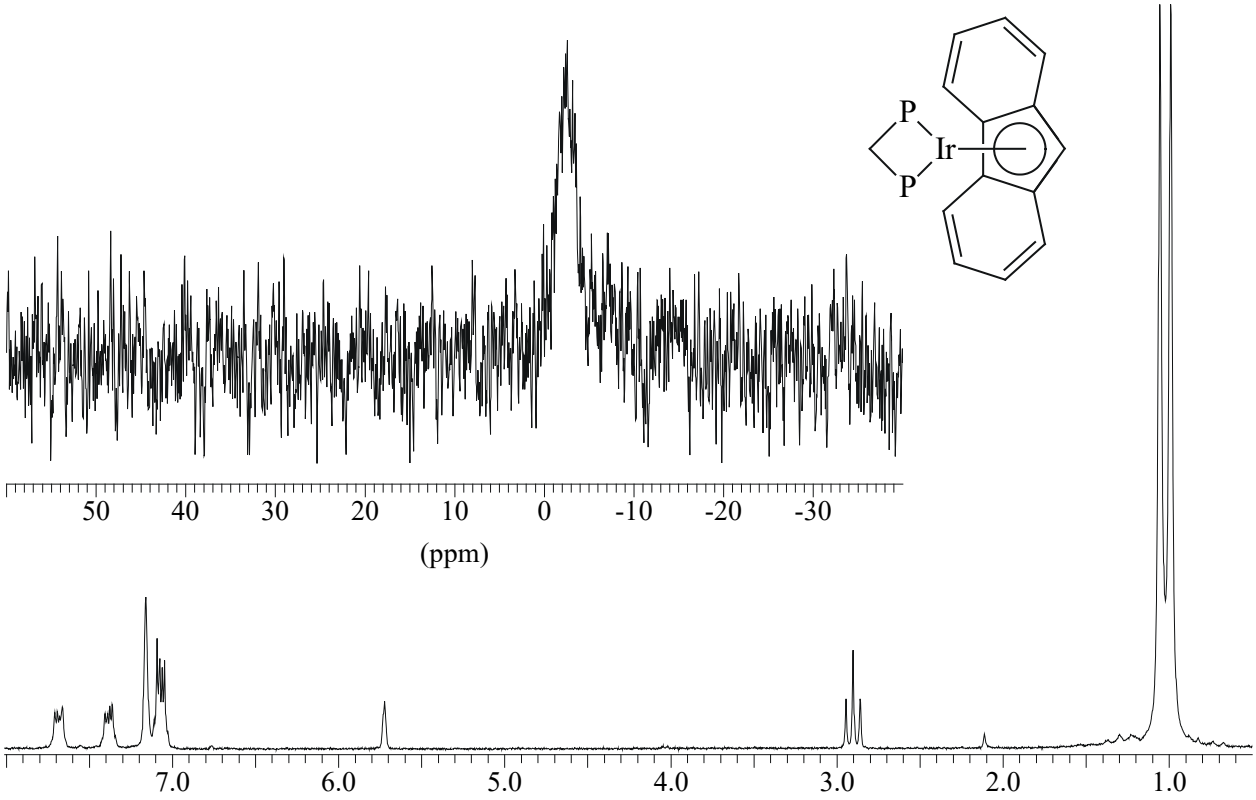


Abb. 7 ^{1}H- (unten) und ^{31}P-NMR-Spektren (oben) von **7** in [D_6]Benzol.

Das Protonenspektrum ähnelt dem des Indenylkomplexes **6**: Wiederum sind alle *t*-Butylgruppen des koordinierten Chelatliganden gemeinsam durch ein Dublett repräsentiert. Daraus lässt sich analog der Argumentation in Abschnitt 3.1.1.3 eine Rotation des Fluorenylliganden bei Raumtemperatur ableiten. Damit hat man ein Beleg für die η^5-Koordination des Fluorenylliganden in der Hand, denn von η^3-Komplexen des Typs (κ^2-dtbpm)M(η^3-C_3H_5) mit M = Rh, Ir ist bekannt, dass sie hohe Barrieren bezüglich der Rotation des π-Allylliganden gegenüber dem Metallfragment aufweisen.[5, 51] Für alle Protonen des Fluorenylliganden werden Signale im erwarteten In-

tensitätsverhältnis gefunden, sogar H-H-Kopplungen werden aufgelöst. H9 resoniert als Singulett im Bereich olefinischer Protonen bei δ = 5.72.

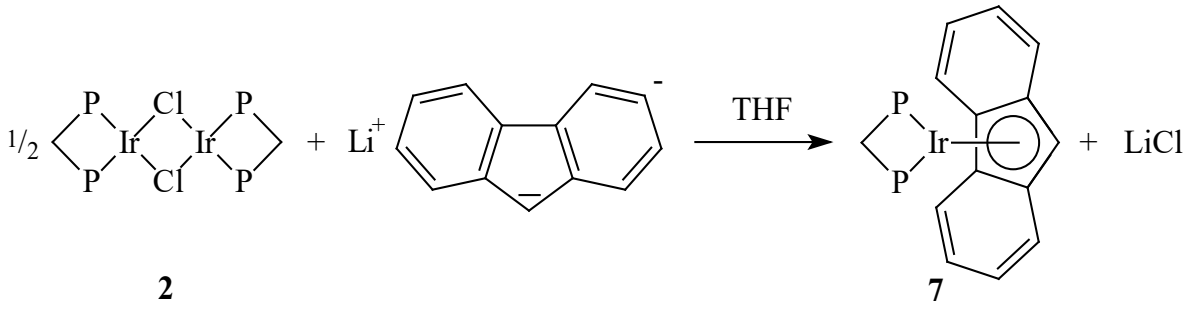
Abb. 8 Bezifferung der Positionen im Fluoren und dem konjugierten Anion.[81, 94]

Um den beobachteten Austausch der Phosphorkerne zu erklären, kommen folgende Prozesse in Frage:

- Die Rotation des Fluorenylliganden sollte langsamer vonstatten gehen als bei den Cyclopentadienyl- und Indenylkomplexen **5** und **6**, denn ein größerer Rotor dreht sich unter sonst gleichen Bedingungen langsamer als ein kleinerer.[86] Eine langsame Rotation kommt einer Aufhebung der Pseudo-C_{2V}-Symmetrie gleich. Sobald der Ligand sich aus der gezeichneten Idealposition herausdreht, werden die Phosphorkerne heterotop und anisochron. Liegt die mittlere Lebensdauer der Rotamere in der Größenordnung der NMR-Zeitskala, so kann eine Koaleszenz, d. h. ein Zusammenbrechen der zugehörigen Signale zu einem einzigen gemittelten Signal, beobachtet werden.[53]
- Auch beim Fluorenylliganden gibt es einen „Indenylligand-Effekt“, der in Abschnitt 3.1.1.3 bereits angesprochen wurde. Er ist beim Fluorenyl sogar um einen Faktor 10^3 stärker ausgeprägt und wird auf eine noch leichtere Änderung der Haptizität zu Gunsten einer Rearomatisierung der Sechsringe zurückgeführt.[88] In der Literatur werden neben η^5- auch η^3- und η^1-Fluorenylkomplexe formuliert. Eine η^3,η^5-Verschiebung unter Erhalt einer C_S-Molekülsymmetrie kann praktisch ausgeschlossen werden, da dann zwei Signalgruppen für die paarweise inäquivalenten geminalen *t*-Butylgruppen an **1** zu erwarten wären. Aber schnelle η^5,η^1- oder η^1,η^1-Umlagerungen würden in Frage kommen, da sie magnetisch inäquivalente Phosphorkerne an einem energetisch allerdings ungünstigen d^8-ML_3-Fragment zur Folge hätten.

Wiederum ist es die ^{13}C-NMR-Spektroskopie, mit deren Hilfe die letzte Alternative praktisch ausgeschlossen werden kann. Die Kerne C9, C10 und C13 korrelieren mit dem „Allylteil“ des Indenylkomplexes **6**, dementsprechend sind auch die chemischen Verschiebungen der beteiligten Kerne bei **6** und **7** ähnlich. Die Brückenköpfe C11 und C12 werden dem Signal bei δ = 109.9 zugeordnet. Sie korrelieren mit dem „En-Teil“ bei **6**, dementsprechend stellt man auch bei **7** eine Hochfeldverschiebung von Δδ = -33 gegenüber freiem Fluoren fest.[94] Sogar die Beträge der Hochfeldverschiebungen stimmen bei **6** und **7** praktisch überein (ΔΔδ ≈ 1). Solch eine drastische

Koordinationsverschiebung belegt eine direkte Wechselwirkung mit dem Metall und somit den η^5-Charakter des Fluorenylliganden.



2 **7**

Eine unabhängige Synthese von **7** wurde analog zu **5** und **6** entworfen, um die strukturchemische Verwandtschaft auch hieran festzumachen: Durch Umsetzung des Dimers **2** mit Lithiumfluorenid in THF unter Rückflussbedingungen erhält man nach extraktiver Aufarbeitung und Kristallisation orangerote Kristalle von **7**. Eine Elementaranalyse bestätigt die Reinheit und ist konsistent mit der vorgeschlagenen Summenformel.

3.1.1.6 Indan

Eine Lösung von **3** in Pentan mit einem Überschuss von Indan (vgl. pK_a(Toluol) = 41,[95] ΔH(PhCH$_2$-H) = 367.8 kJ mol^{-1})[96, 2] trübt sich nach zwei Tagen ein. Entfernt man flüchtige Bestandteile im Vakuum und untersucht den Rückstand, so kann man folgende NMR-Spektren messen:

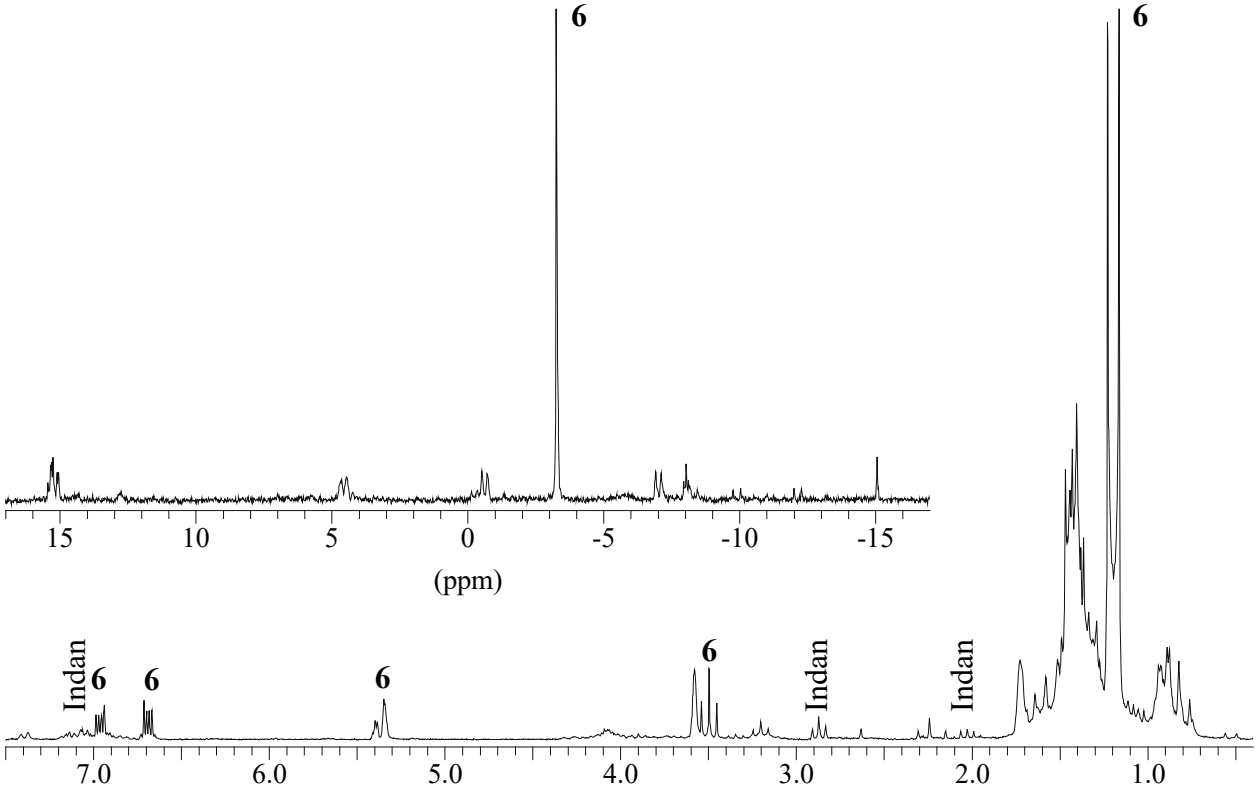
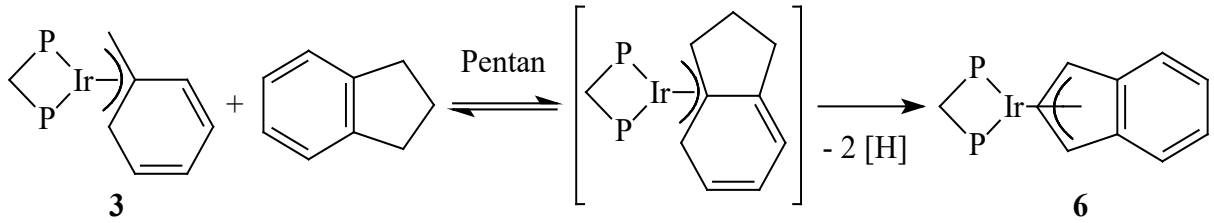


Abb. 9 Oben ^{31}P- und unten ^{1}H-NMR-Spektrum nach Aktivierung von Indan in [D$_8$]THF.

Neben erkennbaren Resten des hochsiedenden Indans (Siedepunkt 178 °C)[97] sticht im Protonenspektrum vor allem ein Dublett im Aliphatenbereich bei δ = 1.19 hervor. Zu diesem passt dem Integralverhältnis nach das Triplett bei δ = 3.50 für die Methylenbrücke des koordinierten Chelatliganden (**1**). Das ^{31}P-NMR-Spektrum wird von einem Singulett bei δ = -3.3 mit 41 % der Gesamtintensität dominiert. Sowohl chemische Verschiebungen als auch Kopplungsverhalten dieser Signale stimmen mit den beim Indenylkomplex **6** gemessenen Werten überein.

Um jeden Zweifel an dieser Zuordnung auszulöschen, wird der Versuch im abgeschmolzenen NMR-Rohr in [D_8]THF wiederholt. Nach einem Tag ist NMR-spektroskopisch kein **3** mehr nachzuweisen. Das NMR-Rohr wird aufgebrochen und die Identität von **6** als Hauptprodukt durch erneute Messung nach Zugabe einer authentischen Probe von **6** eindeutig bewiesen.

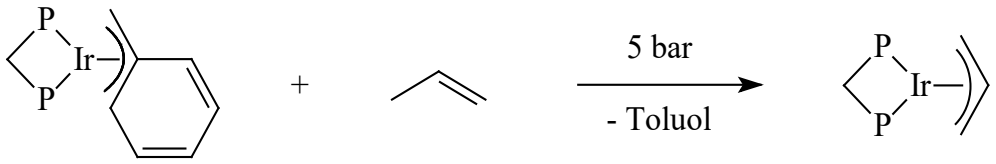


3 **6**

Um vom Indan zum Inden zu gelangen, ist eine Dehydrierung erforderlich. Freier Diwasserstoff, der im Protonenspektrum abhängig von Lösungsmittel und Temperatur als Singulett bei δ = 4.5–4.6 erscheint,[98, 99] wurde nie detektiert. Denkbar ist, dass der Wasserstoff von **3** oder von Zwischenprodukten im Sinne einer oxidativen Addition übernommen wird. A. Maier hat Umsetzungen elektronenreicher Komplexe des Typs (κ^2-dtbpm)Ir(R)(L) mit R = Me, Np, Ph und L = CO, PR_3 untersucht und gezeigt, dass H_2 bereits bei tiefen Temperaturen bereitwillig aufgenommen wird unter Ausbildung von Di- und Trihydridkomplexen von Iridium(III).[31] Es ist außerdem wahrscheinlich, dass die Reaktion über ein η^3-Indanyl-Intermediat verläuft.[3] Durch eine Austauschreaktion mit [D_8]Toluol konnte O. Steck zeigen, dass **3** bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden den Benzylliganden durch benzylische C-D-Aktivierung im Lösungsmittel vollständig austauscht.[5]

3.1.2 Alicyclische Olefine (Cycloalkene)

In diesem Abschnitt wird das Verhalten von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-CH_2Ph) (**3**) gegenüber cyclischen Olefinen diskutiert. O. Steck hat das einfachste 1-Alken, nämlich Propen, unter Druck mit **3** umgesetzt und unter Freisetzung von Toluol in quantitativer Ausbeute den Allylkomplex (η^3-Allyl)-[bis(di-*t*-butylphosphino-κP)methan]iridium(I) (**14**) erhalten.[5]



3 **14**

Auch Stryker und Wakefield konnten mit ihrem dikationischen System [$Cp^*Ir(OCMe_2)_3$]$(OTf)_2$ und Ethen als Hilfsligand verschiedene Alkene in Allylstellung aktivieren und die entsprechenden η^3-Allylkomplexe isolieren und charakterisieren.[103]

In analoger Weise wird bei den folgenden Untersuchungen ein Angriff auf die C-H-Bindung in 3-Position der Cycloalkene erwartet. Der Vorteil bei der Untersuchung von cyclischen Olefinen gegenüber offenkettigen liegt darin, dass *a priori* weniger stellungsisomere Produkte möglich sind, insbesondere wenn man in Betracht zieht, dass metallkatalysiert sigmatrope Umlagerungen auftreten können.[104]

3.1.2.1 Cyclopenten

Eine dunkelrote Lösung von **3** in Pentan mit einem Überschuss von Cyclopenten hellt sich nach kurzer Zeit merklich auf. Bereits nach 2 h bei Raumtemperatur ist **3** nicht mehr nachweisbar und man erhält NMR-Spektren der folgenden Art:

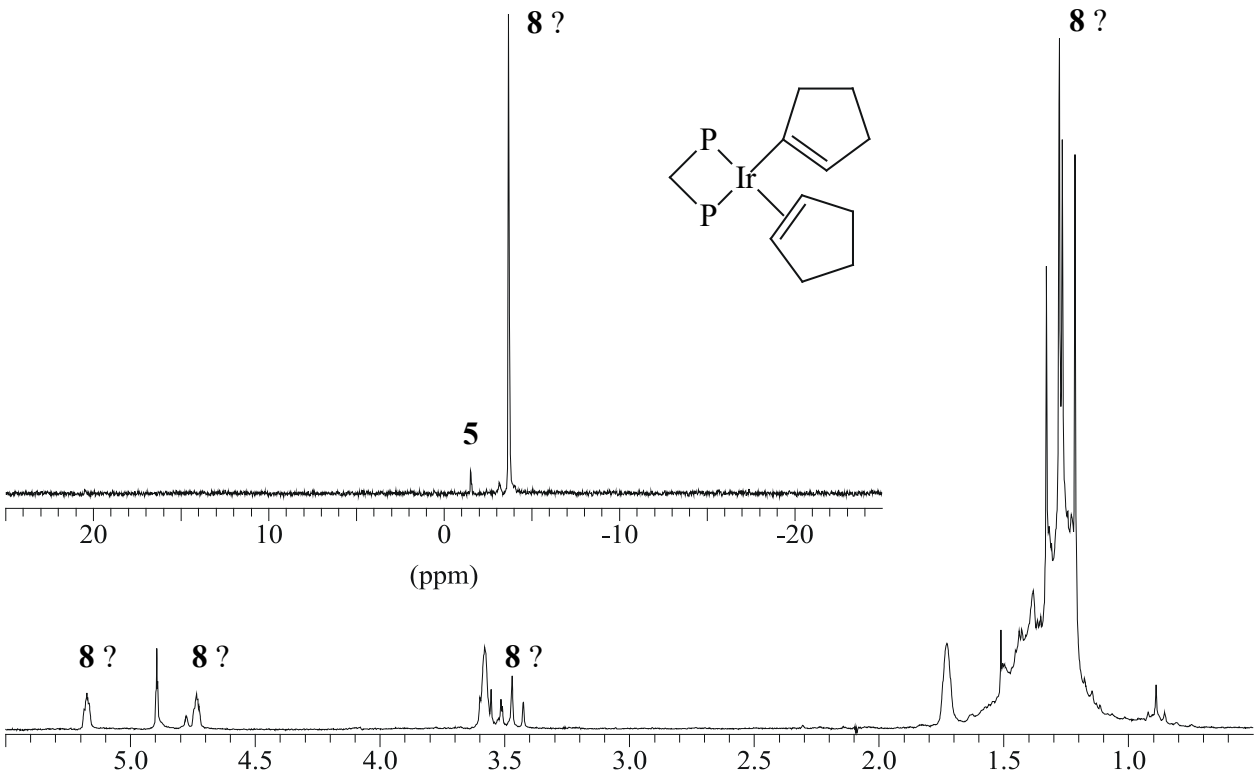
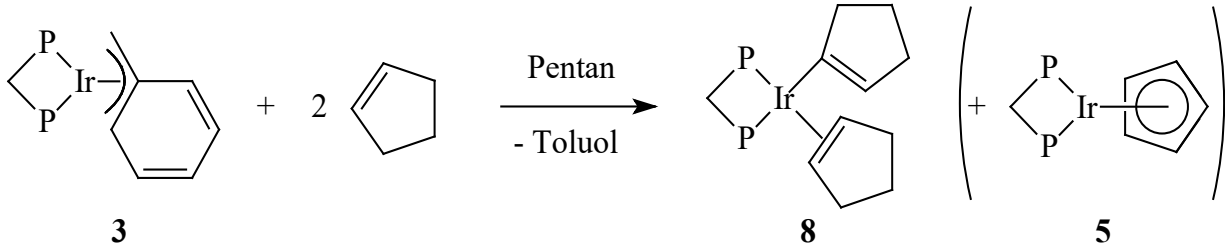


Abb. 10 Aktivierung von Cyclopenten durch **3**, oben ^{31}P-, unten ^{1}H-NMR-Spektrum der Produkte in [D_8]THF.

In der Hauptsache entsteht ein Produkt, welches nach ^{1}H-NMR wenigstens zwei unterschiedliche Arten olefinischer Protonen besitzen muss. Auch im IR offenbart sich der ungesättigte Charakter des Produkts durch schwache Absorptionen bei 3031 und 3015 cm^{-1}.[52, 53] Im ^{31}P-NMR-Spektrum erscheint neben dem Hauptsignal bei δ = -3.7 ein weiteres Singulett bei δ = -1.5, ein Hinweis darauf, dass ein Nebenprodukt entsteht. Mit den vorliegenden NMR-spektroskopischen Daten ist es vereinbar, dass es sich bei diesem um den in Abschnitt 3.1.1.1 vorgestellten Cyclopentadienyl-Komplex **5** handeln könnte. Dieser Verdacht wird gestützt durch IR-Befunde bei Chargen, die nach erfolgter Umsetzung mit Cyclopenten nicht aufgereinigt wurden. Um zu **5** zu gelangen, muss nicht nur eine C-H-Aktivierung, sondern auch eine Dehydrierung des Fünfrings erfolgen. Bei der Aktivierung von Cyclopenten durch den zu **3** isosteren Rhodiumkomplex (κ^2-dtbpm)Rh(η^3-CH_2Ph) konnte J. Joschek neben freiem Diwasserstoff nur den in Abschnitt 3.1.1.1 erwähnten Cyclopentadienyl-Komplex (κ^2-dtbpm)Rh(η^5-C_5H_5) von H.-H. Niemeyer nachweisen.[99] Auch Crabtree berichtet, dass sein Iridium(III)-Kation $[IrH_2(Me_2O)(PPh_3)_2]^+$ beim Erhitzen Cyclopenten zu $[CpIrH(PPh_3)_2]^+$ dehydriert.[20, 62]

Das Hauptprodukt der Aktivierung ist extrem empfindlich und entzieht sich sämtlichen Versuchen, Chargen analysenrein aufzuarbeiten. Trotzdem konnten Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenbeugung unterzogen wurden. Das eindeutige Ergebnis der diffraktometrischen Untersuchung (Abschnitt 3.1.2.2) sei an dieser Stelle vorweggenommen. Danach wird Cyclopenten nicht in Allyl-, sondern in Vinylstellung unter Ausbildung von (η^2-Cyclopenten)(1-cyclopen-

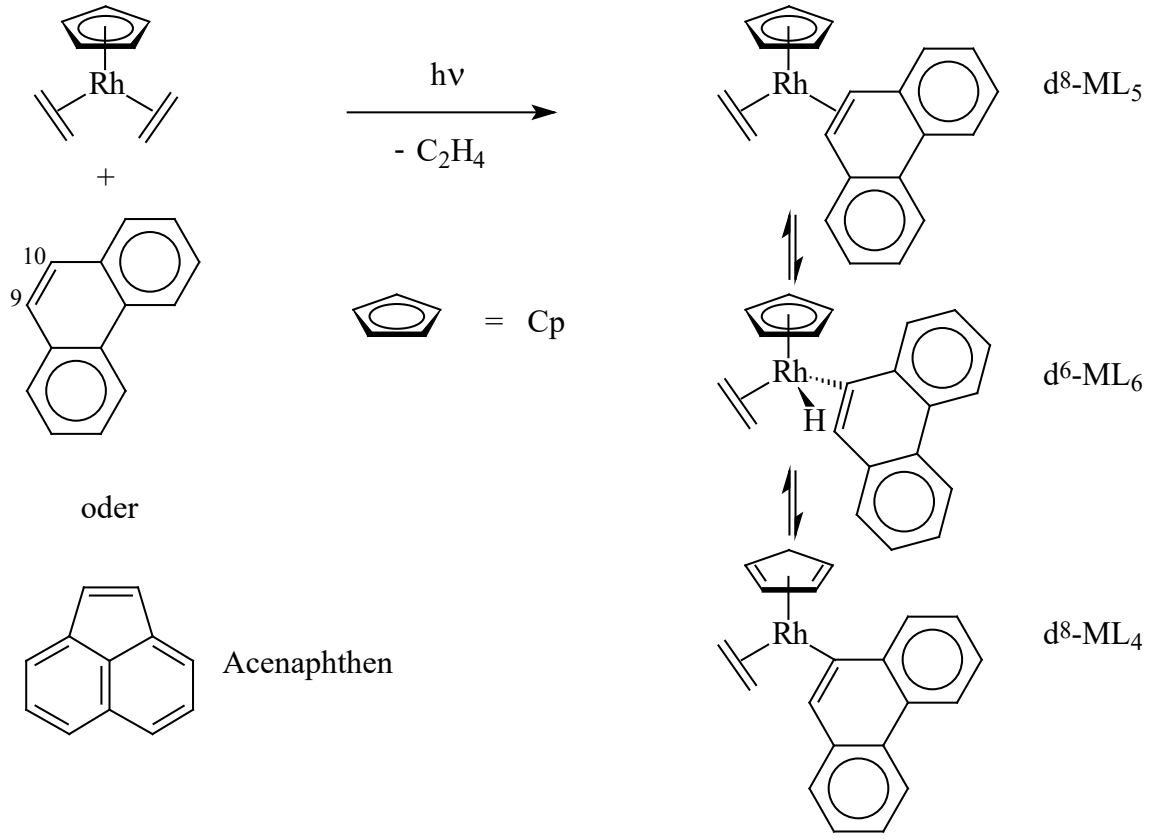
tenyl)(triphenylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I), (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_5H_7)(η^2-C_5H_8) (**8**) angegriffen.



3 **8** **5**

8 scheint im Massenspektrometer leicht zwei Wasserstoffe zu verlieren, denn trotz Variation der Ionsierungsmethode wird nur ein um zwei Atommasseneinheiten verminderter Molekül-Ionenpeak bei m/z = 630.3 gefunden. Dessen Isotopenmuster passt zu einem Teilchen mit der Summenformel $C_{27}H_{51}IrP_2$. Neben der üblichen Abspaltung von *t*-Butylgruppen, verliert das Molekül-Fragment auch Cyclopenten. Der Summenformel nach erhält man damit Molekül-Ionen, die auch bei im Massenspektrum von **5** auftreten. Man findet sogar bei m/z = 562.2 ein Signal, das dem Molekül-Ionenpeak von **5** einschließlich Isotopenmuster entspricht und der Basispeak bei m/z = 505.2 sowie weitere Peaks tauchen in den Massenspektren beider Komplexe auf. Die Vorgänge im Massenspektrometer demonstrieren, dass unter geeigneten Bedingungen eine Dehydrierung zum Nebenprodukt **5** möglich ist. Müller berichtet von ähnlichen Vorgängen im Massenspektrometer: Der Iridium(I)-Vinylkomplex Ir(C_2H_3)(η^4-C_6H_8)$_2$ zeigt dort ebenfalls ausgeprägte H_2-Eliminierungen.[70]

Durch Bestrahlung des zum Jonas-Reagenz[108] CpCo(η^2-C_2H_4)$_2$ analogen Rhodiumkomplexes konnte Müller Phenanthren in 9/10-Stellung und Acenaphthylen aktivieren. Durch Beobachtung von Spintransfer in ^{1}H-NMR-Experimenten gelang es ihm, die dynamische Natur der Aktivierungsprodukte nachzuweisen: In einem schnellen tautomeren Prozess werden die ausgezeichneten Protonen der kondensierten aromatischen Ringsysteme über ein Rhodium(III)-Hydrid mit den Protonen des Cp-Liganden ausgetauscht.[109]

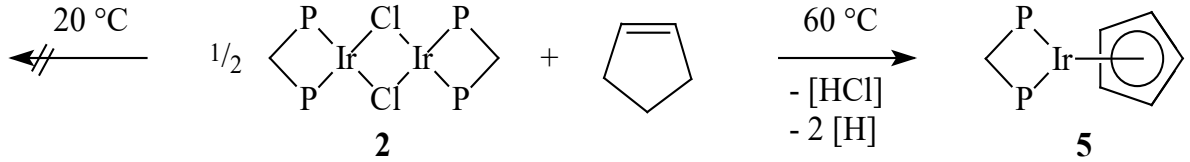


Nimmt man für den Cyclopentenylkomplex **8** ein vergleichbares dynamisches Verhalten an, dann lassen sich damit die NMR-Spektren in Abb. 10 erklären: Wenn die Olefinprotonen über ein Iridium(III)-Hydrid des Typs [(κ^2-dtbpm)IrH(*cyclo*-C_5H_7)$_2$] schnell austauschen, dann können die beiden Fünfringe im Zeitmittel ununterscheidbar werden und man würde für die Struktur von **8** in Lösung wenigstens C_S-Symmetrie detektieren.

Um abzuklären, ob sich unter mildereren Reaktionsbedingungen eine größere Selektivität erreichen lässt, wurde der Verlauf der Aktivierung in reinem Cyclopenten bei tiefen Temperaturen im NMR-Gerät verfolgt. Die dabei erhaltene Serie von ^{31}P-NMR-Spektren (Abschnitt 4.4.8) korreliert zum Teil mit den Spektren, die nach der Aktivierung in Pentan gemessen wurden. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass eine Reaktion spätestens bei -60 °C einsetzt. Dies ist in etwa die Temperatur, bei der **3** beginnt in Lösung zu gehen. Ab 0 °C ist **3** nicht mehr nachweisbar, dafür taucht erstmals das Singulett bei δ = -1.9 auf, welches den äquivalenten Phosphorkernen von **5** zugeordnet wird. Bei Raumtemperatur setzt nach wenigen Stunden trotz Luftausschluss teilweise Zerfall unter Freisetzung des Chelatliganden **1** ein, für den sich dann ein wachsendes Singulett bei δ = 20.8 beobachten lässt**.**

Versuche zur unabhängigen Synthese von **8** wurden ebenfalls unternommen. Die Idee war, das Chlorodimer **2** in reinem Cyclopenten mit 1-metalliertem Cyclopenten umzusetzen.[105, 106, 107] Dazu erschien es sinnvoll, das Verhalten von **2** in reinem Cyclopenten im NMR-Versuch zu ver-

folgen. Prinzipiell ist **2** in Cyclopenten nur sehr mäßig löslich. Weder bei tiefen Temperaturen noch bei Raumtemperatur tritt eine Reaktion ein. Nach über einer Woche jedoch oder nach längerem Erhitzen auf Temperaturen von 45 °C und mehr setzt unter Abscheidung eines Niederschlags gemäß ^{31}P-NMR eine langsame Umwandlung von **2** zu **5** ein.



Die Versuchsreihe zeigt zweierlei:

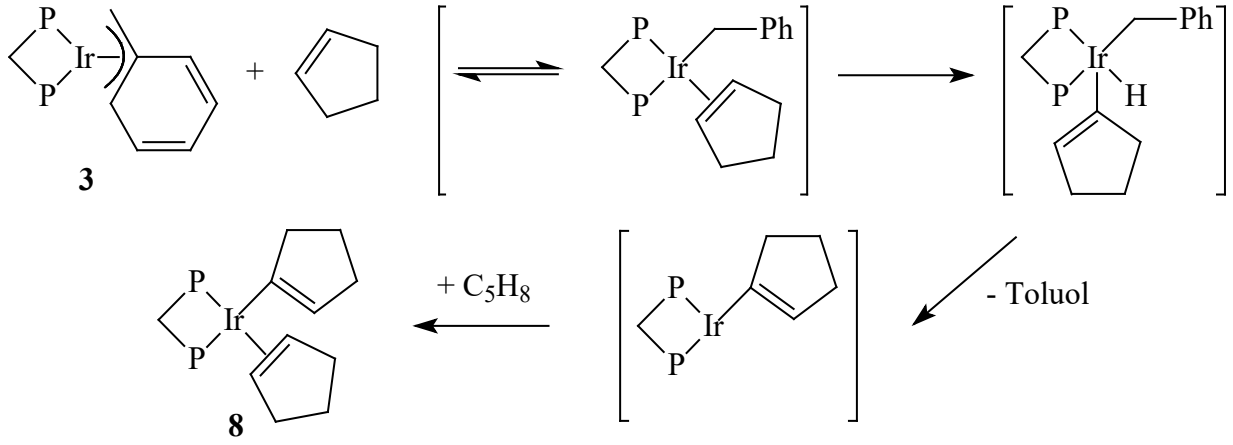
- Zum einem addiert **2** kein Cyclopenten (1. Ionisierungsenergie I_1 = 9.18 eV,[110] die Donorfähigkeit korreliert mit I_1) unter Ausbildung eines beobachtbaren π-Olefin-Komplexes. A. Maier konnte dagegen ein Ethen-Addukt (I_1 = 10.51 eV)[110] im Gleichgewicht mit **2** NMR-spektroskopisch charakterisieren und im Falle des noch elektronenärmeren Acrylnitrils (I_1 = 10.91 eV)[110] das entsprechende Addukt sogar isolieren.[31]
- Zum anderen ist das zumindest latent vorhandene [(κ^2-dtbpm)IrCl]-Fragment im Gegensatz zum Benzylkomplex **3** nur bei Energiezufuhr in der Lage, das Cycloalken anzugreifen.

Die Herstellung des Grignard-Reagenzes *cyclo*-C_5H_7MgCl bereitet Schwierigkeiten,[111] jedoch gelingt die Synthese von 1-Cyclopentenyllithium aus dem entsprechenden Chlorid glatt und in guten Ausbeuten.[112] Aber weder nach heterogener Umsetzung mit **2** in Cyclopenten noch unter homogenen Bedingungen mit THF als Lösungsmittel können reine Chargen von **8** gewonnen werden.

Warum wird Cyclopenten überhaupt in Vinyl- und nicht in einer resonanzstabilisierten Allylstellung angegriffen? Schröder hat 1963 eine Reihe homologer Cycloalkene untersucht und festgestellt, dass die Acidität der olefinischen Wasserstoffatome mit abnehmender Ringgröße zunimmt und in jedem Fall größer ist als bei den offenkettigen Alkenen mit gleicher Kettenlänge. Dieser Befund wird mit dem zunehmenden s-Charakter der olefinischen C-H-Bindungen bei abnehmender Ringgröße erklärt.[107] Auch Broaddus und Muck beobachten bei Cyclopenten mit Alkalimetallen ausschließlich eine Metallierung in 1-Stellung, im Gegensatz zum Verhalten von Cyclohexen, dessen Carbanion ein Allylsystem ausbildet.[106] Finnegan erklärt den vermiedenen Angriff auf die Allylposition im Cyclopenten mit einer zusätzlichen Ringspannung, die durch die Einführung eines dritten trigonal planaren Kohlenstoffzentrums in den Fünfring auftreten würde.[113] Carmona hat Iridium(I)-Komplexe mit dem sterisch anspruchsvollen Liganden Tp^* untersucht und festgestellt, dass bei der Aktivierung von C-H-Bindungen koordinierter aliphatischer Olefine Natur und Stabilität der Produkte wesentlich von sterischen Effekten beeinflusst

werden.[18] Im vorliegenden Fall können aber sterische Ursachen seitens des Metall-Komplexes für den beobacheten Angriff auf die Vinyl-C-H-Bindung ausgeschlossen werden, da die Aktivierung von Cyclohexen oder -hepten glatt zu anderen Produkten führt (Abschnitte 3.1.2.3 und 3.1.2.5).

Trotz höherer Bindungsenergien [104] werden C-H-Bindungen an sp^2-hybridisierten Kohlenstoffzentren durch Übergangsmetalle im Allgemeinen leichter aktiviert als Bindungen sp^3-hybridisierter Zentren in Alkanen. In der Literatur findet man zahlreiche Beispiele für vinylische [13, 14, 15] und aromatische C-H-Aktivierungen (Abschnitt 3.4.1). Allgemein wird angenommen, dass dies wenigstens teilweise der Fähigkeit der π-Systeme zur Koordination an das reaktive Zentrum zuzuschreiben ist, der dann leicht eine oxidative Addtition folgen kann.[3, 24, 65]



Auch im vorliegenden System ist es vernünftig, wie bereits in Abschnitt 3.1.1.1 dargelegt wurde, eine Präkoordination der Doppelbindung anzunehmen. Nach oxidativer Addition einer Vinyl-C-H-Bindung von Cyclopenten folgt sofort, wie bei anderen Aktivierungen durch den Benzylkomplex **3** auch, eine reduktive Eliminierung von Toluol. Der unterkoordinierte σ-Vinylkomplex kann sich dann durch Addition des besten greifbaren Liganden, nämlich Cyclopenten, stabilisieren.

Bergman konnte 1985 für sein System [$Cp^*Ir(PMe_3)$] zeigen, dass der entsprechende π-Komplex mit Ethen *kein* Intermediat auf dem Weg zur vinylischen C-H-Aktivierung von Ethen unter Ausbildung von $Cp^*IrH(CHCH_2)(PMe_3)$ ist, sondern dass es sich bei $Cp^*Ir(\eta^2\text{-}C_2H_4)(PMe_3)$ um ein stabiles Nebenprodukt handelt.[65] Aber R. Hoffmann schließt dabei aufgrund theoretischer Betrachtungen auf EH-Niveau andere Arten der Präkoordination, insbesondere in Form linear orientierter σ-Komplexe, nicht aus.[114] Für den oben postulierten Mechanismus heißt das, dass es sich bei der vorgelagerten π-Koordination von Cyclopenten unter Umständen um ein Sackgassengleichgewicht handelt. 1997 fand wiederum Bergman für die Iridium(III)-Systeme $Cp^*Ir(Me)(OTf)(PMe_3)$ und $[Cp^*Ir(Me)(PMe_3)(CH_2Cl_2)]BAr_f$, dass die vinylische C-H-Aktivie-

rung von beispielsweise Acrolein unter gleichzeitiger Decarbonylierung über die entsprechenden π-Komplexe als kinetisch begünstigte Zwischenstufen verläuft.[117]

3.1.2.2 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_5H_7)(η^2-C_5H_8) (8) im Kristall

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **8** in Pentan auf -80 °C gewinnen. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

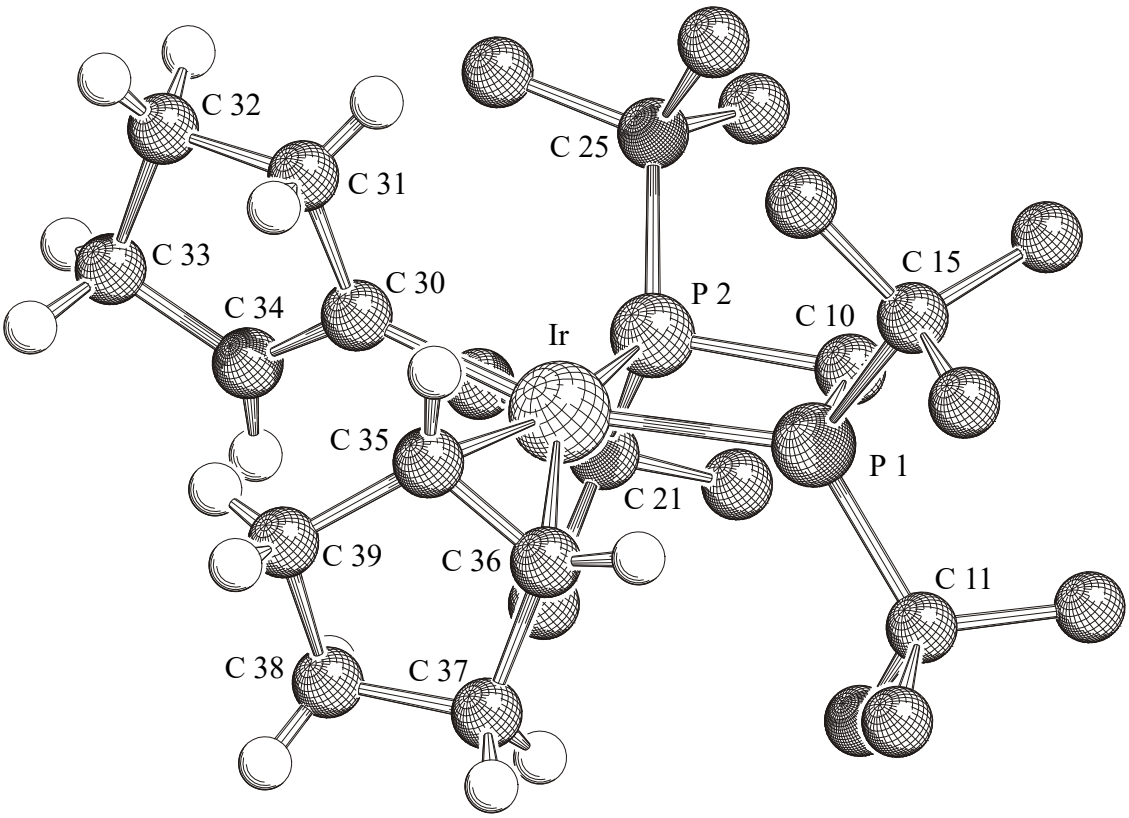


Abb. 11 Molekülstruktur von **8** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht wegen wurde der auf die Darstellung der Wasserstoffatome am Chelatliganden verzichtet. Die Doppelbindungen in den Fünfringen befinden sich zwischen C30 und C34 im σ-Liganden bzw. zwischen C35 und C36 im π-Liganden.

Der d^8-ML_4-konfigurierte Komplex weicht etwas von einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie am Iridiumzentrum ab und ist in Richtung eines Tetraeders leicht verzerrt. Die Gerade Ir-C30 schneidet die Chelatringebene in einem Winkel von 13.1°, die Gerade Ir-C35 in einem Winkel von 3.1°, wobei C30 und C35 im gleichen Halbraum bezüglich der Chelatringebene liegen. Die Gerade Ir-C36 schneidet die Chelatring-Ebene in einem Winkel von -16.7°. Der η^2-Cyclopentenligand ist deutlich aus der Koordinationsebene des Metalls herausgedreht. Die schiefe π-Koordination ist ungewöhnlich, denn aufgrund der Elektronenstruktur des immanenten d^8-ML_3-Fragments würde man *a priori* eine Koordination in der Chelatringebene oder senkrecht dazu erwarten.[29, 30] Für die schief-koordinierte Struktur müssen also sterische Gründe verantwortlich sein.

Tabelle 9 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **8**. Die Standardabweichungen in runden Klammern beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. In eckigen Klammern stehen zum Vergleich die entsprechenden Bindungsabstände für freies Cyclopenten, die durch Elektronenbeugung in der Gasphase ermittelt [92] bzw. durch Mittelung aus Röntgenstrukturanalyse-Daten gewonnen wurden.[93]

Ir-P1	2.3158(6)		C21-C22	1.538(4)
Ir-P2	2.2856(6)		C21-C23	1.541(4)
Ir-C30	2.081(3)		C21-C24	1.538(4)
Ir-C35	2.225(3)		C25-C26	1.540(4)
Ir-C36	2.195(3)		C25-C27	1.539(4)
P1-C10	1.868(3)		C25-C28	1.535(4)
P1-C11	1.917(2)		C30-C31	1.520(4) [1.519/1.512]
P1-C15	1.925(3)		C30-C34	1.354(4) [1.342/1.323]
P2-C10	1.858(3)	σ	C31-C32	1.540(5) [1.546/1.541]
P2-C21	1.910(2)		C32-C33	1.542(6) [1.546/1.541]
P2-C25	1.908(3)		C33-C34	1.502(4) [1.519/1.512]
C11-C12	1.545(4)		C35-C36	1.396(4) [1.342/1.323]
C11-C13	1.535(4)		C35-C39	1.510(4) [1.519/1.512]
C11-C14	1.546(4)	π	C36-C37	1.515(4) [1.519/1.512]
C15-C16	1.538(4)		C37-C38	1.532(4) [1.546/1.541]
C15-C17	1.540(4)		C38-C39	1.525(5) [1.546/1.541]
C15-C18	1.531(4)			

Tabelle 10 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **8**. Die Standardabweichungen in runden Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen. In eckigen Klammern stehen zum Vergleich die durch Elektronenbeugung in der Gasphase ermittelten entsprechenden Bindungswinkel für freies Cyclopenten.[92]

P1-C10-P2	95.26(12)		C18-C15-P1	108.3(2)
P1-Ir-P2	73.48(2)		C22-C21-C23	108.3(2)
C10-P1-Ir	94.97(8)		C22-C21-P2	113.0(2)
C10-P2-Ir	96.26(8)		C23-C21-P2	108.3(2)
C30-Ir-P1	159.49(7)		C24-C21-C22	108.8(2)
C30-Ir-P2	90.21(7)		C24-C21-C23	106.5(2)
C30-Ir-C35	78.29(10)		C24-C21-P2	111.6(2)
C30-Ir-C36	112.41(10)		C26-C25-P2	113.5(2)
C35-Ir-P1	117.59(7)		C27-C25-C26	109.4(2)
C35-Ir-P2	168.48(7)		C27-C25-P2	112.0(2)
C36-Ir-C35	36.82(10)		C28-C25-C26	106.3(2)
C36-Ir-P1	86.60(8)		C28-C25-C27	108.5(2)
C36-Ir-P2	153.83(8)		C28-C25-P2	106.9(2)
C10-P1-C11	102.13(12)		C30-C31-C32	105.2(3) [103.0]
C10-P1-C15	107.44(12)		C30-C34-C33	114.2(3) [111.0]
C11-P1-C15	106.63(12)		C31-C30-Ir	121.7(2)
C11-P1-Ir	127.83(8)	σ	C31-C30-C34	108.3(3) [111.0]
C15-P1-Ir	114.48(9)		C31-C32-C33	105.2(3) [104.0]
C10-P2-C21	107.76(12)		C34-C30-Ir	129.8(2)
C10-P2-C25	102.71(12)		C34-C33-C32	102.6(3) [103.0]

C21-P2-Ir1	116.29(8)		C35-C36-C37	109.6(3) [111.0]
C25-P2-C21	107.80(12)		C35-C36-Ir	72.8(2)
C25-P2-Ir	123.23(9)		C35-C39-C38	103.3(2) [103.3]
C12-C11-C14	109.4(2)		C36-C35-C39	110.0(3) [111.0]
C12-C11-P1	112.9(2)		C36-C35-Ir	70.4(2)
C13-C11-C12	105.3(2)		C36-C37-C38	103.8(2) [103.0]
C13-C11-C14	107.8(2)	π	C37-C36-Ir	112.4(2)
C13-C11-P1	107.4(2)		C37-C38-C39	104.7(3) [104.0]
C14-C11-P1	113.6(2)		C39-C35-Ir	117.2(2)
C16-C15-C17	108.5(2)		H35-C35-C36	123.1
C16-C15-P1	112.9(2)		H35-C35-C39	121.5
C17-C15-P1	112.2(2)		H36-C36-C35	112.9
C18-C15-C16	108.9(2)		H36-C36-C37	117.5
C18-C15-C17	105.7(2)			

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 359.97° auf. Die einzelnen Abweichung aus der besten Ebene durch alle Ringatome liegen mit 0.01 Å im Bereich der Fehlergrenzen, der Chelatring ist im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Die Koordination von **1** erzwingt den Winkel P1-Ir-P2 von 73.48° am Metallzentrum, gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 95.3° verengt.

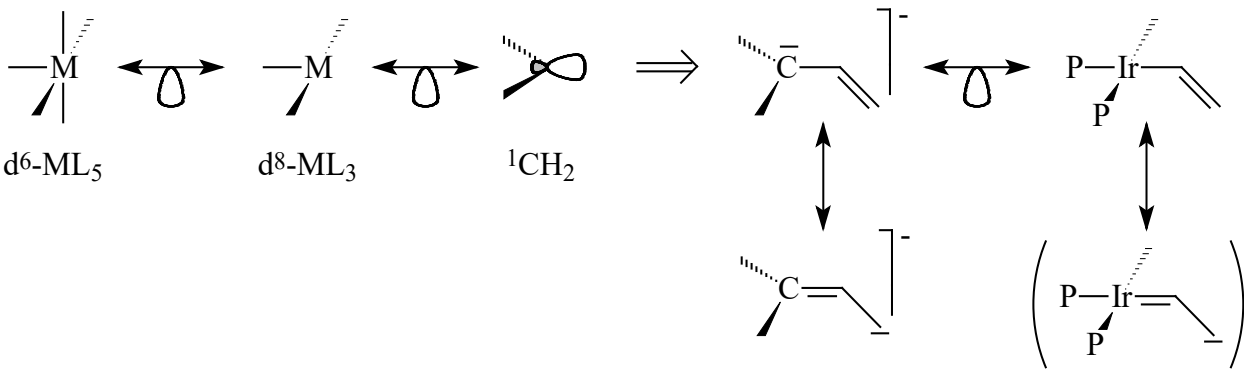
Die Winkelsummen um die Olefin-Kohlenstoffe des π-gebundenen Cyclopentens betragen bei C35 354.6° und bei C36 340° und reflektieren damit die starke Pyramidalisierung dieser ehemaligen sp^2-Zentren. Damit konsistent sind die Winkel Ir-C35-H35 mit 102.9° und Ir-C36-H36 mit 113.7° deutlich in Richtung eines Tetraederwinkels (109.5°) aufgeweitet.[81] Die Aufweitung der C35-C36-Doppelbindung um 0.046 Å gegenüber freiem Cyclopenten liegt dabei in der üblichen Größenordnung. Für die π-Olefin-Liganden der Komplexe in Tabelle 11 sind C=C-Abstände zwischen 1.32 und 1.47 Å dokumentiert.[39, 120]

Tabelle 11 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] strukturell verwandter Iridiumkomplexe mit σ-Vinyl- bzw. π-Olefinliganden.

Verbindung	Typ	d(Vinyl) Ir-C	d(Vinyl) C=C	d(Olefin) Ir-C	Lit.
$[IrHI(PP)\{\eta^4\text{-}(3\text{-}I\text{-}coe)]BF_4$	d^6-ML_6	–	–	2.336, 2.295, 2.280, 2.274	[39]
$[IrI(PP)(\eta^5\text{-}coe\text{-}3\text{-}yl)]BF_4$	d^6-ML_6	–	–	2.317, 2.305	[39]
8	d^8-ML_5	2.081	1.354	2.225, 2.195	
$[Ir(\kappa^2\text{-}CHCMeCHCMeCO)(PMe_3)_4]OTf$	d^6-ML_6	2.064	1.383	–	[115]
$\{Ir(\mu\text{-}CH_2)(\eta^4\text{-}cod)\}_2$	d^8-ML_5	–	–	2.22, 2.20, 2.18, 2.18	[41]
$Tp^*IrH_2(\eta^2\text{-}coe)$	d^6-ML_6	–	–	2.21, 2.19	[116]
$TpIrH(cyclo\text{-}C_8H_{13})(\eta^2\text{-}C_8H_{14})$	d^6-ML_6	2.058 [2.051]	1.523 [1.539]	2.196, 2.195 [2.189, 2.182]	[118]
$Cp^*IrH(C_2H_3)(PMe_3)$	d^6-ML_6	2.054	1.296	–	[65]

$Ir(\kappa^2\text{-}CHCMeCHCMeCO)(OTf)(PMe_3)_3$	$d^6\text{-}ML_6$	2.052	1.332	–	[115]
$Tp^*IrH(C_2H_3)(PMe_2Ph)$	$d^6\text{-}ML_6$	2.030	1.27	–	[19]
$[CpIr(C_2H_2Me)(PPh_3)]^+$	$d^6\text{-}ML_5$	1.993	1.377	optimierte Geometrie	[62]
$[CpIr(C_2H_3)(PPh_3)]^+$	$d^6\text{-}ML_5$	1.985	1.369	optimierte Geometrie	[62]
$[IrL_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)_2]PF_6$	$d^8\text{-}ML_5$	–	–	2.194, 2.173, 2.146, 2.118	[119]
$\{\eta^5\text{-}(1\text{-cod-}1,1\text{-}H_2\text{-Ir})\}Ir(\eta^4\text{-cod})$	$d^6\text{-}ML_6$ $d^8\text{-}ML_5$	–	–	2.19, 2.19, 2.19, 2.17 2.17, 2.14, 2.12, 2.09	[120]
$IrCl(PEt_3)_2(\eta^2\text{-}C_2H_4)_2$	$d^8\text{-}ML_5$	–	–	2.178, 2.140	[121]
$IrCl(Sb^iPr_3)_2(\eta^2\text{-}C_2H_4)_2$	$d^8\text{-}ML_5$	–	–	2.16, 2.16, 2.14, 2.13	[122]
$Tp^*Ir(\eta^2\text{-}C_2H_4)_2$	$d^8\text{-}ML_5$	–	–	2.16, 2.15, 2.08, 2.04	[18]
$CpIr(\eta^2\text{-}C_6H_8)_2$	$d^8\text{-}ML_5$	–	–	2.147, 2.146, 2.140, 2.116	[70]
$Ir(PMe_3)(\kappa^3\text{-}L')$	$d^8\text{-}ML_5$	–	–	2.143, 2.135	[115]
$Ir(Me)(dppe)(\eta^4\text{-cod})$	$d^8\text{-}ML_5$	–	–	2.106, 2.011	[123]
$Ir(\eta^6\text{-}C_6Et_6)(\eta^3\text{-coe-5-yl})$	$d^8\text{-}ML_5$	–	–	2.10, 2.09	[124]
$Tp^*Ir(PMe_2Ph)(\eta^2\text{-}C_2H_4)$	$d^8\text{-}ML_5$	–	–	2.10, 2.06	[19]

Mit 2.081 Å muss die Vinyl-C-Ir-Bindung bei **8** im Literaturvergleich als ausgesprochen lang bezeichnet werden. Dementsprechend ist die Vinyl-Doppelbindung nur um 0.046 Å gegenüber freiem Cyclopenten aufgeweitet. Prinzipiell lassen sich Vinylkomplexe der späten Übergangsmetalle wie Allylanionen diskutieren.[114] Dies folgt unter anderem aus folgenden Isolobalanalogien:



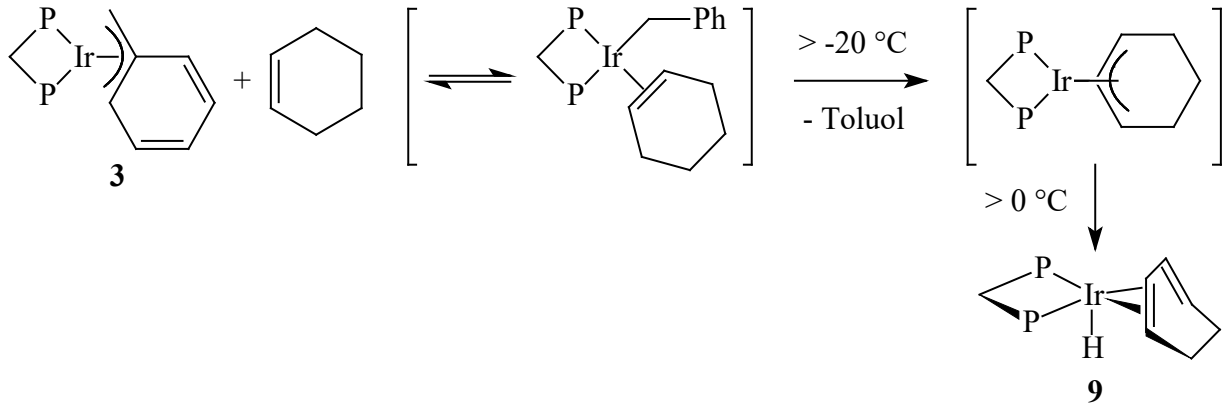
Im Rahmen dieser Analogiebetrachtung liegt **8** klar in einer lokalisierten Vinyl-Struktur vor, so wie rechts oben in der Abbildung. Im Literaturvergleich zeigt **8** also eine relativ kurze, starke C=C-Doppelbindung im Vinylliganden, der insgesamt relativ schwach an das Metallzentrum gebunden ist.

Auch die Olefin-C-Ir-Bindungen sind bei **8** mit 2.225 bzw. 2.195 Å recht lang, das heißt auch der π-Olefinligand wird vergleichsweise schwach gebunden. Dies mag zum einen an der sterischen Fülle im Komplex liegen, zum anderen verschlechtert sich auch durch die Schrägstellung des Cyclopentens die Überlappung der bindenden Obitale zum Metall. Einzig der von Oro vorgelegte Komplex $TpIrH(\textit{cyclo}\text{-}C_8H_{13})(\eta^2\text{-}C_8H_{14})$ enthält wie **8** gleichzeitig einen σ-

Cycloalkenyl- und einen π-gebundenen Cycloalkenliganden. Die beiden Liganden stehen dort *cis* zueinander in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie um das Iridium(III)-Zentrum.[118]

3.1.2.3 Cyclohexen

Auf den Benzylkomplex **3** wird unter Kühlung mit Flüssigstickstoff Cyclohexen (I_1 = 8.94 eV) [110] aufkondensiert. Der Verzicht auf ein Lösungsmittel sorgt zum einen für eine Beschleunigung der Umsetzung, zum anderen wird die Bildung von Nebenprodukten zurückgedrängt. Wenn man den Ansatz im NMR-Gerät langsam erwärmen lässt, kann man verfolgen, wie oberhalb von -20°C eine Reaktion eintritt. Den Hauptpfad dieser Aktivierung kann man sich folgendermaßen vorstellen:

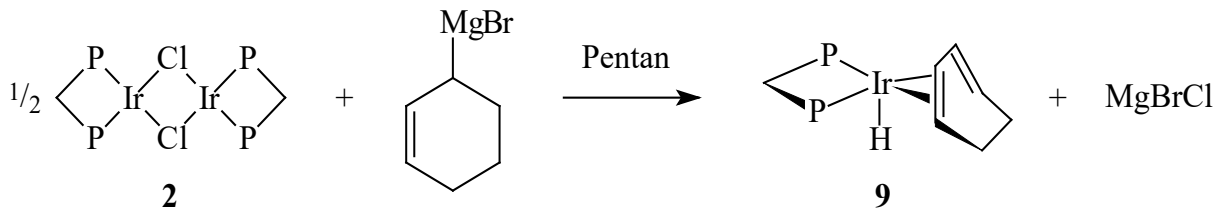


3 **9**

Nach Präkoordination des Cycloalkens, die allerdings spektroskopisch nicht belegt werden konnte, ist ein Angriff auf die Allylstellung des Cyclohexens zu erwarten. Unter reduktiver Eliminierung von Toluol sollte sich ein cyclischer π-Allylkomplex bilden. Tatsächlich taucht im ^{31}P-NMR-Spektrum ein wachsendes Singulett bei δ = -12.6 auf, welches aber ab 10 °C nach und nach an Intensität einbüßt zu Gunsten eines neuen, leicht verbreiterten Signals bei δ = -9.5. Aufgrund der Äquivalenz der Phophorkerne müssen beide Komplexe zumindest im Zeitmittel C_S-Symmetrie aufweisen. In den zugehörigen ^{1}H-NMR-Spektren lässt sich die Bildung eines Hydrids, sowie die Freisetzung von Toluol belegen. Andere Resonanzen, vor allem im Verschiebungsbereich aliphatischer Protonen, werden von den intensiven Signalen des nicht deuterierten Cyclohexens überdeckt. Crabtree konnte nach der Umsetzung von $[IrH_2(PPh_3)_2(OCMe_2)]BF_4$ mit einem Überschuss an Cyclohexen in [D$_2$]Dichlormethan die Bildung des Kations $[Ir(PPh_3)_2(\eta^4\text{-}C_6H_8)]^+$ nachweisen. Gleichzeitig wird bei der Reaktion Cyclohexan freigesetzt.[20]

Um Signale eindeutig zuordnen zu können, wird das Aktivierungsprodukt (η^4-1,3-Cyclohexadien)hydridobis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (**9**) unabhängig synthetisiert. Durch Bromierung von Cyclohexen in Allylsstellung mit *N*-Bromsuccinimid nach Wohl-Ziegler [81, 104]

erhält man racemisches 3-Bromcyclohexen, welches entgegen Behauptungen in der Literatur [143] erfolgreich mit Magnesium zum entsprechenden Grignard-Reagenz umgesetzt werden kann.



2 **9**

Das metallierte Cyclohexen setzt sich unter milden Reaktionsbedingungen rasch mit dem in Suspension vorgelegten Chlorodimer **2** um. Nach Abtrennung der Salzfracht fallen aus dem Filtrat beim Einengen farblose Flocken aus, in der Kälte setzt Kristallisation ein. NMR-spektroskopische Daten der Kristalle stimmen mit denen des Endprodukts der C-H-Aktivierung überein. So wird auch die Formulierung des Mechanismus der Aktivierung gerechtfertigt, denn bei der Synthese aus **2** muss zuerst ein Allylkomplex entstehen, der allerdings selbst nicht beobachtet wird. Eine anschließende Wasserstoffverschiebung vom Sechsring zum Metall, also eine weitere intramolekulare C-H-Aktivierung, lässt in guten Ausbeuten das Iridium(I)-Hydrid **9** entstehen.

Im IR-Spektrum zeigt **9** Absorptionen bei 3032 und 3017 cm^{-1}, was den Einbau eines ungesättigten Liganden belegt. Charakteristisch für Iridium-Hydride ist die einzelne Bande bei 2059 cm^{-1} mit leicht deformierter Flanke. Sie liegt allerdings im unteren Bereich der Skala derartiger Streckschwingungen (Tabelle 14),[125, 127] die von 1992 [145] bis zu 2302 und 2361 cm^{-1} im Fall von $IrH_2Cl(P\textit{t}\text{-}Bu_2Np)$ reichen können.[129] Die geringe Wellenzahl bei **9** weist auf eine eher schwache Bindung zwischen Hydrid und elektronenreichem Metallfragment hin. A. Maier gibt für das verzerrt trigonal-bipyramidale Hydrid (κ^2-dtbpm)$IrH(CO)_2$ (**10**) 2030 cm^{-1} an [31] und nur 2000 cm^{-1} findet Eisenberg bei dem konstitutionell vergleichbaren Komplex (κ^2-dppe)$IrH(CO)_2$.[10] Die niedere Wellenzahl bei Eisenbergs Komplex wird verständlich, wenn man als Koordinationsgeometrie ebenfalls eine trigonale Bipyramide annimmt, wo das Hydrid *trans* zu einem Carbonylliganden oder *trans* zu beiden Phosphorzentren stehen muss. Ganz allgemein wird man immer dann niedere Frequenzen finden, wenn das Hydrid über Orbitale am Metall gebunden wird, die gleichzeitig Liganden mit starkem *trans*-Einfluss binden.

Das Massenspektrum zeigt den Molekül-Ionenpeak bei m/z = 578.4 mit einem Isotopenmuster, das mit dem berechneten übereinstimmt. Der schrittweise Verlust aller *t*-Butylgruppen geht einher mit einer Dehydrierung der beobachteten Fragment-Ionen. Im niederen Massenbereich, u. a. bei m/z = 78.1, lassen sich Fragmente beobachten, die normalerweise von Aromaten stammen. Offensichtlich findet unter den Bedingungen im Massenspektrometer zumindest teilweise eine Dehydrierung des Cyclohexadienliganden zu Benzol statt. Eine solche Dehydrierung, etwa unter

Ausbildung entsprechender η^6-Benzol-Komplexe, wird in Lösung nicht beobachtet. Im ^{31}P-NMR-Experiment erscheint das einzige Signal für die äquivalenten Phosphorkerne unabhängig vom Lösungsmittel bei Raumtemperatur etwas verbreitert, wird aber bei Absenkung der Temperatur immer schärfer.

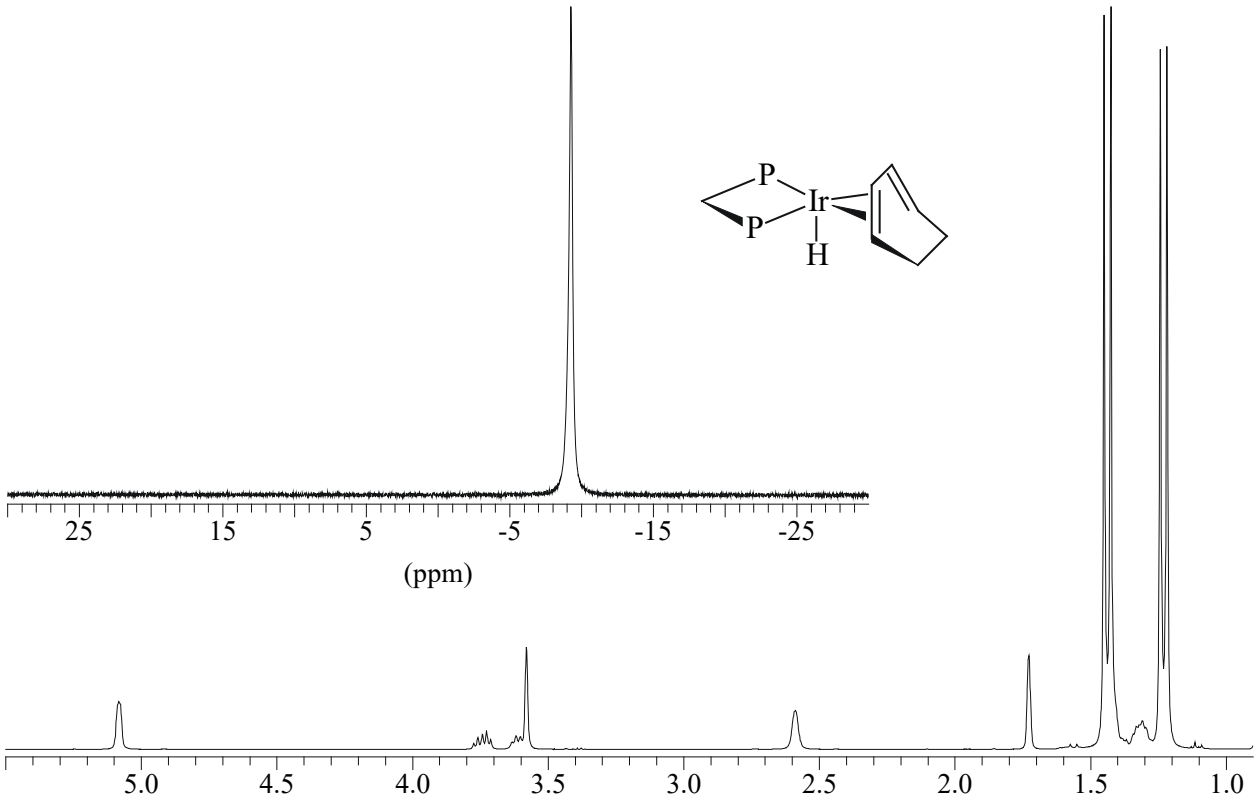


Abb. 12 Oben ^{31}P-NMR, unten Tieffeldbereich des ^{1}H-NMR-Spektrums von **9** in [D_8]THF bei 25 °C (500 MHz).

Im ^{1}H-NMR-Spektrum werden die Resonanzen für die Protonen der Ethylenbrücke zur Hälfte von den Dubletts der diastereotopen geminalen *t*-Butylgruppen verdeckt. Wegen des Fehlens einer horizontalen Spiegelebene sind auch die geminalen Protonen der Methylenbrücke des Chelatliganden **1** chemisch und magnetisch inäquivalent und erscheinen getrennt als Multipletts bei $\delta = 3.60$, teilweise vom Lösungsmittel verdeckt, und bei 3.74. Für die Methinprotonen an den ungesättigten Positionen des Sechsrings erhält man zwei Signale, die trotz hoher Messfrequenz nicht weiter aufzulösen sind. Die Resonanz bei $\delta = 5.08$ liegt im üblichen Verschiebungsbereich für Olefinprotonen und wird als charakteristisch beschrieben für Cyclohexadien-Komplexe dieses Typs.[20] Die Hochfeldverschiebung des zweiten Signals bei $\delta = 2.59$ kann nur bedeuten, dass zwei der vier Methinprotonen durch die Koordination des Diens an das Metall fast ganz ihren Olefincharakter verloren haben.

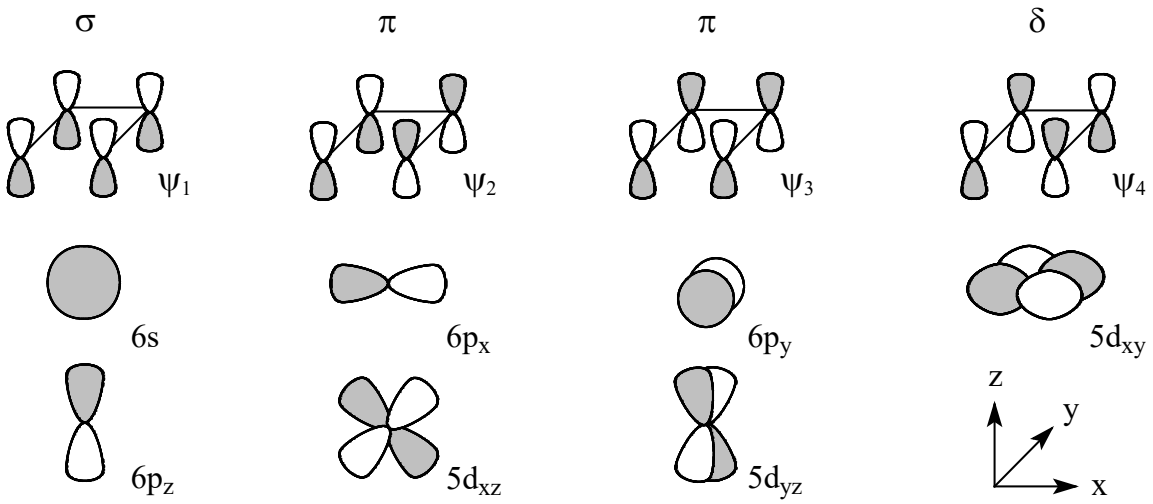


Abb. 13 Stark vereinfachte Bindungsverhältnisse bei η^4-Dienkomplexen der späten, elektronenreichen Übergangs-gangsmetalle. In der oberen Reihe sind exemplarisch die Grenzorbitale von 1,3-Butadien in *s-cis*-Konformation abgebildet, darunter die dazu passenden Metallorbitale.[108]

In Erweiterung des Dewar-Chatt-Duncanson-Konzepts lässt sich die Bindung [Ir]-(η^4-Dien) durch die Komponenten $\psi_1 \rightarrow$[Ir](σ), $\psi_2 \rightarrow$[Ir](π), $\psi_3 \leftarrow$[Ir](π) und $\psi_4 \leftarrow$[Ir](δ) beschreiben. Beide π-Wechselwirkungen sollten eine Verlängerung der terminalen C-C-Bindung und eine Verkürzung der internen C-C-Bindung bewirken. Dies ist eine Konsequenz der Depopulation von ψ_2, der Population von ψ_3 und der Lage der Knotenebenen für diese Ligandorbitale.[108] In **9** geht dieser Vorgang offenbar so weit, dass sich die „terminalen" Methinprotonen an C1 und C4 des Cyclohexadienliganden im ^{1}H-NMR-Experiment ähnlich wie aliphatische Protonen verhalten (vgl. Abschnitt 3.1.2.4).

Interessant ist auch das reversible temperaturabhängige Verhalten des Hydridsignals bei δ = -10.86: Bei tiefer Temperatur ist es durch Kopplung zu den Phosphorkernen erwartungsgemäß zu einem Triplett aufgespalten. Bei 15 °C verliert es seine Feinstruktur, um bei Raumtemperatur zu einem verbreiterten Singulett zu kollabieren.

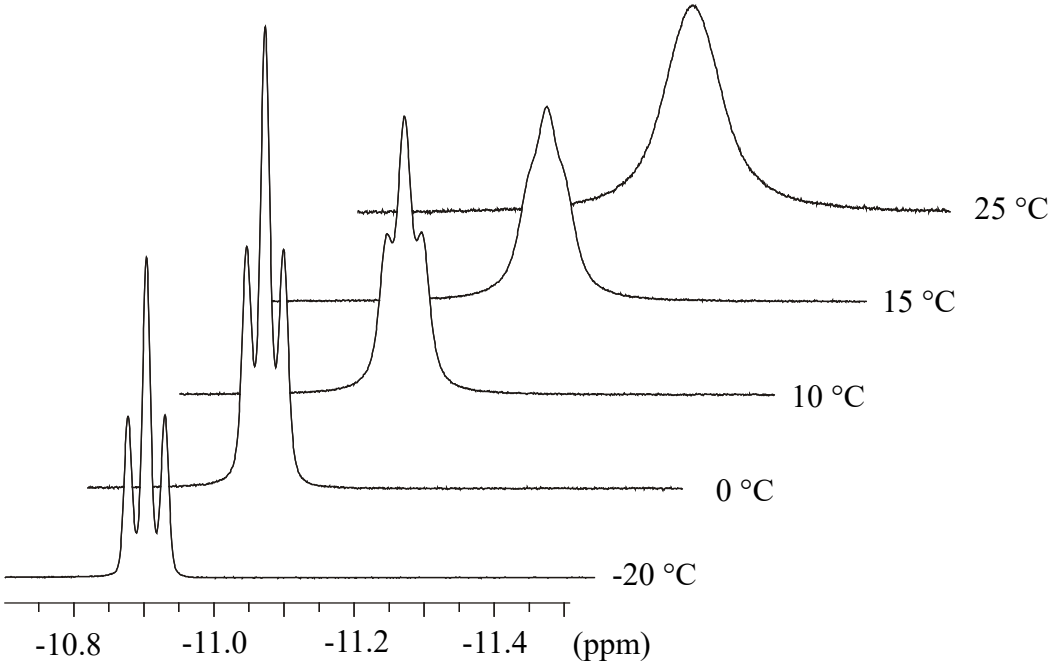
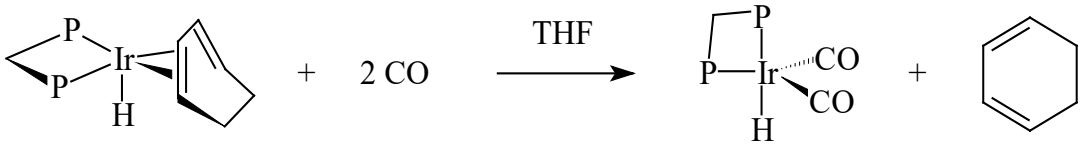


Abb. 14 ^{1}H-NMR-Hochfeldbereich von **9** bei verschiedenen Temperaturen in [D_8]THF (500 MHz).

Die spektroskopischen Daten legen nahe, dass bei Raumtemperatur ein dynamischer Prozess abläuft, von dem hauptsächlich der Hydridligand betroffen ist (vgl. Abschnitt 3.1.2.5). Von vielen Komplexen des Typs d^8-ML_5 ist bekannt, dass sie in Lösung fluktuierende Strukturen besitzen.[28, 31, 37, 57, 126, 127, 128] Auch das von A. Maier synthetisierte Dicarbonylhydrid (κ^2-dtbpm)IrH(CO)$_2$ (**10**) zeigt in Lösung ein dynamisches Verhalten. Bei tiefer Temperatur koppelt der Hydridligand in **10** mit zwei inäquivalenten Phosphorkernen, während die Phosphorkerne beim Erwärmen scheinbar äquivalent werden, was zu einer Triplett-Feinstruktur für das Hydridsignal bei Raumtemperatur führt.[31] Crabtrees kationisches Iridium(III)-Hydrid [IrH(κ^3-2-C_6H_4-6-PhC_5H_3N)(PPh_3)$_2$]$^+$ zeigt im ^{1}H-NMR ein Verhalten, das ganz dem von **9** entspricht: Im Hochfeldbereich erscheint bei Variation der Temperatur die gleiche Serie von Mustern wie in Abb. 14. Die Triplett-Feinstruktur des Hydridsignals bricht bei seinem Kation oberhalb von -40 °C zu einem verbreiterten Singulett zusammen.[130]

Um einen Eindruck von der relativen Stabilität des Komplexes und der Austauschbarkeit seines Cyclohexadienliganden zu gewinnen, wurde **9** einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre ausgesetzt. Bei geringem Überschuss von CO reagiert **9** vollständig ab. NMR-spektroskopisch lässt sich verfolgen, wie unter milden Bedingungen das von A. Maier bekannte Dicarbonylhydrid (κ^2-dtbpm)IrH(CO)$_2$ (**10**) neben nur einem unbekannten Nebenprodukt entsteht.[31]



9 **10**

Der umgekehrte Vorgang, die Reaktion von **10** mit einem Überschuss von 1,3-Cyclohexadien mit oder ohne Lösungsmittel, wird selbst unter Rückflussbedingungen nicht beobachtet. Obwohl Kohlenmonoxid über ein Überdruckventil entweichen könnte und damit irreversible Bedingungen geschaffen wären, tritt höchstens Freisetzung des Chelatliganden **1** ein. Damit erweist sich das Dicarbonylhydrid **10** als deutlich stabiler als **9**. Erfahrungsgemäß ist Kohlenmonoxid mit seinen hervorragenden Rückbindungseigenschaften [57] der beste Ligand für elektronenreiche (κ^2-dtbpm)Ir-Komplexe dieser Art.[5, 25, 31, 37]

3.1.2.4 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)IrH(η^4-C_6H_8) (9) im Kristall

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **9** in Pentan auf -50 °C gewinnen. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier asymmetrischen Einheiten zu je zwei Molekülen in der Elementarzelle.

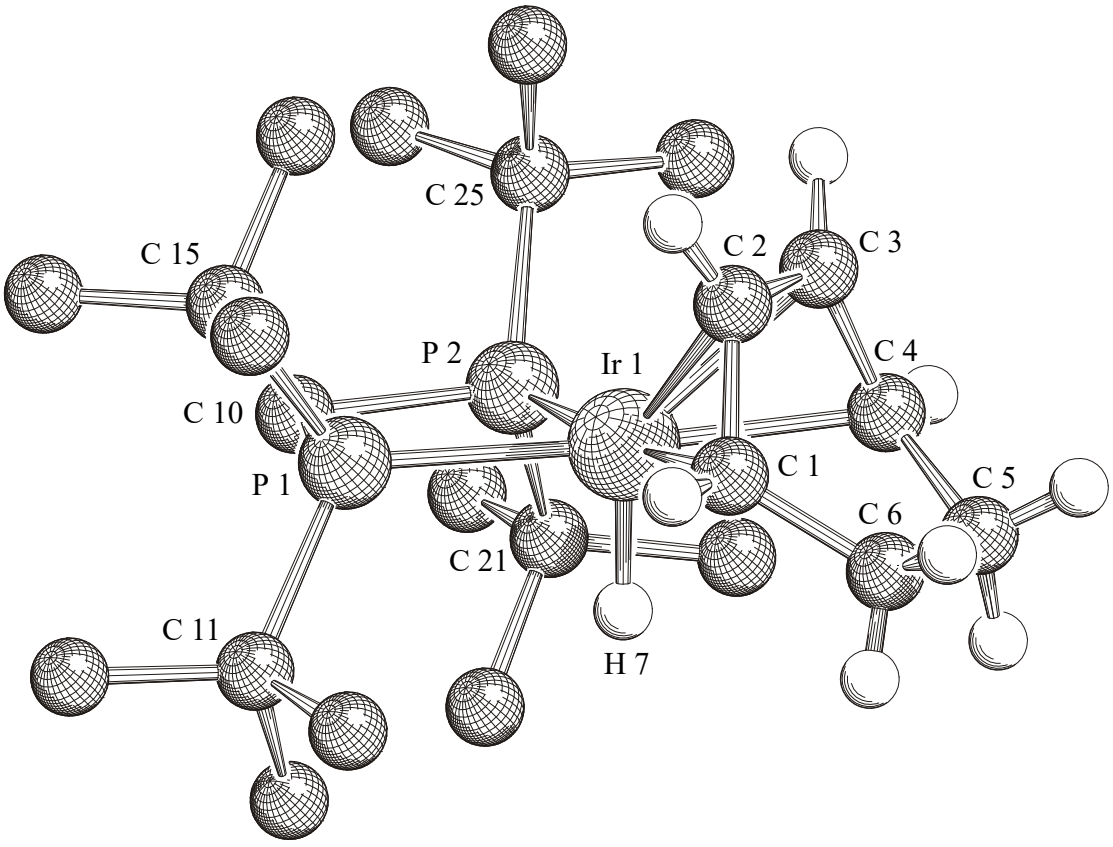


Abb. 15 Molekülstruktur von **9** im Kristall (SCHAKAL 92). Abgebildet ist nur eines der beiden unabhängigen Moleküle. Der Übersicht halber wurden die Wasserstoffatome am Chelatliganden weggelassen.

Tabelle 12 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **9**. Die Standardabweichungen in runden Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen. In eckigen Klammern stehen die Werte des zweiten unabhängigen Moleküls.

Ir1-P1	2.3023(9) [2.3041(8)]	P2-C10	1.875(4) [1.876(3)]
Ir1-P2	2.3037(8) [2.2995(10)]	P2-C21	1.911(4) [1.923(4)]
Ir1-C1	2.159(4) [2.173(4)]	P2-C25	1.922(4) [1.912(4)]
Ir1-C2	2.180(4) [2.195(4)]	C1-C2	1.444(7) [1.464(6)]
Ir1-C3	2.191(4) [2.177(4)]	C1-C6	1.496(6) [1.525(6)]
Ir1-C4	2.170(4) [2.153(4)]	C2-C3	1.409(7) [1.387(6)]
Ir1-H01	1.39(4) [1.46(3)]	C3-C4	1.447(6) [1.441(6)]
P1-C10	1.880(3) [1.867(3)]	C4-C5	1.522(6) [1.541(7)]
P1-C11	1.915(4) [1.923(4)]	C5-C6	1.509(7) [1.513(8)]
P1-C15	1.909(4) [1.910(4)]		

Tabelle 13 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **9**. Die Standardabweichungen in runden Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen. In eckigen Klammern stehen die Werte des zweiten unabhängigen Moleküls.

P1-Ir1-P2	74.25(3) [74.23(3)]	C2-C1-C6	119.0(4) [117.4(4)]
P1-C10-P2	95.5(2) [95.8(2)]	C2-C1-Ir1	71.4(2) [71.2(2)]
C10-P1-Ir1	95.07(11) [95.02(10)]	C2-C3-C4	113.2(4) [114.9(4)]
C10-P2-Ir1	95.16(10) [94.91(11)]	C2-C3-Ir1	70.8(2) [72.2(2)]
C1-Ir1-C4	72.7(2) [73.9(2)]	C3-C2-Ir1	71.6(2) [70.8(2)]
C1-Ir1-P1	106.23(12) [105.67(12)]	C3-C4-C5	118.5(4) [117.7(4)]
C1-Ir1-P2	175.09(14) [176.15(13)]	C3-C4-Ir1	71.4(2) [71.5(2)]
C4-Ir1-P1	176.38(11) [175.87(13)]	C4-C3-Ir1	69.8(2) [69.7(2)]
C4-Ir1-P2	106.49(12) [105.94(13)]	C4-C5-C6	110.3(4) [110.5(4)]
C1-C2-C3	113.9(4) [114.4(4)]	C5-C4-Ir1	111.2(3) [110.4(4)]
C1-C2-Ir1	69.8(2) [69.6(2)]	C6-C1-Ir1	112.3(3) [110.6(3)]
C1-C6-C5	110.7(4) [111.0(4)]		

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 359.98° [359.96°] auf und ist im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Der Chelatring erzwingt den Winkel P1-Ir-P2 von 74.25° [74.23°] am Metallzentrum, gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 95.5° [95.8°] verengt. Die Konformation des Chelatliganden **1** zeigt in **9** eine Besonderheit, denn im Gegensatz zu allen anderen diffraktometrisch erfassten Molekülstrukturen in dieser Arbeit außer **11** und zu den meisten anderen bisher erfassten Übergangsmetall-Komplexen mit **1,** stehen die *t*-Butylgruppen ekliptisch zueinander. Es ist der Platzbedarf des Hydridliganden, der das sonst übliche Eindrehen der *t*-Butylgruppen verhindert, denn sonst müsste sich eine der Methylgruppen direkt auf das Hydrid ausrichten.

Der Hydridligand konnte eindeutig lokalisiert und verfeinert werden. Er befindet sich in beiden unabhängigen Molekülen unter dem Iridium auf der Seite der Ethylenbrücke des Cyclohexadienliganden. Obwohl mit hoher Unsicherheit behaftet, müssen die gefundenen Bindungsabstände von 1.46 bzw. 1.39 Å im Literaturvergleich als ausgesprochen kurz bezeichnet werden

(Tabelle 14). Eine Erklärung vermag folgende Interpretation der Molekülstruktur zu liefern: Betrachtet man die Koordinationsgeometrie des 18-Valenzelektronenkomplexes **9** als verzerrt planar-quadratisch mit den Chelatliganden **1** und 1,3-Cyclohexadien in der Koordinationsebene, dann verbleibt das a_{1g}-Molekülorbital (im Wesentlichen mit d_{z^2}-Charakter) [57, 131] allein für die Wechselwirkung mit dem Wasserstoff, ohne dass ein gegenüberliegender Ligand durch Ausübung eines *trans*-Einflusses die Ir-H-Bindung schwächt.

Tabelle 14 Terminale Iridium-Hydride, geordnet nach fallenden Bindungsabständen [Å]. Daneben stehen die Wellenzahlen der zugehörigen IR-aktiven Streckschwingungen.

Verbindung	Typ	d(Ir-H)	ν [cm^{-1}]	Lit.
$(Tp^*IrH)_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}C_4H_3S)$	d^6-ML_6	1.91, 1.70		[132]
$IrH(C_6H_4PPh_2)_2(PPh_3)$	d^6-ML_6	1.82		[133]
$IrH(P\textit{i}\text{-}Pr_3)_2(\eta^4\text{-}C_4H_6)$	d^8-ML_5	1.77		[134]
$Cp^*IrH_2(PMe_3)(AlPh_3)$	„d^6-ML_6“	1.754, 1.610		[64]
$Tp^*IrH_2(\eta^2\text{-coe})$	d^6-ML_6	1.75, 1.67	2175	[116]
$IrH(\eta^3\text{-}C_4H_7)(PPN)$	d^6-ML_6	1.74		[135]
$(\kappa^3\text{-dtbpm´})IrBrH(PCy_3)$ (**26**)	d^6-ML_6	1.74	2159	
$[IrHL_2(PPh_3)_2]BF_4$	d^6-ML_6	1.72	2214	[136]
$IrH(CO)_2(PPh_3)_2$	d^8-ML_5	1.64	2029 [127]	[137]
$Cp^*IrHCy(PMe_3)$	d^6-ML_6	1.62 [1.55]	2098	[63]
$Cp^*IrH_3(SnPh_3)$	d^4-ML_7	1.61, 1.50, 1.47	2190, 2105	[67]
$Cp^*IrH(C_2H_3)(PMe_3)$	d^6-ML_6	1.61		[65]
$Tp^*IrH(C_2H_3)(PMe_2Ph)$	d^6-ML_6	1.6	2195	[19]
∅ Ir-H		1.60		[138]
$(\kappa^3\text{-dtbpm´})IrClH(PCy_3)$ (**27**)	d^6-ML_6	1.59	2157	
$(\kappa^2\text{-dtbpm})IrH(CO)_2$ (**10**)	d^8-ML_5	1.59	2030	[31]
$IrHCl_2(H_2)(P\textit{i}\text{-}Pr_3)_2$	d^6-ML_6	1.584	2264, 2197	[139]
$IrH(\eta^3\text{-}C_3H_4CN)(PPN)$	d^6-ML_6	1.54		[135]
$IrH_2Cl(P\textit{t}\text{-}Bu_2Ph)_2$	d^6-ML_5	1.533, 1,512		[139]
$[\{Cp^*IrH(PMe_3)\}_2(\mu\text{-}H)]PF_6$	d^6-ML_6	1.52, 1.47	2165	[66]
$TpIrH(\textit{cyclo}\text{-}C_8H_{13})(\eta^2\text{-}C_8H_{14})$	d^6-ML_6	1.51 [1.47]	2210	[118]
$IrHCl(\eta^3\text{-}1\text{-}PhC_3H_5)(PPh_3)_2$	d^6-ML_6	1.5	2208	[140]
$(Cp^*IrH)_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}BH_4)$	d^6-ML_6	1.47	2115	[67]
$Tp^*IrH(\textit{cyclo}\text{-}C_8H_{13})(\eta^2\text{-}C_8H_{14})$	d^6-ML_6	1.47		[116]
9	d^8-ML_5	1.46(3), 1.39(4)	2059	

Zunächst fällt auf, dass es sich bei der überwiegenden Mehrzahl der Beispiele um Iridium(III)-Komplexe handelt. Dies hängt zusammen mit der wohlbekannten Eigenschaft des Hydrids, als starker σ-Donor ohne Fähigkeit zur Rückbindung Übergangsmetalle in ihren höheren Oxidationsstufen zu stabilisieren.[67] Des Weiteren erstaunt die große Spannbreite: Die gemessenen Metall-Wasserstoff-Abstände variieren bei den in Tabelle 14 aufgeführten Beispielen um bis 0.52 Å. Bereits 1973 hat Churchill auf die Probleme bei der diffraktometrischen Erfassung von

Wasserstoff hingewiesen: Verschiedene Techniken liefern bei der selben Substanz unterschiedliche Werte und aufgrund der Erfassung von Elektronendichten können Bindungslängen systematisch verkürzt wiedergegeben werden.[142] Deswegen dürfen beim Vergleich verschiedener Komplexe untereinander auch nur ungefähre Trends aus den Daten in Tabelle 14 abgelesen werden.

Tabelle 15 Iridiumkomplexe mit η^4-gebundenen Butadien-artigen Liganden, geordnet nach fallenden Bindungsabstände [Å]. C1–4 sind analog definiert wie in **9** in Abb. 15.

Verbindung	d(Ir-C2/3)	d(Ir-C1/4)	d(C1/3-C2/4)	d(C2-C3)	Lit.
$IrH(P\textit{i}\text{-}Pr_3)_2(\eta^4\text{-}C_4H_6)$	2.202, 2.141	2.277,2.163	1.442, 1.433	1.408	[134]
9	2.195 [2.191], 2.177 [2.180]	2.173 [2.159], 2.153 [2.170]	1.464 [1.444], 1.441 [1.447]	1.409 [1.387]	
$(\kappa^2\text{-dtbpm})IrH(\eta^4\text{-}C_7H_{10})$ (**11**)	2.191	2.189	1.538	1.36	
$Ir(2\text{-Furyl})(\eta^4\text{-}C_6H_8)$	2.160, 2.150	2.197, 2.189	1.416, 1.407	1.426	[144]
$Cp^*Ir(\eta^4\text{-}C_{10}H_{10}S)$	2.16, 2.13	2.17, 2.17	1.45, 1.36	1.47	[71]
$Ir(\eta^5\text{-}C_7H_9)(\eta^4\text{-}1,3\text{-}C_7H_{10})$	2.15, 2.10	2.20, 2.11	1.40, 1.37	1.41	[145]
$[IrL_3(\eta^4\text{-}C_4H_6)]PF_6$	2.146, 2.141	2.149, 2.115	1.461, 1.433	1.381	[119]
$Ir(\eta^5\text{-}C_9H_7)(\eta^4\text{-}C_4HR_5)$	2.143, 2.109	2.189, 2,140	1.483, 1,445	1.449	[83]
$Cp^*Ir(\eta^4\text{-}C_{12}H_{10}S)$	2.14, 2.11	2.18, 2.12	1.49, 1.42	1.44	[71]
$[Cp^*Ir(\eta^4\text{-}2\text{-}(PMe_3)C_6H_5O)]BF_4$	2.14, 2.11	2.14, 2.14	1.43, 1.41	1.40	[77]

Alle Komplexe in Tabelle 15 sind ausnahmslos vom Typ d^8-ML_5. Da keine anderen Beispiele gefunden werden konnten, liegt die Vermutung nahe, dass stabile η^4-Dien-Komplexe ein elektronenreiches Metall in einer niedrigen Oxidationsstufe benötigen. Die Grenzorbitale ψ_1 bis ψ_3 von 1,3-Butadien in *s-cis*-Konformation weisen prinzipiell die gleiche Symmetrie auf wie die Grenzorbitale des Allylanions.[108, 147]

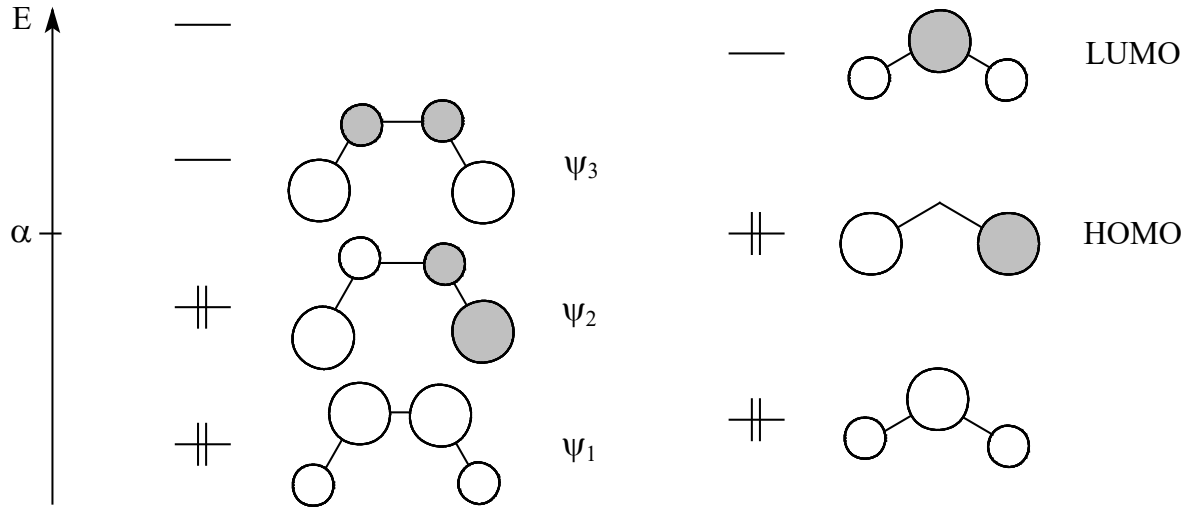
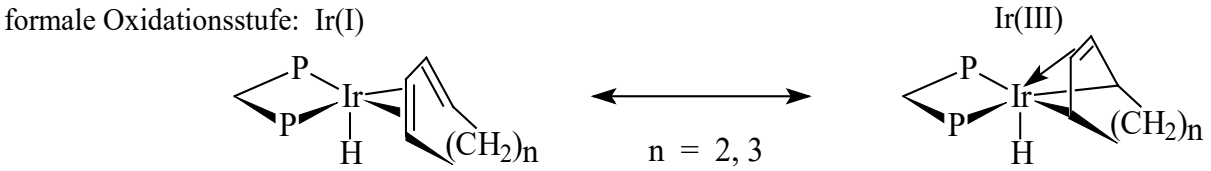


Abb. 16 Grenzorbitale eines 1,3-Diens in *s-cis*-Konformation im Vergleich mit den Grenzorbitalen des Allylanions nach der Hückel-Näherung.[108, 147, 148] Der Referenzwert α entspricht der Energie eines isolierten 2p-Atomorbitals.[104]

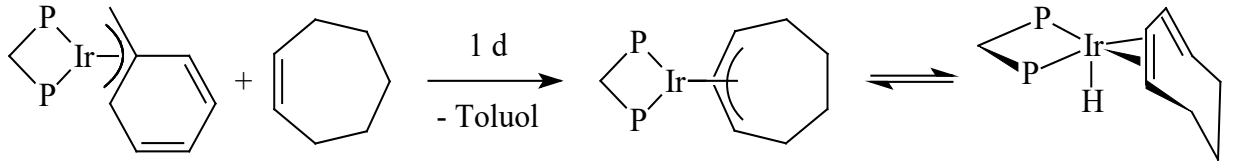
Die tragende Rolle der Bindung in η^3-Allyl-Metallkomplexen spielt die π-Hinbindung aus dem HOMO des Allylanions.[5, 51] Eine analoge Wechselwirkung ist zwar auch bei einem Dien möglich, aber das HOMO des Diens hat im Gegensatz zum Allylanion bindenden Charakter und liegt energetisch tiefer, was eine ungünstigere Voraussetzung für den Abfluss von Elektronen ist.[108] Also gewinnt im Fall des Diens die π-Rückbindung in das LUMO des Diens an Bedeutung, welches im Vergleich mit dem LUMO des Allylanions tiefer in der Energie liegt und daher noch besser als jenes mit dem HOMO des Metallfragments wechselwirken kann. Ein Elektronenfluss vom Metall auf den Liganden funktioniert dabei umso besser, je elektronenreicher das Metall ist. Entsprechend diesen Vorstellungen findet man nicht nur eine Aufweitung der ehemaligen Doppelbindungen C1-C2 und C3-C4 um bis zu 0.131 Å gegenüber freien 1,3-Cyclohexadienderivaten,[149] sondern auch eine merkliche Verkürzung der zentralen Bindung C2-C3 um bis zu 0.057 Å durch Population von ψ_3. Man kann also davon ausgehen, dass die mit durchschnittlich 2.165 Å [2.163 Å] stark gebundenen und merklich pyramidalisierten Kohlenstoffatome C1 und C4 ihren Olefincharakter eingebüßt haben, während sich, extrem formuliert, zwischen C2 und C3 eine Doppelbindung ausgebildet hat. Diesen Verhältnissen kann man durch Formulierung einer mesomeren Grenzstruktur Rechnung tragen:[14]



Insgesamt scheint der Cyclohexadien-Ligand dennoch relativ locker gebunden zu sein, denn die Abstände des Iridiums zu den Ligand-Kohlenstoffen rangieren im Literaturvergleich im oberen Bereich. Nur bei den (κ^2-dtbpm)-Komplexen **9** und **11** sind die Entfernungen zu den zentralen Kohlenstoffatomen C2 und C3 größer als zu C1 und C4, bei allen Beispielen, die in der Fachliteratur zu finden waren, ist die Situation umgekehrt.

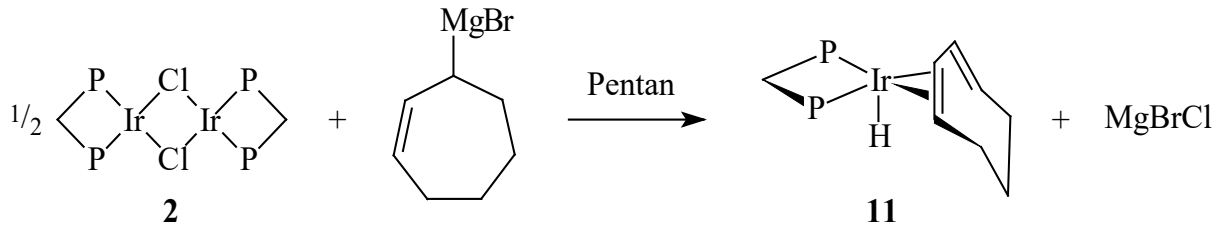
3.1.2.5 Cyclohepten

Versetzt man eine Lösung von **3** in [D_8]THF mit einem Überschuss von Cyclohepten, dann kann man im NMR-Spektrometer die Abnahme von **3** bei Raumtemperatur mitverfolgen. Nach einem Tag ist **3** nicht mehr nachzuweisen, dafür ist vorwiegend ein neues Produkt entstanden. Vergleichbare Signale in den Kernresonanzspektren legen in Analogie zur Umsetzung von **3** mit Cyclohexen (Abschnitt 3.1.2.3) den gleichen Reaktionsablauf nahe:



3 **11**

Das erwartete Aktivierungsprodukt (η^4-1,3-Cycloheptadien)hydridobis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)-methan]iridium(I) (**11**) wird ebenfalls auf unabhängigem Weg synthetisiert. Durch Bromierung von Cyclohepten in Allylstellung mit *N*-Bromsuccinimid nach Wohl-Ziegler [81, 104] erhält man racemisches 3-Bromcyclohepten, welches mit Magnesium zum entsprechenden Grignard-Reagenz umgesetzt werden kann. Das metallierte Cyclohepten reagiert unter milden Bedingungen mit dem in Suspension vorgelegten Chlorodimer **2**:



2 **11**

Nach Abtrennung der Salzfracht scheiden sich aus dem orange Filtrat beim Einengen farblose Kristalle ab. Deren Massenspektrum zeigt den erwarteten Molekül-Ionenpeak bei m/z = 592.0 mit einem Isotopenmuster, das mit dem berechneten übereinstimmt. Der schrittweise Verlust von *t*-Butylgruppen wird auch bei **11** begleitet von einer Dehydrierung der Fragment-Ionen. Im niederen Massenbereich beobachtet man Fragmente, die charakteristisch für Aromaten sind, insbesondere findet man bei m/z = 91.0 ein starkes Signal passend zur Masse des Tropyliumions. Bei tiefen Temperaturen entfärbt sich die Mutterlauge vollständig in reversibler Weise. Die NMR-Spektren der unabhängig gewonnenen Kristalle stimmen mit denen des Hauptprodukts **11** der C-H-Aktivierung überein.

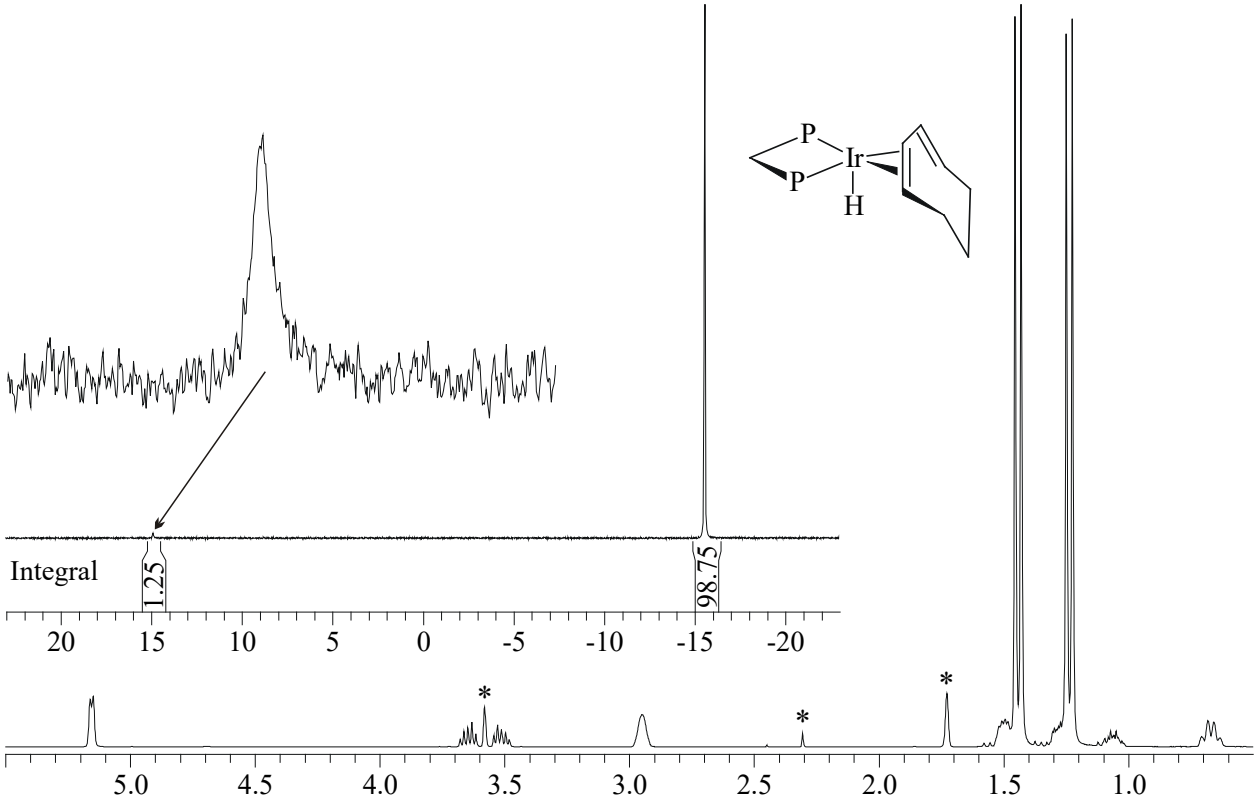
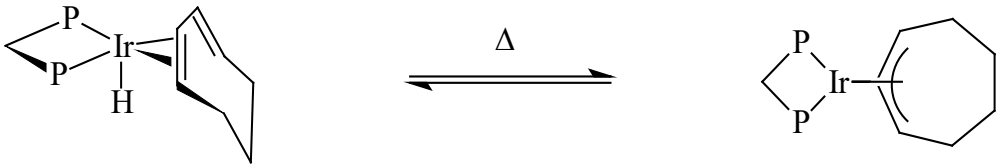


Abb. 17 Oben ^{31}P-NMR-Spektrum mit vergrößertem Tieffeldausschnitt, unten Tieffeldbereich des ^{1}H-NMR-Spektrums von **11**, beide in [D$_8$]THF bei 25 °C. Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern gekennzeichnet.

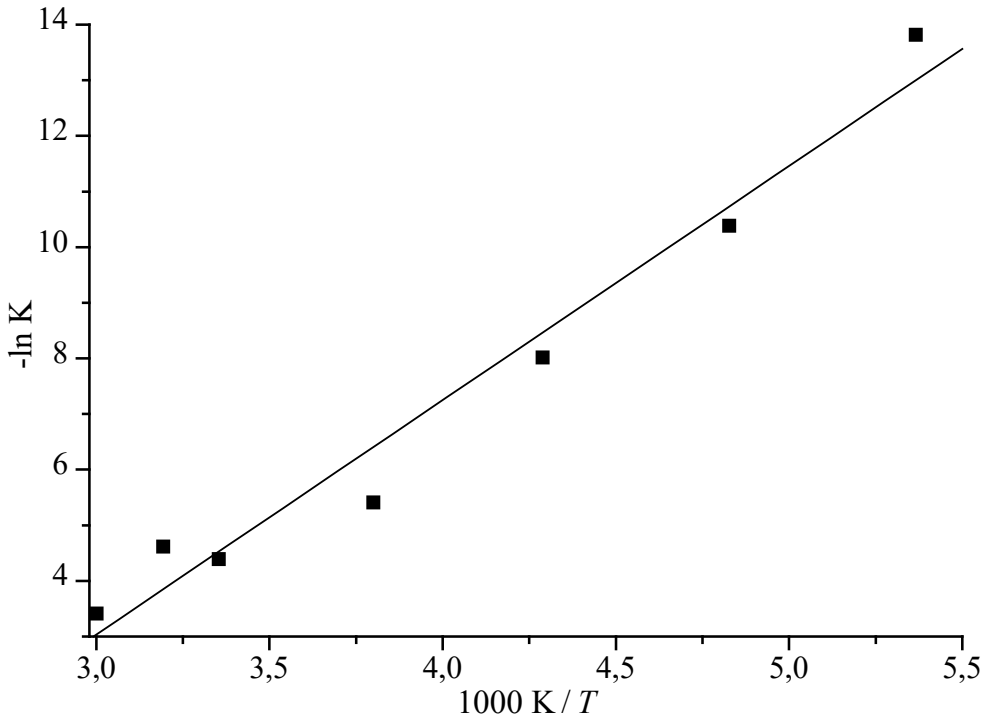
Bei der ^{31}P-NMR-Untersuchung findet man neben dem erwarteten Singulett für die enantiotopen Phosphorkerne ein zusätzliches schwaches Signal bei δ = 14.9 mit etwa einem Hunderstel der Intensität. Dieses kann reversibel bei -87 °C zum Verschwinden gebracht oder bei 60 °C auf knapp 4 % der Gesamtintensität verstärkt werden. Anhand der typischen chemischen Veschiebung [5, 25] und aufgrund der Tatsache, dass diese nicht hydridische, C_S-symmetrische Spezies in einem schnellen reversiblen Gleichgewicht mit **11** stehen muss, wird sie als (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_7H_{11}) identifiziert. Damit erklärt sich gleichzeitig die orange Farbe der Lösung bei Raumtemperatur, denn alle bisher beobachteten η^3-Allylkomplexe am [(κ^2-dtbpm)Ir]-Fragment sind orangerot bis rot, während die d^8-ML$_5$-Hydride **9** und **10** farblos sind.



100 % **11** bei -87 °C 4 % bei +60 °C

Die ungünstige Gleichgewichtslage selbst bei erhöhter Temperatur erlaubt zwar keine exakte Bestimmung der Reaktionsparameter, trotzdem werden die ^{31}P-NMR-Daten einer van´t-Hoff-Analyse unterzogen.[189] Die Auftragung der Gleichgewichtskonstante K gegen die inverse Temperatur erlaubt die Bestimmung der Reaktionsenthalpie auf nicht kalorimetrische Weise und somit

wenigstens eine grobe Abschätzung der Reaktionsparameter der beschriebenen Gleichgewichtsreaktion.[190, 191]



Geradensteigung m = $\Delta_R H \cdot R^{-1}$ (Regressionskoeffizient R = 0.98413)

⇨ $\Delta_R H \approx 35.0$ kJ mol^{-1} in [D$_8$]THF

$\Delta_R G = -RT \cdot \ln K$ mit K = [Produkt] · [Edukt **11**]$^{-1}$

⇨ $\Delta_R G \approx 10.9$ kJ mol^{-1} in [D$_8$]THF

Aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung[190] $\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$ folgt für 298 K:

⇨ $\Delta_R S \approx 81$ J K^{-1}mol^{-1}, also $\Delta_R S > 0$ in [D$_8$]THF

Abb. 18 Abschätzung der thermodynamischen Parameter der Gleichgewichtsreaktion (Grafik ORIGIN 4.0).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **11** ist analog zu **9** aufgebaut. Auch bei **11** ist das Signal für die Protonen H1 und H4 an den Enden der konjugierten Doppelbindungen bei δ = 2.95 stark zu hohem Feld verschoben und verbreitert. Die Resonanzen der sechs aliphatischen Protonen des Siebenrings werden zum Teil von den zwei Dubletts für die *t*-Butylgruppen bei δ = 1.24 und 1.44 verdeckt. Aufgrund der diastereotopen Halbräume bezogen auf die Chelatringebene differenzieren sich die beiden Protonen der Methylenbrücke von **1** und erscheinen getrennt bei δ = 3.51 und 3.65 mit Mustern höherer Ordnung. In einer Temperaturreihe lässt sich das Verhalten des Hydridsignals bei δ = -10.68 verfolgen:

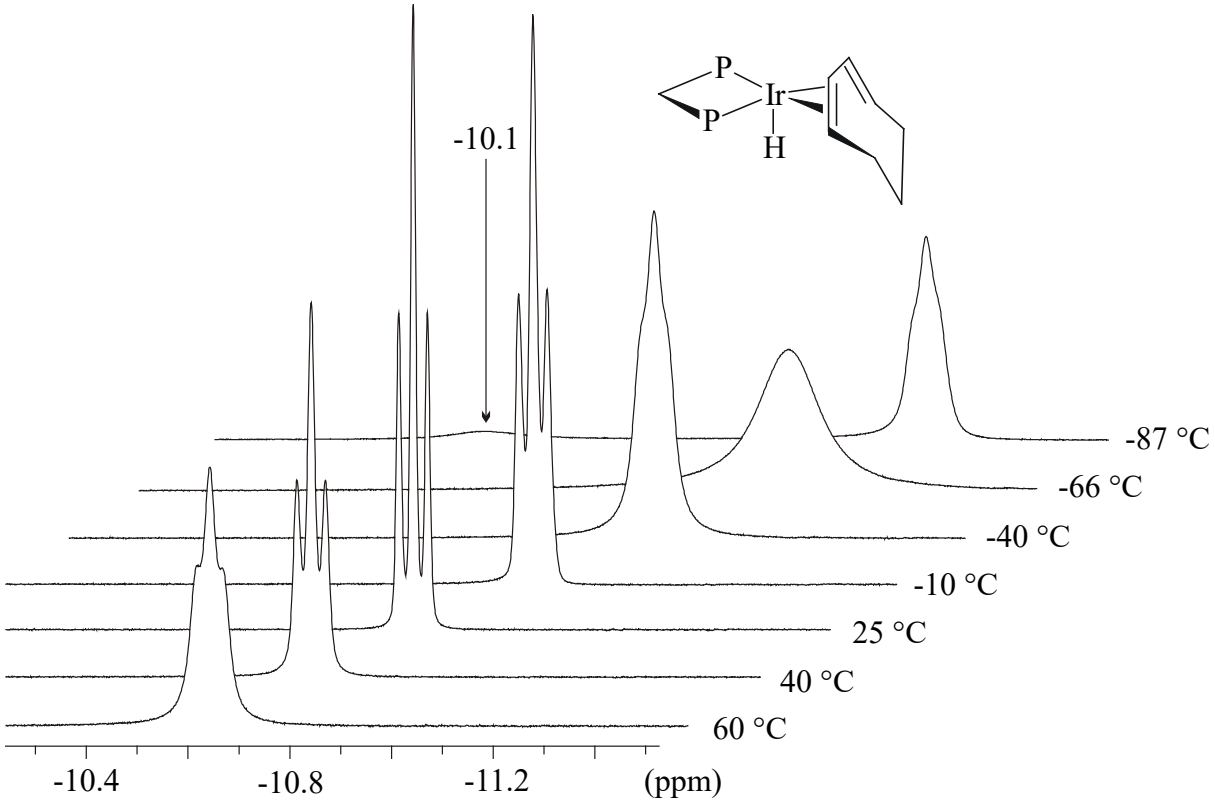


Abb. 19 ^{1}H-NMR-Hochfeldbereich von **11** in [D_8]THF bei verschiedenen Temperaturen.

Für den Verlust der Feinstruktur des Hydridsignals beim Erhitzen kommen verschiedene Ursachen in Frage: Grundsätzlich verschlechtert sich die Auflösung der Spektren merklich bei Messungen über Raumtemperatur. Eine schnelle Gleichgewichtsreaktion zwischen **11** und (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_7H_{11}) könnte ebenfalls für die beobachtete Signalverbreiterung sorgen. Schließlich kommen für das Kollabieren der Triplettstruktur beim Erhitzen dynamische Proszesse wie bei **9** in Frage, nämlich eine fluktuierende Molekülstruktur (Abschnitt 3.1.2.3), die sich spektroskopisch vor allem in der Form des Hydridsignals bemerkbar macht.

Wird die Lösung von **11** in [D_8]THF abgekühlt, so bricht bei etwa -40 °C die Feinstruktur des Hydridsignals wiederum zusammen. Solch ein Prozess bei tiefer Temperatur wird bei **9** bis hinab zu -60 °C nicht beobachtet. Kühlt man noch weiter auf -87 °C, dann entfärbt sich die Lösung völlig und es taucht ein neues schwaches Signal bei δ = -10.10 auf. Gleichzeitig gesellt sich im ^{31}P-NMR-Spektrum zu dem Singulett für die isochronen Phosphorkerne von **11** ein verbreitertes Signal bei δ = -21.3 mit einem Zehntel der Gesamtintensität. Demnach lässt sich bei sehr tiefer Temperatur ein isomerer Hydridokomplex ausfrieren, in dem der Hydridligand auf der anderen Seite der Koordinationsebene stehen könnte. Die Existenz von Konfigurationsisomeren wird erklärbar durch die Annahme von Pseudorotationsprozessen im fünffach koordinierten Komplex **11**. Da zwei bidentate Chelatliganden die Flexibilität der Koordinationssphäre einschränken, ist dabei ein Turnstile-Mechanismus wahrscheinlicher als die sonst übliche Pseudorotation bei mo-

nodentaten Liganden.[207] Eine Rotation des η^4-Cycloheptadienliganden um die Metall-Ligand-Bindungsachse wird noch plausibler, wenn man ihn mit dem Cyclopentadienylliganden vergleicht (Abb. 20). Für η^5-Cyclopentadienylkomplexe werden im Allgemeinen sehr kleine Rotationsbarrieren gefunden (Abschnitt 3.1.1.1).

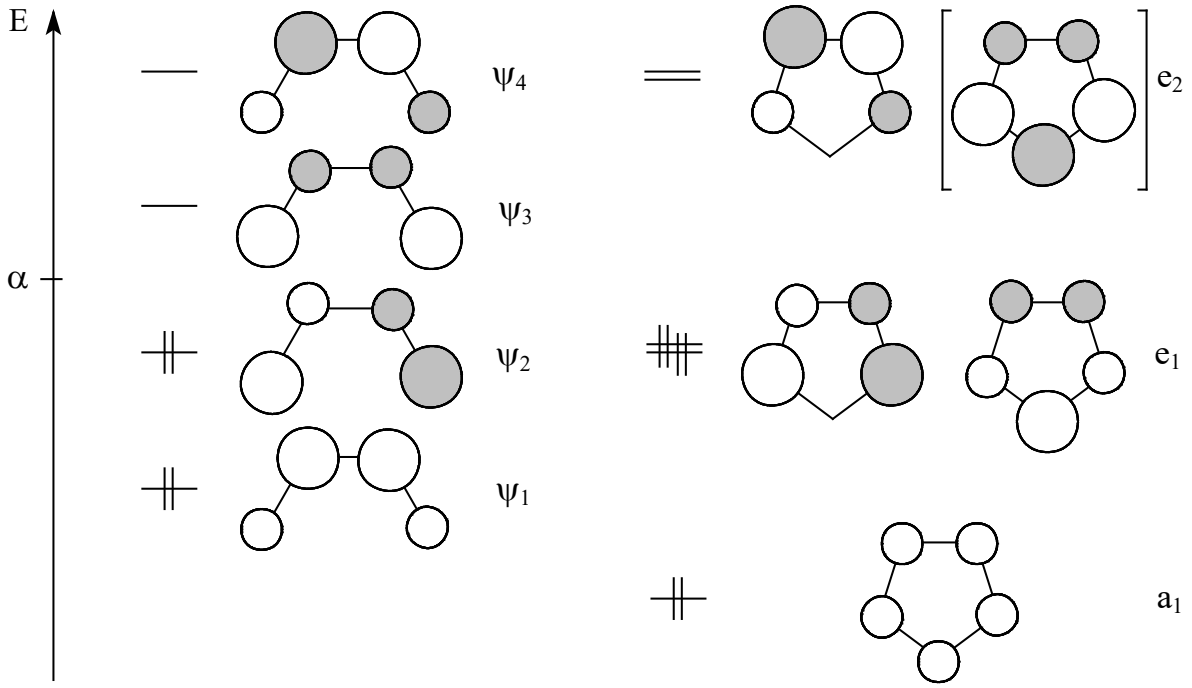


Abb. 20 Grenzorbitale eines 1,3-Diens in *s-cis*-Konformation im Vergleich mit den Grenzorbitalen des Cyclopentadienylanions nach der Hückel-Näherung.[108, 148] Der Referenzwert α entspricht der Energie eines isolierten 2p-Atomorbitals.[104]

Die π-Orbitalsätze a_1, e_1 und e_2 des Cyclopentadienyl-Systems haben, mit Ausnahme eines der beiden unbesetzten Grenzorbitale in e_2, prinzipiell die gleiche Symmetrie wie vier Grenzorbitale ψ_{1-4} eines 1,3-Diens in *s-cis*-Anordnung.[108] Das LUMO ψ_3 des 1,3-Diens wird natürlich erst bei Koordination an ein Metallfragment mit Elektronen populiert, trotzdem wird in Abb. 20 die Analogie zwischen den beiden π-Systemen offenkundig.

Es gibt noch ein weiteres Indiz für die Existenz isomerer Hydridspezies. Im IR-Spektrum zeigt **11** deutlich abgesetzte Banden bei 3015 und 2994 cm^{-1}, was den Einbau des ungesättigten Liganden belegt. Im für Metall-Hydride charakteristischen Bereich findet man eine Doppelbande, bestehend aus einer mittelstarken Absorption bei 2046 cm^{-1} und einer zweiten, schwächeren bei 2084 cm^{-1}, also bei 0.45 kJ mol^{-1} höherer Energie. Die Tatsache, dass das Hydrid alternative Positionen einnimmt, lässt sich auch durch eine zweidimensionale ^{1}H-NMR-Untersuchung unter Ausnutzung des Kern-Overhauser-Effekts belegen.[53]

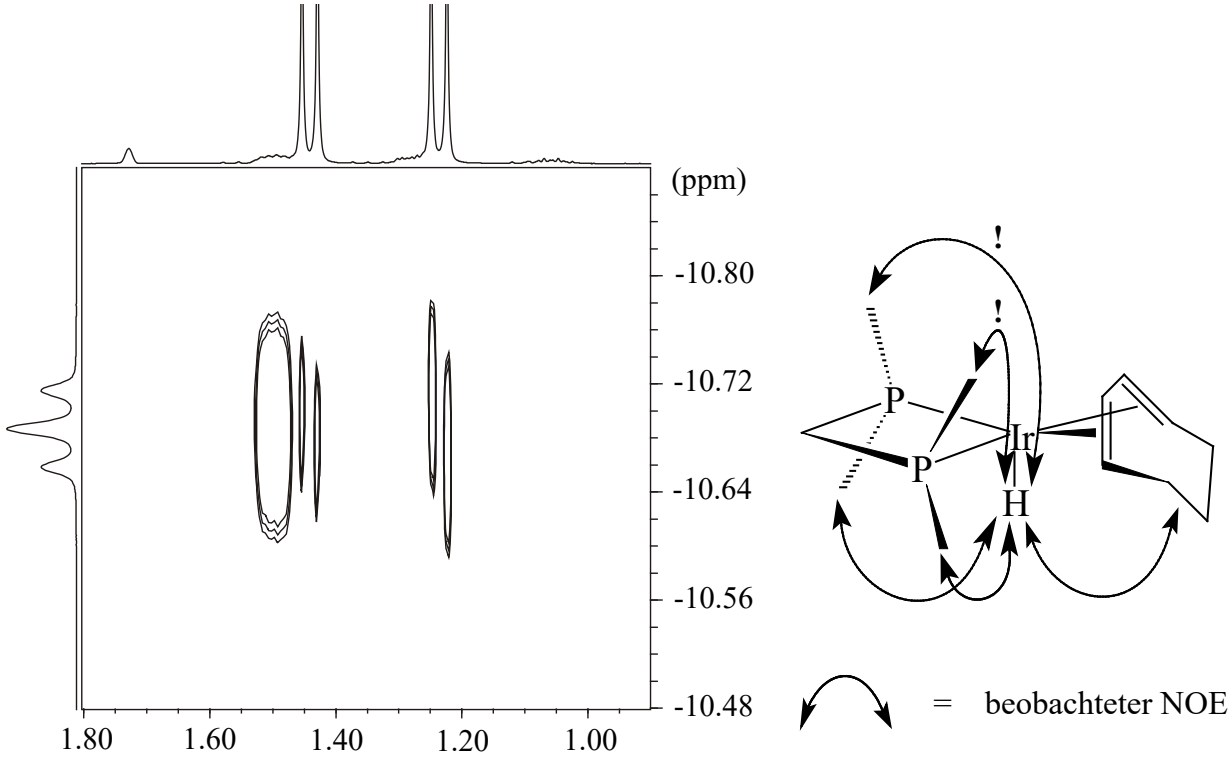


Abb. 21 Ausschnitt aus dem ^{1}H-Shift-korrelierten NOESY-Spektrum [85] von **11** bei 25 °C. Auf der vertikalen Achse ist der Hochfeldbereich gewählt, auf der horizontalen Achse sind die Dubletts der *t*-Butylgruppen des koordinierten Chelatliganden (**1**) sowie die aliphatischen Signale des Cyclohexadiens zu sehen.

Das zweidimensionale NMR-Spektrum zeigt Kreuz-Peaks zwischen Hydridsignal und aliphatischen Resonanzen des Cyclohexadienliganden, aber auch zu *beiden* Dubletts der *t*-Butylgruppen. Damit ein nicht skalarer Magnetisierungstransfer beobachtet werden kann, müssen sich die betreffenden Dipole in räumlicher Nähe zueinander befinden. Da die für die longitudinale Relaxation verantwortliche Wechselwirkung umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes ist,[53] kann der Maximalabstand dafür auf etwa 3 Å eingegrenzt werden.[85] Bei der Röntgenstrukturanalyse von **9** wurden alle Wasserstoffatome gefunden. Die Entfernungen des Hydrids zu den Wasserstoffatomen der *t*-Butylgruppen auf der anderen Seite des Chelatrings liegen alle zwischen 6.45 (H28A) und 4.41 Å (H26A). Um also alle NOEs beobachten zu können, muss der analog gebaute Komplex **11** in Lösung in Form diastereomerer Hydride vorliegen, die bezüglich der NMR-Zeitskala in schnellem Gleichgewicht miteinander stehen.

3.1.2.6 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)IrH(η^4-C_7H_{10}) (11) im Kristall

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **11** in Toluol auf -40 °C gewinnen. Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmc2_1$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

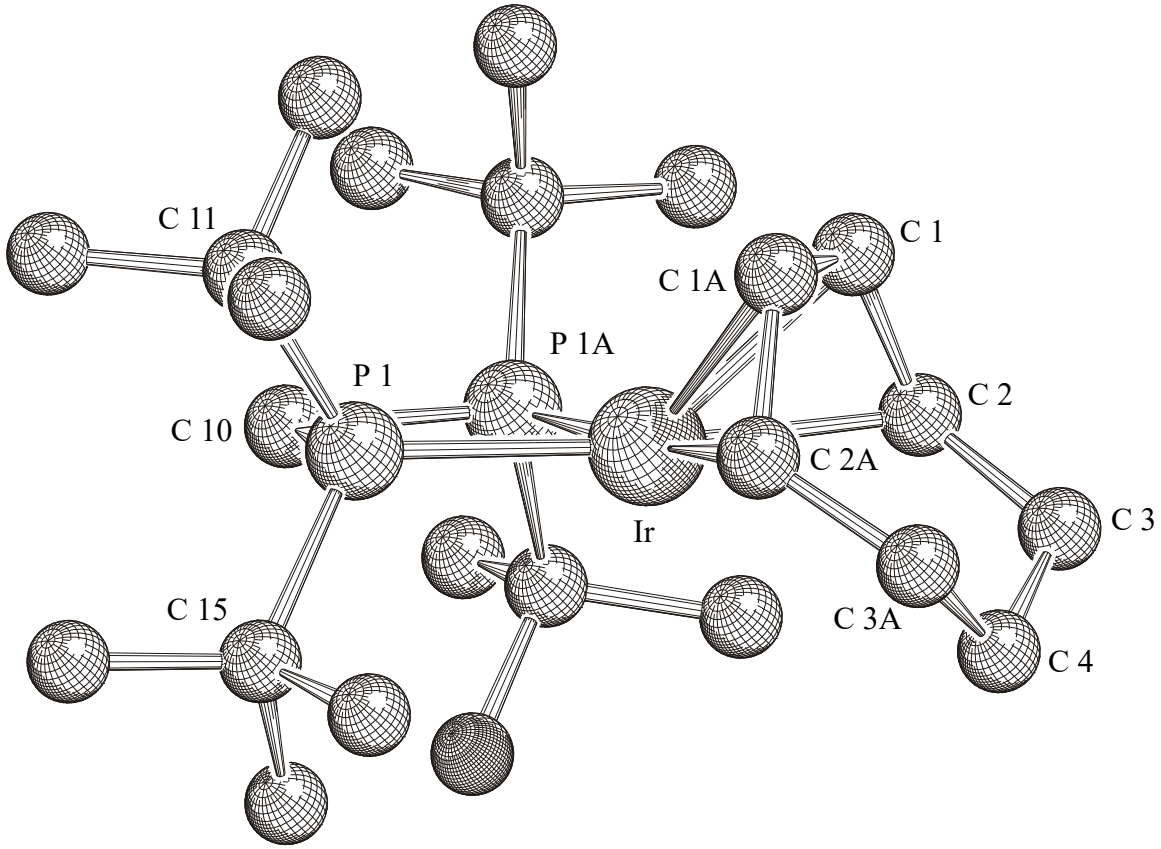


Abb. 22 Molekülstruktur von **11** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht halber wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Der Hydridligand konnte nicht lokalisiert werden und ist daher nicht im Strukturmodell enthalten (spektroskopischer Nachweis im vorangehenden Abschnitt 3.1.2.5).

Tabelle 16 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **11**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

Ir-P1	2.307(2)	C1-C1A	1.36(2)
Ir-C1	2.189(9)	C1-C2	1.538(19)
Ir-C2	2.191(9)	C2-C3	1.523(14)
P1-C10	1.889(8)	C3-C4	1.490(15)

Tabelle 17 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **11**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-C10-P1A	95.1(5)	C2-Ir-C2A	81.2(6)
P1-Ir-P1A	74.37(10)	C2-C1-C1A	119.1(6)
C10-P1-Ir	95.2(3)	C2-C3-C4	115.4(9)
C2-Ir-P1	173.8(4)	C3-C2-C1	120.6(9)
C2-Ir-P1A	102.0(3)	C3-C4-C3A	114.1(17)

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 359.87° auf und ist im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Der Chelatring erzwingt den Winkel P1-Ir-P1A von 74.37° am Metallzentrum, gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 95.1° verengt.

Die Winkelsumme in der Chelatringebene um das Metallzentrum herum beträgt 359.57°, die Kohlenstoffatome C2 und C2A ragen um 6.2° aus dieser Ebene heraus. Die Geometrie des Komplexes lässt sich am besten als quadratische Pyramide beschreiben, wobei das Metallzentrum innerhalb der Pyramide sitzt und der nur spektroskopisch nachgewiesene Hydridligand die apikale Position besetzt. Neben dem erforderlichen Ladungsausgleich gibt es noch einen weiteres Indiz für die Koordination eines Hydrids an das Iridiumzentrum. Wie bei **9** stehen die *t*-Butylgruppen ekliptisch zueinander, um die direkte Wechselwirkung einer Methylgruppe mit dem Hydrid zu vermeiden.

11 präsentiert sich im Festkörper auch sonst analog dem homologen Komplex (κ^2-dtbpm)IrH(η^4-C_6H_8) (**9**), dessen Struktur ausführlich in Abschnitt 3.1.2.4 diskutiert worden ist. Bei **11** weitet sich die ehemalige Doppelbindung zwischen C1-C2 mit 0.205 Å gegenüber freien 1,3-Cyclohexadienderivaten [149] sogar noch weiter auf, so dass jetzt mit 1.538 Å eine typische Einfachbindungslänge vorliegt. Entsprechend wird die zentrale Dienbindung um 0.084 Å drastisch gekürzt und nähert sich mit 1.38 Å dem Wert isolierter Doppelbindungen.[81] Man kann also auch bei **11** davon ausgehen, dass die Kohlenstoffatome C1 und C4 ihren Olefincharakter eingebüßt haben, während sich zwischen C2 und C3 die Bindungsordnung erhöht hat.

Beispiele für Komplexe mit Siebenringen sind rar in der Literatur. Müller, der sich ebenfalls mit Serien homologer π-Olefin-Komplexe des Iridiums beschäftigt hat, konnte nach einigen synthetischen Schwierigkeiten Ir(η^5-C_7H_9)(η^4-1,3-C_7H_{10}) isolieren und charakterisieren (Tabelle 15). In Lösung beschreibt er diese Spezies ebenfalls als eine fluktuierende Verbindung, die bei tiefer Temperatur in die diffraktrometrisch erfasste Festkörperstruktur übergeht.[145]

3.1.3 Lineare 1-Alkene

In diesem Abschnitt wird das Verhalten von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-CH_2Ph) (**3**) gegenüber linearen endständigen Olefinen $H_2C{=}CHCH_2R$ diskutiert. Analog zu O. Stecks Umsetzung von **3** mit Propen (R = H) wird ein Angriff in 3-Position unter Ausbildung der entsprechenden Allylkomplexe erwartet.[5] Schließt man sigmatrope Umlagerungen aus, so muss man trotzdem mit wenigstens zwei Konfigurationsisomeren rechnen. Die Stellung des Alkylrests wird dabei mit *syn* und *anti* bezeichnet,[14, 17, 18, 22, 69, 88, 103, 135, 150] das zentrale Methinproton besetzt die *meso*-Position der Allyleinheit.[57]

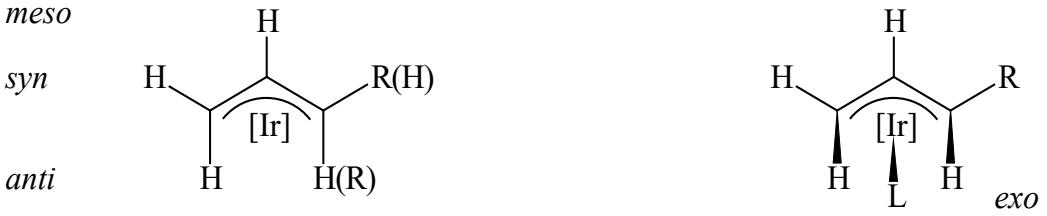


Abb. 23 Stereochemie am Allylliganden mit Blick auf das Metallfragment [Ir] = [(κ^2-dtbpm)Ir]. Bei Aufweitung der Koordinationssphäre steht der zusätzliche Ligand L = Alken, CO, PPh_3 in *exo*-Stellung bezüglich der Allyleinheit.

3.1.3.1 1-Hexen

Kondensiert man auf den Benzylkomplex **3** bei tiefer Temperatur 1-Hexen (I_1 = 9.44 eV,[100] die Donorfähigkeit korreliert mit I_1) auf und lässt den Ansatz langsam auftauen, so kann man sehen, dass **3** bei -40 °C beginnt in Lösung zu gehen. NMR-spektroskopisch lässt sich **3** von Anfang an nicht detektieren, was nichts anderes bedeutet, als dass **3** sofort abreagiert, wenn er in Lösung geht. Findet man im ^{31}P-NMR-Spektrum bei -40 °C zunächst nur Anhaltspunkte für ein asymmetrisches Primärprodukt, so zeigen Aufnahmen bei -20°C weitere Signale. Wenn im eingesetzten 1-Hexen metallkatalysiert Isomerisierungen zu den thermodynamisch stabileren 2- bzw. 3-Hexenen stattfinden sollten, müsste man in Anbetracht der möglichen *syn-/anti*-Stellungen in den Produkten mit einem Gemisch aus sechs isomeren Enantiomerenpaaren rechnen (Abb. 24 oben). Das gleiche Palette substituierter η^3-Allylkomplexe könnte auch nachträglich durch intramolekulare Umlagerungen im koordinierten η^3-2-Hexenylliganden entstehen.

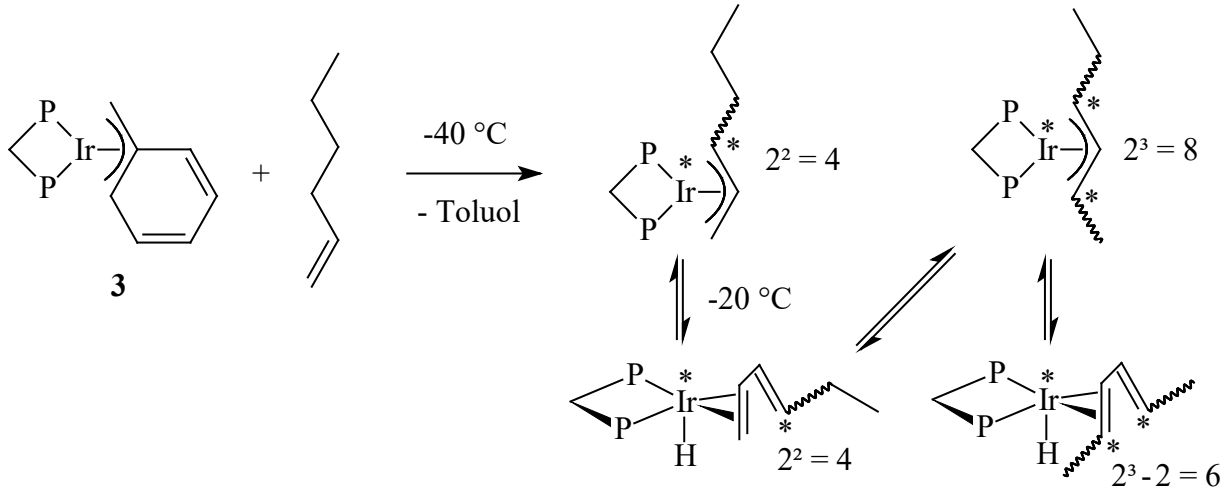


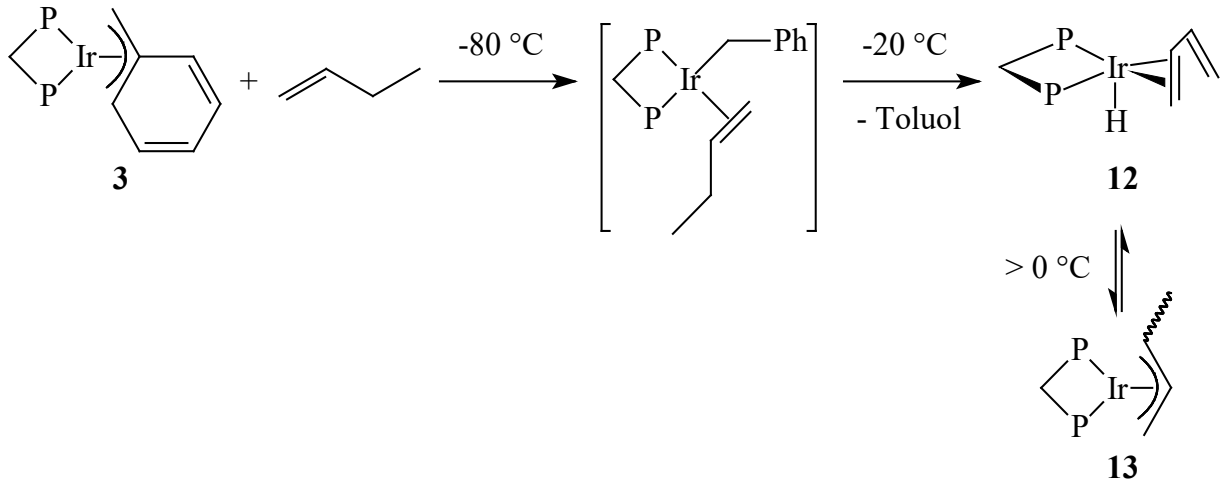
Abb. 24 Überlegungen zu möglichen Produkten bei der Akivierung von 1-Hexen durch **3**. Stereogene Zentren [151] sind mit einen Stern gekennzeichnet. Neben den Konstitutionsisomeren ist die maximal mögliche Zahl stereosiomerer Komplexe gemäß der Regel von Pasteur vermerkt.[152] Zwei der η^4-2,4-Hexadien-Hydridokomplexe rechts unten enthalten eine Spiegelebene, sind also achiral und deswegen identisch mit ihren Spiegelbildern.

Zieht man zusätzlich in Betracht, dass durch Wasserstoffverschiebung, wie in den Abschnitten 3.1.2.3, 3.1.2.5 und 3.1.3.2 für **9**, **11**, und **12** nachgewiesen, weitere Tautomere in Form von Butadien-Hydridokomplexen entstehen können, dann vergrößert sich die Zahl denkbarer isomerer Produkte auf 22. Tatsächlich kann man durch parallele Beobachtung des Hochfeldbereichs im ^{1}H-NMR-Experiment ab -20 °C mindestens eine Hydridospezies belegen: Das Triplett bei δ = -10.24 ist sowohl in chemischer Verschiebung als auch im Kopplungsverhalten vergleichbar mit Hydriddaten bei **9**, **11**, und **12**. Gleichzeitig tauchen Singulettresonanzen im ^{31}P-NMR-Spektrum auf, die bei schneller Rotation oder symmetrischer Substitution der Butadieneinheit zu erwarten sind.

Der Versuch, einige der Produkte durch unabhängige Synthese zu identifizieren, scheitert bereits an der selektiven Halogenierung von 1-Hexen in Allylstellung. Winkelmann hat beobachtet, dass bei der Darstellung von racemischem 3-Brom-1-hexen nach Wohl-Ziegler Umlagerungen stattfinden, und man mehrere Konstitutionsisomere erhält.[153] Bereits 1939 haben Young et al. von Schwierigkeiten bei der Darstellung von bromierten Alkenen durch extreme Reaktivität und Umlagerungen bei Raumtemperatur berichtet.[154] Trotzdem wurden diesbezüglich Syntheseversuche unternommen. Durch fraktionierte Destillation und Kristallisation bei tiefer Temperatur konnten Reaktionsgemische so weit aufgearbeitet werden, dass vielversprechende ^{1}H-NMR und GC-MS erhalten wurden. Das ^{13}C-NMR-Spektrum hat jedoch drei Spezies mit C_6-Gerüst entlarvt, die sich auch durch HPLC nicht trennen ließen.

3.1.3.2 1-Buten

Kondensiert man auf den Benzylkomplex **3** unter Flüssigstickstoffkühlung 1-Buten (I_1 = 9.58 eV,[100] $\Delta H(C_2H_3C(Me)(H)\text{-}H)$ = 345.2 kJ mol^{-1})[2] auf und lässt den Ansatz bei -80 °C auftauen, so tritt bereits unter diesen Bedingungen eine Reaktion ein. NMR-spektroskopisch wird **3** von Anfang an nie detektiert, was nichts anderes bedeutet, als dass **3** auch bei tiefen Temperaturen reagiert, sobald es in Lösung geht. Gemäß ^{31}P-NMR-Untersuchung existiert im Bereich von -80 bis 0 °C wenigstens ein asymmetrisches Primärprodukt, welches oberhalb 0 °C irreversibel verschwindet. Aufgrund dieser Tatsache, der chemischen Verschiebung der Signale von δ = -24.3 und -11.6 (bei -20 °C) im Vergleich mit den π-Olefin-Komplexen von A. Maier [31] und des Kopplungsverhaltens (Dubletts mit J = 4.5 Hz) *kann* man annehmen, dass es sich dabei um einen η^2-Buten-Komplex in einem vorgelagerten Gleichgewicht handelt (vgl. Abschnitt 3.1.1.1). Brookhart konnte bei der Umsetzung des Rhodium-Kations $[CpRhH\{P(OMe)_3\}(\eta^2\text{-}C_2H_4)]^+$ mit einem Überschuss von 1-Buten zuerst eine schnelle katalytische Äquilibrierung zu isomeren Butenen beobachten, mit denen sich auch die entsprechenden π-Rhodium-Komplexe bildeten. Im Verlauf von weiteren sechs Tagen entstand dann $[CpRh(\textit{syn}\text{-}\eta^3\text{-}C_4H_7)\{P(OMe_3)\}]^+$ als Hauptprodukt einer Dehydrierung.[150]



Ab -20 °C ist kein Benzylkomplex **3** als Bodensatz mehr vorhanden. Gleichzeitig erscheint im ^{31}P-NMR-Spektrum ein leicht verbreitertes Singulett bei δ = -13.7 und im ^{1}H-NMR-Hochfeldbereich taucht bei δ = -10.15 ein Triplett auf. Vor dem Hintergrund der Erfahrungen aus Abschnitt 3.1.2 werden diese Signale (κ^2-dtbpm)IrH(η^4-C_4H_6) (**12**) zugeordnet. Spätestens wenn die orange Lösung Raumtemperatur erreicht hat, kommen vier weitere ^{31}P-NMR-Resonanzen im typischen Verschiebungsbereich von η^3-Allyl-Komplexen hinzu. Da durch C-H-Aktivierung aus konstitutionellen Gründen zuerst ein Allylkomplex entstehen muss, bevor durch eine zweite

Wasserstoffverschiebung zum Metall **12** entstehen kann, muss auch bei -20 °C von einer schnellen Gleichgewichtseinstellung zu Gunsten des Dienkomplexes **12** ausgegangen werden.

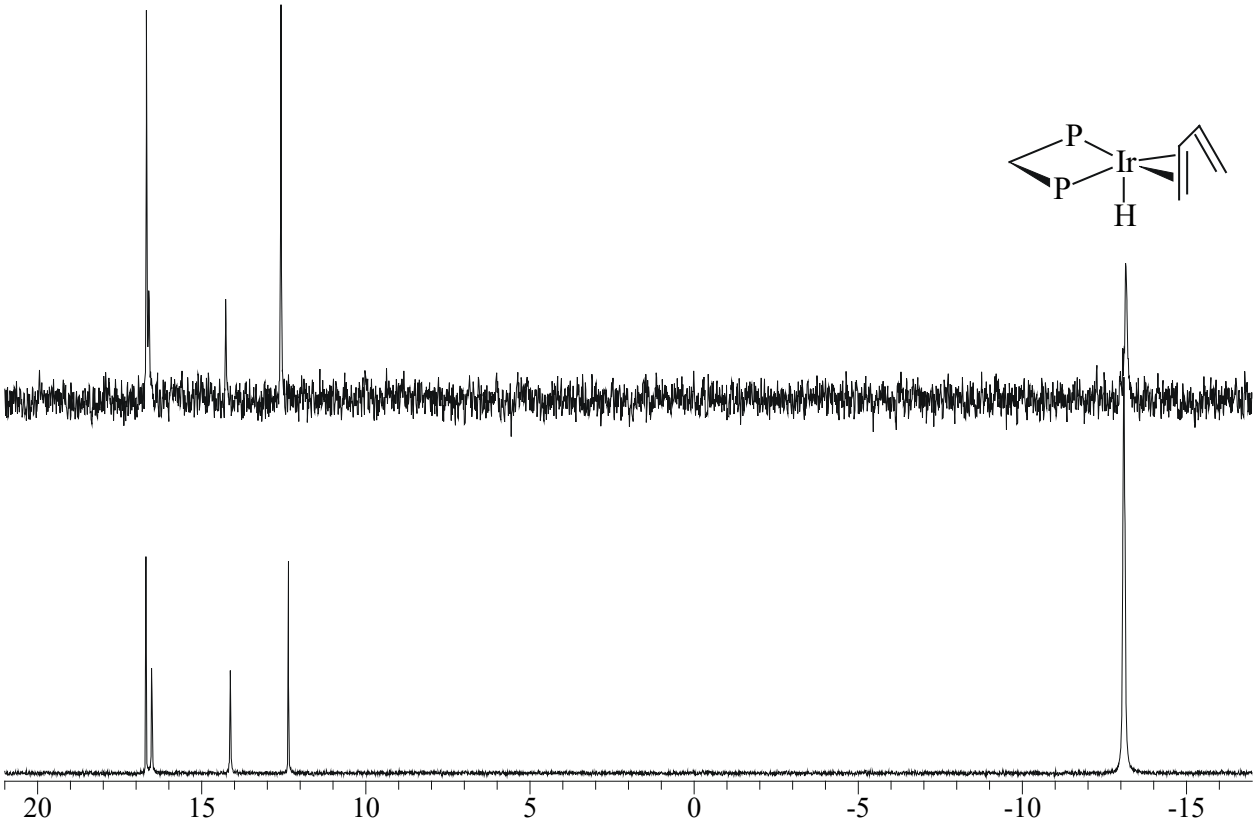
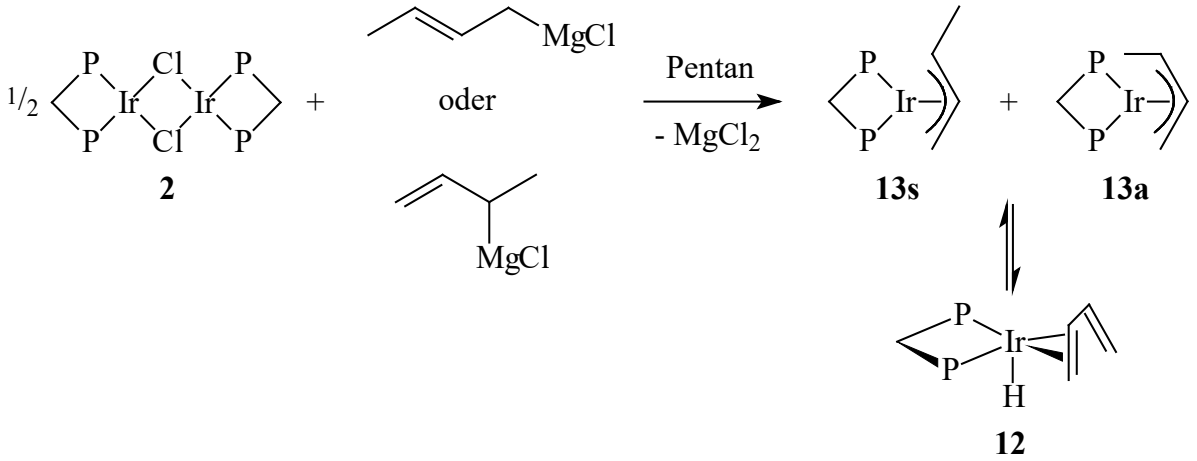


Abb. 25 ^{31}P-NMR-Spektren bei 25 °C, oben in 1-Buten nach Aktivierung durch **3**, unten in [D_8]Toluol nach unabhängiger Synthese des Produktgemischs. Kopplungen werden nicht sichtbar.

Zwecks Identifikation der erhaltenen Signale wird der Versuch unternommen, Produkte auf unabhängigem Wege aus **2** herzustellen. Um zu den postulierten Allylkomplexen **13** zu gelangen, kommt prinzipiell die Umsetzung mit zwei Grignard-Reagenzien in Frage.



2 **13s** **13a** **12**

Mit 2-Butenylmagnesiumchlorid wird das gewünschte Produktgemisch zwar erhalten, aber in schlechter Ausbeute und mit mäßiger Reinheit. Vorteilhafter verläuft die Umsetzung mit 1-Methylallylmagnesiumchlorid, welches unter Eiskühlung in Pentan mit **2** zur Reaktion gebracht

wird. Aus dem roten Filtrat lassen sich in der Kälte nadelfömige Kristalle gewinnen. Eine Elementaranalyse bestätigt die erwartete Zusammensetzung $C_{21}H_{45}IrP_2$.

Im Massenspektrum wird der Molekül-Ionenpeak bei m/z = 552.5 detektiert. Abhängig von der Ionisierungsart weichen die gefundenen Isotopenmuster mehr oder minder vom berechneten ab. Bei Ionisierung aus der FAB-Matrix wird der um 1 verminderte Molekül-Ionenpeak gefunden. Die Massendifferenz von 1 wird plausibel, wenn man davon ausgeht, dass in **12** das Hydrid protoniert und dann als H_2 abgespalten wird.[155] Vor allem die Unterschiede im Verhalten bei der Ionisierung aus dem Festskörper gegenüber der Ionisierung aus der FAB-Matrix weisen auf eine starke Abhängigkeit der Gleichgewichtslage der Isomeren **12** und **13** vom Aggregatzustand hin.

Diese Tatsache lässt sich auch per IR verfolgen: Eine Probe des kristallinen Feststoffs zeigt in der KBr-Matrix neben den erwarteten C-H-Absorptionen zwischen 2989 und 2870 cm^{-1} eine schwache Doppelbande mit Maxima bei 2091 und 2073 cm^{-1}. Die Energien der zugrundeliegenden Ir-H-Streckschwingungen liegen geringfügig höher als bei den Hydridokomplexen **9** und **11**. Der Wasserstoffligand ist demnach nicht nur etwas fester gebunden, sondern **12** existiert in der KBr-Matrix offenbar in Form zweier Diastereomere. Diese könnten durch Rotation des Butadienliganden auseinander hervorgehen. Die geringe Intensität der Absorption signalisiert aber, dass die Substanz im Festkörper vorwiegend in der Allylform **13** vorliegt.

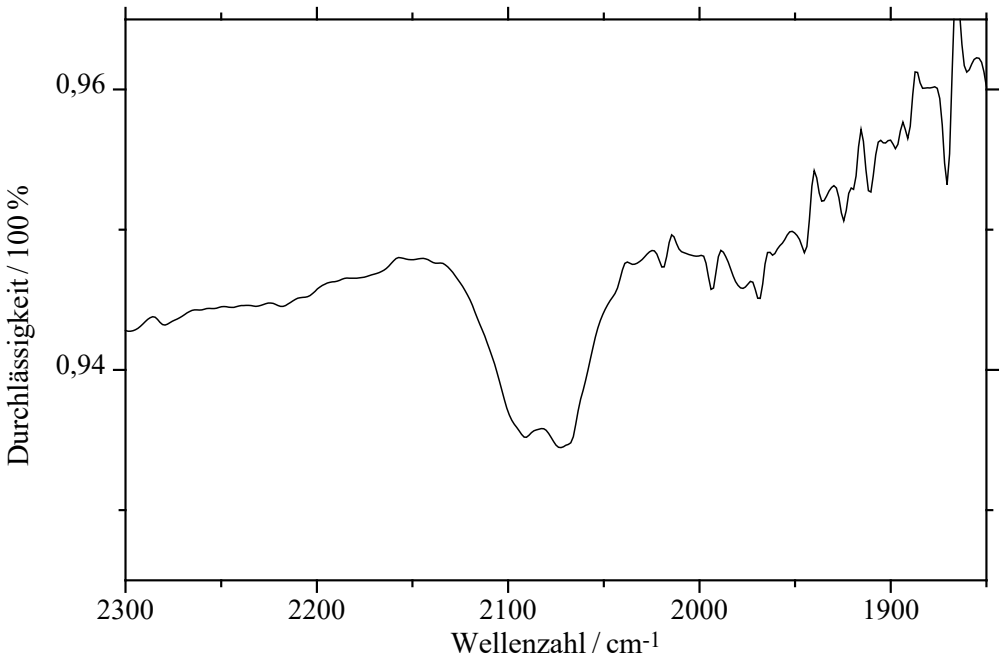


Abb. 26 Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von kristallinem **12/13** in Kaliumbromid (Grafik ORIGIN 4.0). Die abgebildeten schwachen Absorptionsmaxima bei 2091 und 2073 cm^{-1} werden Ir-H-Streckschwingungen zugeordnet.

Ein Vorteil der IR-Spektroskopie liegt darin, dass man mit ein und derselben Methode auch eine Lösung untersuchen kann. Daher wird die gleiche kristalline Charge in Toluol gelöst und die blassgelbe Lösung luftdicht eingeschlossen zwischen Kochsalzfenstern spektroskopiert. Nach

Subtraktion der intensiven Toluolabsorptionen, die unabhängig in einer Blindmessung ermittelt werden, schält sich eine mittelstarke, breite Absorption bei 2073 cm^{-1} als eines der stärksten Signale im Differenzspektrum heraus.

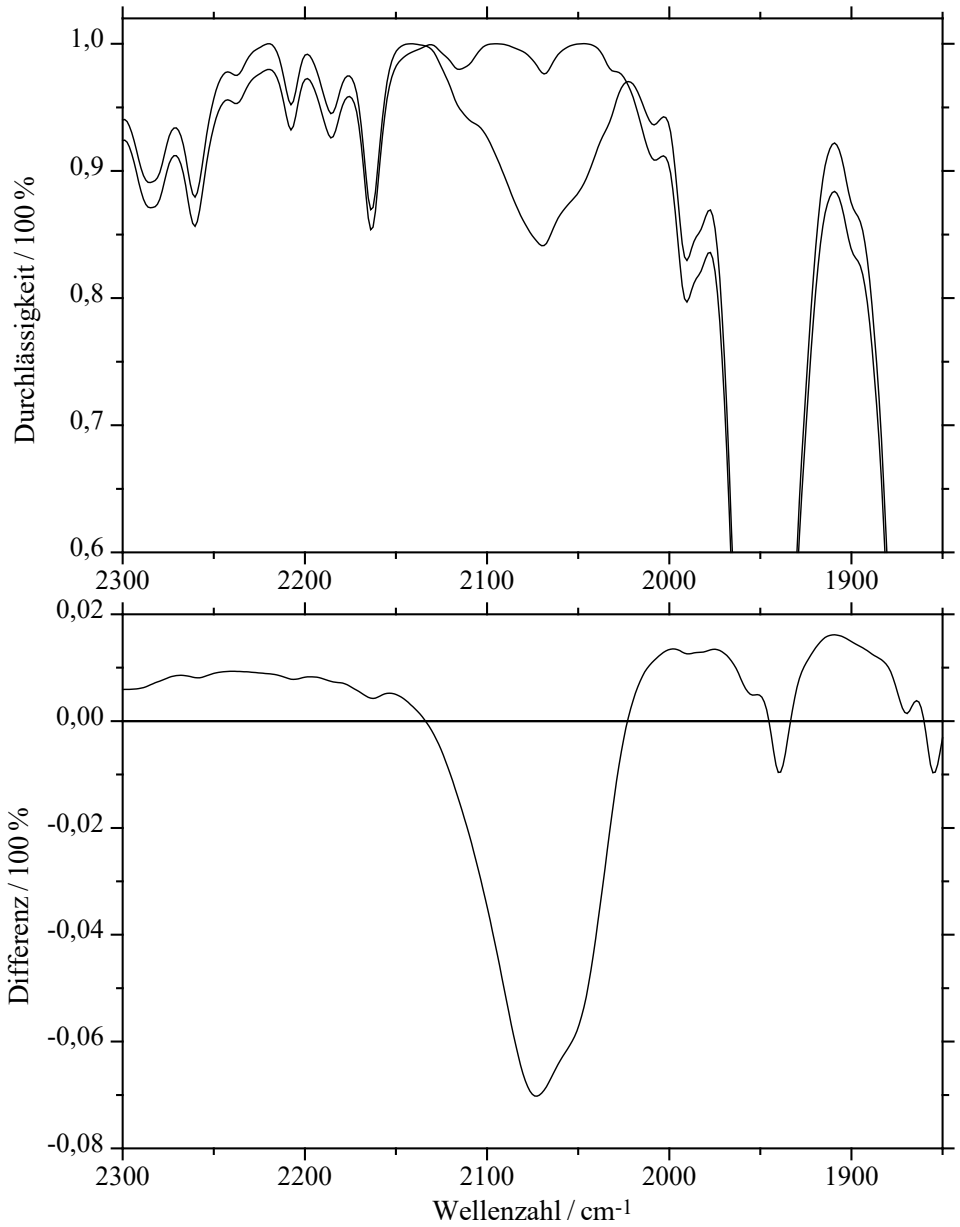


Abb. 27 Oben Ausschnitte der IR-Spektren von reinem Toluol ohne Komplexe und von **12/13** in Toluol mit der breiten Bande bei 2069 cm^{-1}. Unten der gleiche Ausschnitt des entsprechenden Differenzspektrums mit dem Absorptionsmaximum bei 2073 cm^{-1} (Grafik ORIGIN 4.0).

Offenbar stehen in Lösung die Isomeren **12** und **13** in einem Gleichgewicht miteinander, welches in Toluol deutlich auf der Seite von **12** liegen muss. Weitere Informationen lassen sich durch die ^{31}P-NMR-Spektroskopie gewinnen. Temperaturabhängig kann man damit die reversible Einstellung der Gleichgewichte zwischen drei Spezies verfolgen (Experimenteller Teil, Tabelle 50). Wenn man die Temperatur von -60 auf +80 °C erhöht, halbiert sich etwa der Anteil von **12** von 80 auf 41 %,. Der Anteil des *syn*-Methylallyl-Isomeren **13s** steigt von 18 auf 29 % und der des

thermodynamisch ungünstigeren *anti*-Isomeren **13a** vervielfacht sich gleichzeitig von 1 auf 30 %.

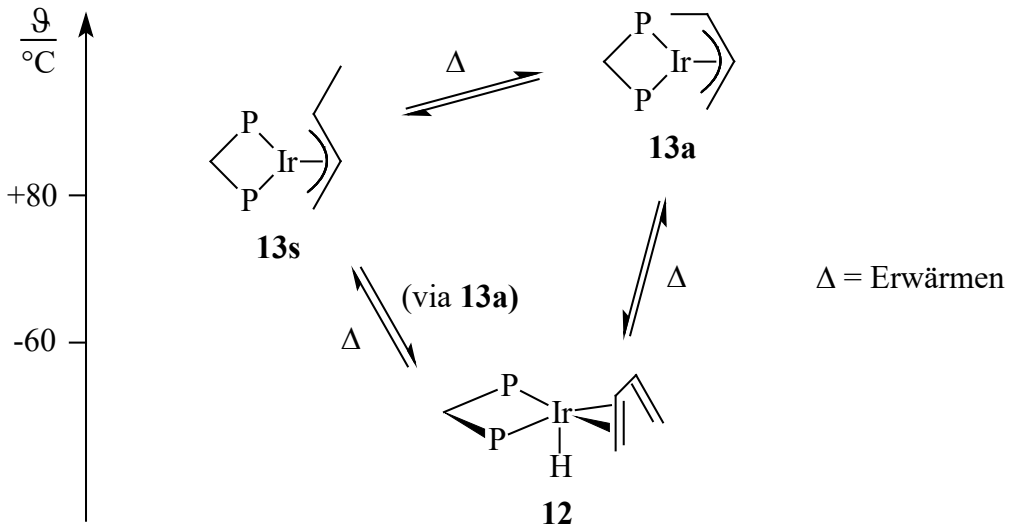


Abb. 28 Beeinflussung des Isomerengleichgewichts in [D_8]Toluol durch die Temperatur. Im untersuchten Temperaturbereich von -60 bis +80 °C kann kein Isomer quantitativ angereichert werden.

Die Zuordnung der Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum der Isomere **12**, **13a** und **13s** gestaltet sich schwierig und gelingt am besten durch die Auswertung von Intensitäten. Soweit Zuordnungen getroffen werden können, bestätigen die Signale der ^{1}H-NMR-Spektren die bisherigen Resultate.

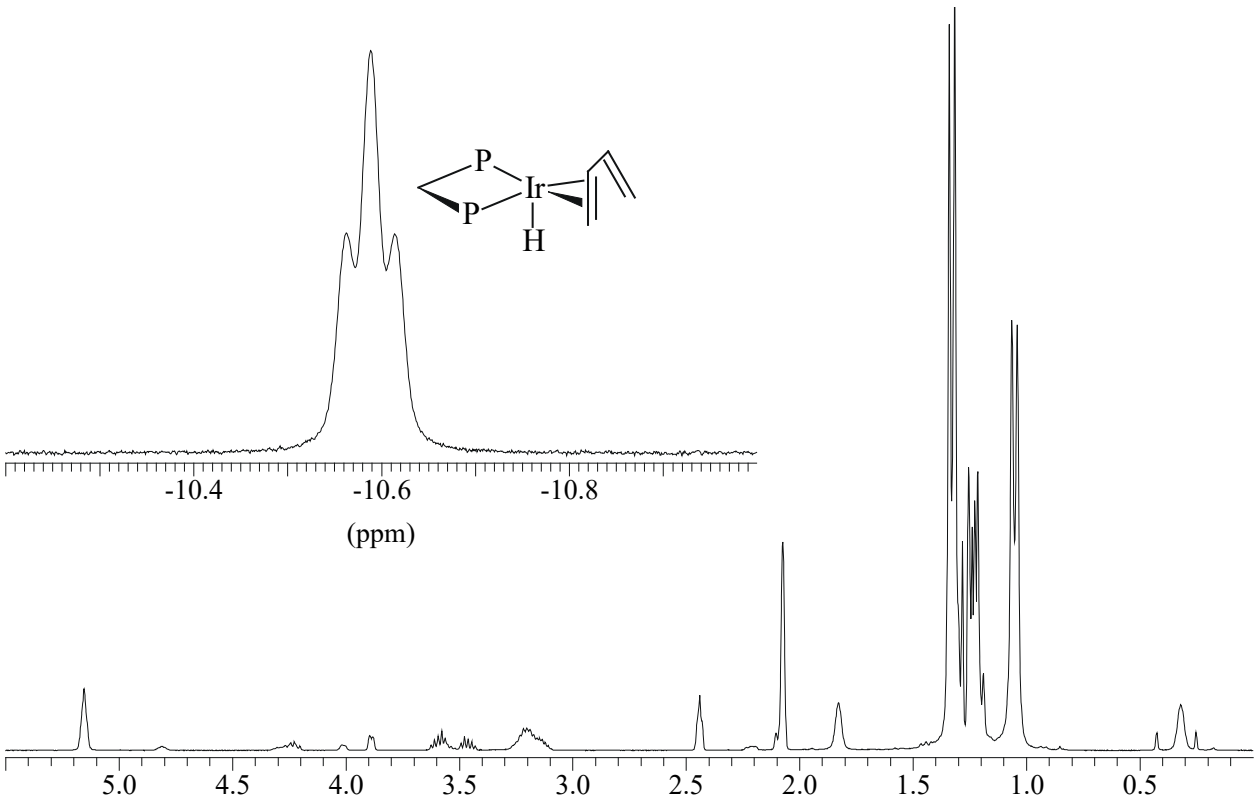


Abb. 29 ^{1}H-NMR des Isomerengemischs bei 25 °C in [D_8]Toluol. Links oben im Hochfeldbereich das Hydridsignal von **12**.

Das Gleichgewicht ist neben der Temperatur noch stärker vom Lösungsmittel abhängig, das heißt die Umgebung der Moleküle hat entscheidenden Einfluss. So findet man bei Raumtemperatur in [D_8]Toluol 69 % **12**, 18 % **13s** und 13 % **13a** und in [D_8]THF 80 % **12**, 11 % **13s** und 9 % **13a**. Löst man die aus der unabhängigen Synthese gewonnenen roten Kristalle in [D_2]Dichlormethan, so kann man sogar optisch die Einstellung des Gleichgewichts verfolgen: Innerhalb von zwei Minuten hellt sich die anfangs rote Lösung deutlich nach blassorange auf und man detektiert NMR-spektroskopisch 92 % **12** und je 4 % **13s** und **13a**. Der Farbänderung nach zu urteilen dürfte **12** farblos sein, genau wie die d^8-ML_5-Hydride **9** und **11**. Die Allylkomplexe **13** sind rot wie (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5) (**14**) oder dessen 1- und 2-Phenylderivate von O. Steck.[5, 25]

3.1.3.3 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(*syn*-η^3-C_4H_7) (13s) im Kristall

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle scheiden sich aus einer Lösung des Isomerengemischs in Toluol ab, wenn man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdunsten lässt. Bei wiederholten Versuchen auch bei tiefer Temperatur kristallisiert nie **12**, sondern immer der gleiche η^3-Butenylkomplex (**13s**) aus, und zwar in der monoklinen Raumgruppe Cc mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

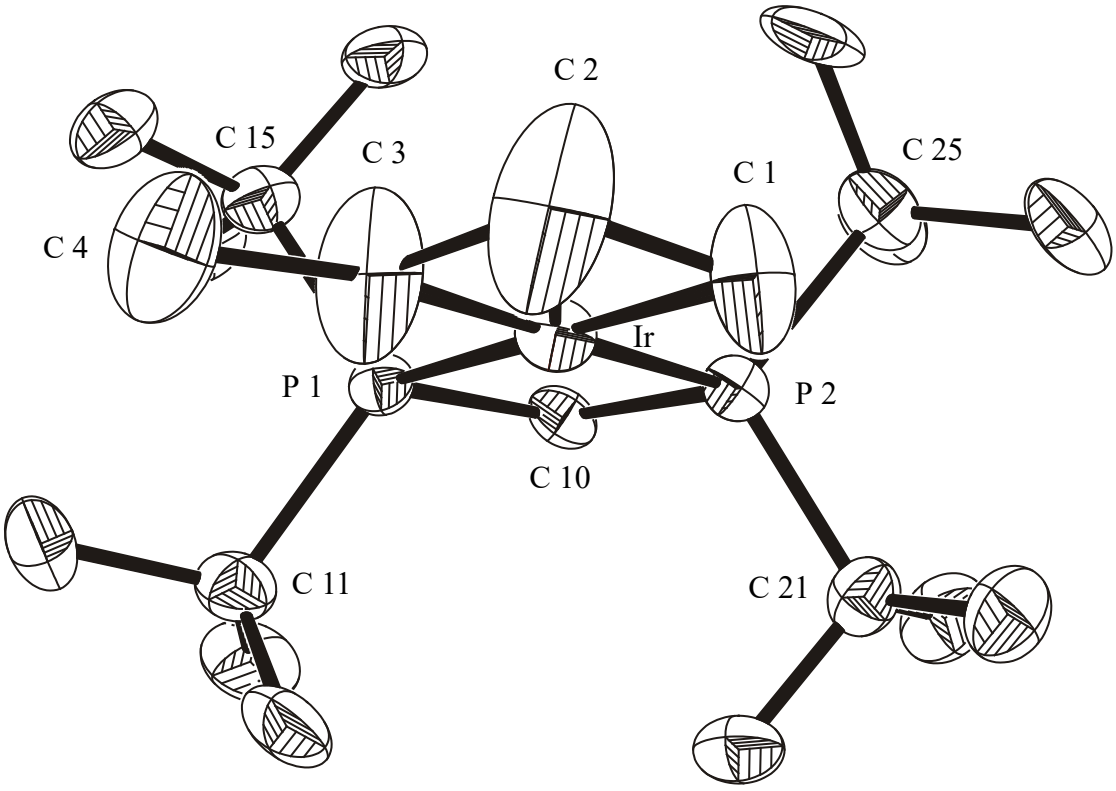


Abb. 30 Molekülstruktur von **13s** im Kristall (ORTEP-3). Der Übersicht halber sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle 18 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **13s**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

Ir-P1	2.259(3)	P2-C10	1.854(6)
Ir-P2	2.247(3)	P2-C21	1.904(9)
P1-C10	1.880(7)	P2-C25	1.913(10)
P1-C11	1.92(1)	C1-C2	1.405(19)
P1-C15	1.926(10)		

Tabelle 19 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **13s**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-C10-P2	93.7(3)	C11-P1-Ir	120.3(4)
P1-Ir-P2	74.4(1)	C15-P1-Ir	119.3(3)
C10-P1-Ir	95.4(2)	C21-P2-Ir	118.6(3)
C10-P2-Ir	96.5(2)	C25-P2-Ir	119.2(4)
C1-Ir-P1	179.4(4)	C1-C2-C3	139.1(18)
C3-Ir-P2	176.0(5)		

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 360.0° auf und ist im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Der Chelatring erzwingt den Winkel P1-Ir-P2 von 74.4° am Metallzentrum. Gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 93.7° verengt. Die *t*-Butylgruppen am Chelatliganden **1** stehen gestaffelt zueinander und minimieren so ihre gegenseitige van-der-Waals-Repulsion.

Die scheinbare Koplanarität des Metallacyclus mit dem Allylliganden macht chemisch keinen Sinn. Sie ist zurückzuführen auf eine statistische *exo-/endo*-Fehlordnung des Allylliganden innerhalb des Kristallgefüges. Die Fehlordnung ist gleichzeitig verantwortlich für die ungewöhnlich große Ausdehnung der thermischen Schwingungsellipsoide in der ORTEP-Darstellung. Das gleiche Phänomen tritt bei den Röntgenstrukturanalysen von (κ^2-dtbpm)M(η^3-C_3H_5) mit M = Rh [51], Ir [25] auf. Die Methylgruppe des Allylliganden steht innerhalb des Einkristalls immer auf der gleichen Seite des Komplexes bei P1. Die Atompositionen sind bedingt durch die Fehlordnung mit hoher Ungenauigkeit behaftet, entsprechend entziehen sich die Werte der Bindungslängen und -winkel im π-Allylliganden einer quantitativen Diskussion. Die Position von C4 in der Koordinationsebene favorisiert jedoch die *syn*-Konfiguration im Allylliganden (**13s**), denn für das *anti*-Isomer **13a** sollten Elektronendichten ober- bzw. unterhalb dieser Ebene auftauchen. Diese werden aber nicht beobachtet, sondern nur ein Dichtemaximum für C4 in der Koordinationsebene.

η^3-2-Butenyl-(oder η^3-Crotyl-, η^3-1-Methylallyl-)Komplexe des Iridiums werden in der Literatur durchaus diskutiert.[17, 18, 156] Von einigen derartigen Koordinationsverbindungen, allerdings mit Iridium(III), sind Röntgenstrukturanalysen gelungen. Merola konnte nach aromatischer C-H-Ak-

tivierung von Benzol und anschließender Insertion von 2-Butin in die Ir-H-Bindung den kationischen Komplex [IrPh(η^3-C_4H_7)(PMe_3)$_3$](PF_6) kristallisieren und vermessen.[23] Müller berichtet von der Molekülstruktur von Cp^*IrPh(*syn*-η^3-C_4H_7). Der Komplex kristallisiert aus einem Gemisch mit 25 % seines *anti*-Isomeren.[69] Aus einem Isomerengemisch in Lösung kristallisiert auch der Komplex IrH(*endo-syn*-η^3-C_4H_7)(PPN) von Fryzuk.[135] Stryker betont die Labilität seines diffraktometrisch erfassten Komplexes Cp^*Ir(*exo-syn*-C_4H_7)(η^2-C_2H_4), welcher durch Erwärmen in einem assoziativen Prozess zu dem entsprechenden *endo*-Komplex isomerisiert werden kann.[103]

3.1.4 Resümee und Ausblick

In **3** liegt ein System vor, welches hervorragende Eigenschaften für die Aktivierung von C-H-Bindungen in Kohlenwasserstoffen mitbringt und in vielfältiger Weise einsetzbar ist. Bei den Umsetzungen werden viele Lösungsmittel toleriert. **3** zeigt in lipophilen, wenig polaren Medien sehr gute Löslichkeitseigenschaften und das auch bei tiefer Temperatur.[37] Durch **3** vermittelte C-H-Aktivierungen benötigen keine thermische oder photochemische Aktivierung, vielmehr verlaufen die geschilderten Umsetzungen im Literarurvergleich unter ungewöhnlich milden Bedingungen.

Mit C-H-aciden Carbocyclen verlaufen die Aktivierungen im Allgemeinen glatt und schnell. Weniger selektive Reaktionen werden erst bei Verbindungen wie Indan oder auch 1-Hexen beobachtet, wo nach einem intermolekularen Angriff weitere intramolekulare Prozesse ablaufen. Cycloalkene verhalten sich je nach Ringgröße völlig verschieden. Während beim Cyclopenten zweifelsfrei ein Angriff in Vinylposition nachzuweisen ist, finden bei den größeren Cycloalkenen sogar doppelte C-H-Aktivierungen unter Ausbildung von η^4-1,3-Dien-Komplexen statt. Die in diesem Zusammenhang entdeckten Gleichgewichte zwischen π-koordinierten Allyl- und Butadien-artigen Komplexen sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

Orientierende Voruntersuchungen über die Stabilität von **3** in reinen Kohlenwasserstoffen zeigen, dass selbst in reinem Pentan bei Raumtemperatur eine Reaktion stattfindet. Konzentrationsabhängig zersetzt sich **3** innerhalb von ein bis zwei Tagen zu einem Gemisch nicht identifizierter grüner Iridium-Verbindungen.[68] Von einem ähnlichen Befund berichtet auch Müller, dessen mit „Butadienmagnesium“ $[MgC_4H_6 \cdot 2\,THF]_n$ *in situ* erzeugte Iridiumspezies ebenfalls langsam Pentan angreifen.[69]

Insgesamt spiegelt sich in diesen Befunden das enorme Potenzial von **3** wider, welches über die Eigenschaften eines bloßen Carbanions wie des Benzylanions als Deprotonierungsreagenz weit hinausgeht. Der nächste Schritt in der Forschung muss in Richtung einer Funktionalisierung der

erhaltenen Produkte gehen,[1, 23] z. B. durch Umsetzung der koordinierten Liganden mit Elektrophilen wie Chlortrimethylsilan oder anderen.[5, 39] Fernziel wird dabei der Sprung von stöchiometrischen Reaktionen zu metallvermittelten katalytischen Aktivierungszyklen sein. Dabei ist eine Feineinstellung der Reaktivität bei Systemen wie **3** besonders leicht möglich: Auf der einen Seite kann der Benzylligand durch Einführung von Resten in verschiedenen Positionen modifiziert werden,[99] auf der anderen Seite ist der Austausch der *t*-Butylgruppen im Chelatliganden **1** gegen andere Reste möglich.[157] Bei Bedarf ist auch der Wechsel zu anderen chelatisierenden Diphosphanen, wie sie beispielsweise Werner verwendet, denkbar.[28] Die Synthese neuartiger Chelatphosphane ist auch Gegenstand aktueller Forschung in unserer Arbeitsgruppe.[158]

3.2 Untersuchungen zur C-C-Aktivierung an gespannten Ringsystemen

Die Insertion von Übergangsmetallen in C-C-Bindungen in Lösung ist eine vergleichsweise wenig untersuchte Reaktion.[22] Das gilt insbesondere für organische Verbindungen mit starken C-C-Bindungen. Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen, der Reaktivitätsmuster und der Faktoren, die die Konkurrenz zwischen C-C- und C-H-Aktivierung steuern, wird neue Perspektiven beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen eröffnen.[159]

Thermodynamisch liegt die Insertion eines Übergangsmetalls in eine C-C-Bindung durchaus im Bereich des Möglichen,[84, 160] und zwar auch dann, wenn weder Ringspannung abgebaut wird [3, 161] noch eine Triebkraft durch Aromatisierung vorhanden ist. In geeigneten Systemen kann die C-C-Aktivierung der konkurrierenden C-H-Aktivierung sogar thermodynamisch überlegen sein.[159]

3.2.1 Norcaran

Nachdem O. Steck bereits Einblicke in das Verhalten des Benzylkomplexes **3** gegenüber Cyclopropan gegeben hat (vgl. Abschnitt 3.2.2),[5] soll exemplarisch ein weiteres gespanntes Ringsystem untersucht werden. Versetzt man **3** mit reinem Norcaran (Bicyclo[4.1.0]heptan) und lässt die rote Lösung drei Tage bei Raumtemperatur rühren, so lässt sich nach extraktiver Aufarbeitung ein Hauptprodukt isolieren. Orientierende Versuche im NMR-Rohr mit und ohne zusätzliches Lösungsmittel haben gezeigt, dass es sich bei Raumtemperatur um eine langsame Reaktion handelt, die zur Vervollständigung wenigstens drei Tage benötigt.

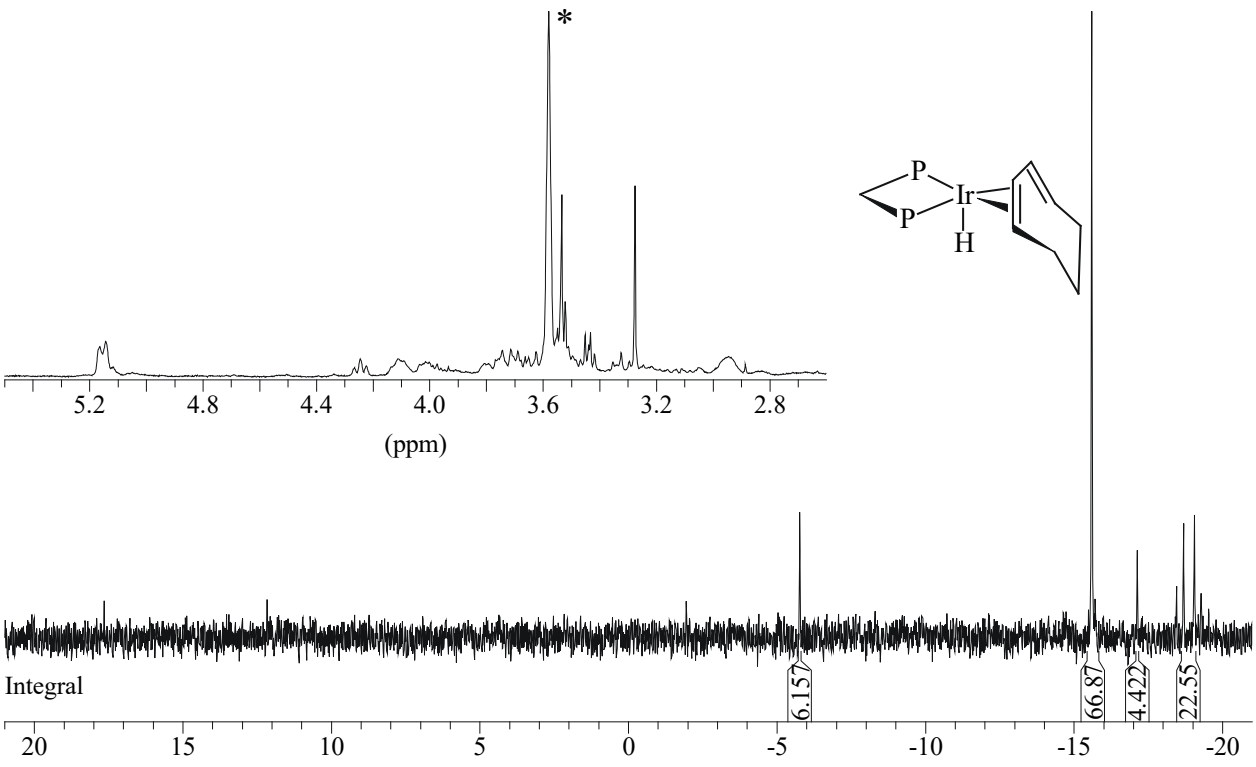
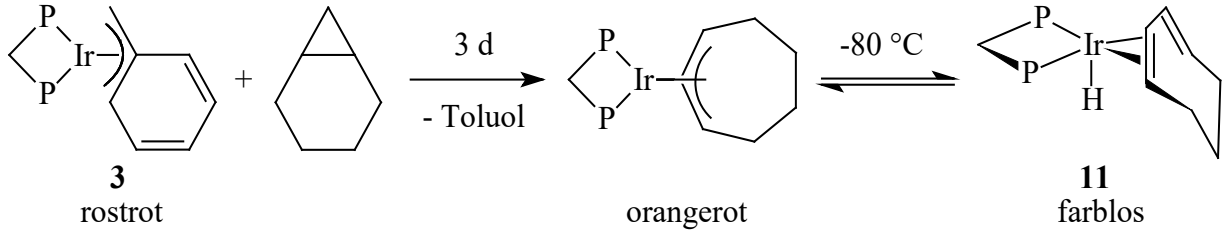


Abb. 31 Unten ^{31}P-, oben Ausschnitt aus dem zugehörigen ^{1}H-NMR-Spektrum in [D_8]THF nach der Aktivierung von Norcaran durch **3**. Das Lösungsmittelsignal bei δ = 3.58 ist mit einem Stern gekennzeichnet.

Beim Umkristallisieren des Rohprodukts wird eine Thermochromie beobachtet: Die rote Mutterlauge entfärbt sich reversibel bei -80 °C. Chemische Verschiebung und Linienform des Hauptsignals bei δ = -15.6 im ^{31}P-NMR-Spektrum legen den in Abschnitt 3.1.2.5 vorgestellten Cycloheptadienkomplex **11** als Produkt nahe.



3 rostrot — orangerot — **11** farblos

Im ^{1}H-NMR-Spektrum belegen diverse Signale **11** als Hauptprodukt der Aktivierung: Der Ausschnitt in Abb. 31 zeigt beispielsweise charakteristische Resonanzen des Cyclohexadienliganden bei δ = 5.15 und 2.95. Um das Lösungsmittelsignal bei δ = 3.58 gruppieren sich die Multipletts der diastereotopen Methylenprotonen des koordinierten Chelatliganden (**1**) in **11**. Im Massenspektrum des Rohprodukts wird ein Molekül-Ion mit der Masse von **11** mit entsprechendem Isotopenmuster detektiert und im IR-Spektrum lassen sich im Finger-Print-Bereich weitgehende Übereinstimmungen mit dem IR-Spektrum von **11** feststellen. **11** ist somit eindeutig als Produkt der C-C-Aktivierung von Norcaran durch **3** identifiziert.

Wie kann eine C-C-Aktivierung an einem System wie Norcaran prinzipiell ablaufen? Zunächst könnte man sich einen direkten Angriff auf die am meisten gespannte Bindung Dreirings vorstellen. Der hohe p-Anteil in den σ-Orbitalen, die das Kohlenstoffgerüst aufbauen, schwächt die C-C-Bindungen innerhalb des Cyclopropansystems. Durch die gleichzeitige Erhöhung des s-Anteils in den verbleibenden Orbitalen werden die C-H-Bindungen gestärkt [8] und die entsprechenden Molekülorbitale in ihrer Energie gesenkt. An den Brückenköpfen C1 und C3 hat das HOMO des Norcarans die größten Koeffizienten und damit die maximale Elektronendichte.

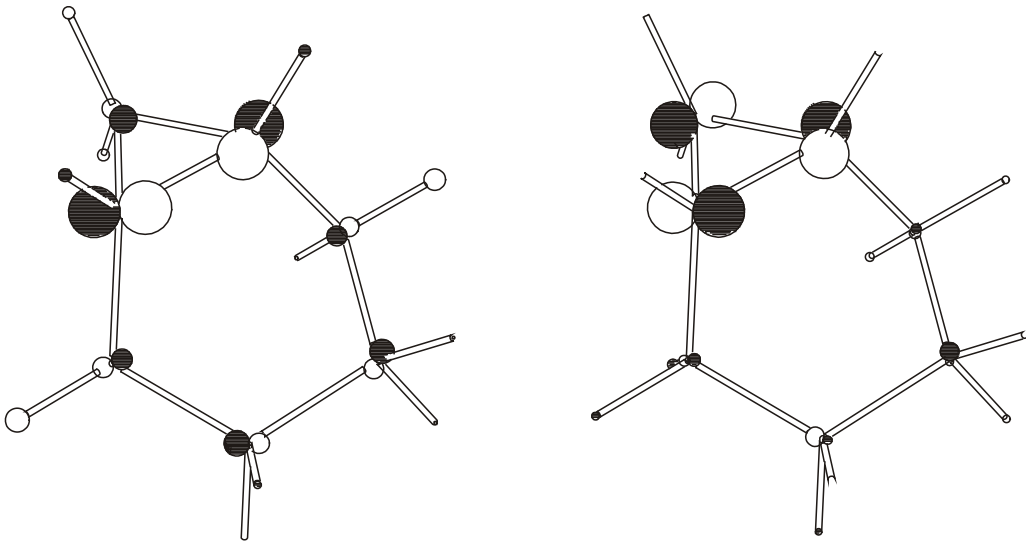


Abb. 32 Grenzorbitale von Norcaran in der Minimumsgeometrie nach AM1 (Programm Gaussian 98).[162] Energien: -10.55 eV für das HOMO (links) und 2.94 eV für das LUMO (rechts).[163]

Die spezifische Beschaffenheit der Grenzorbitale des Norcarans erlaubt sowohl eine σ- als auch eine π-Wechselwirkung mit den Grenzorbitalen des Metallfragments [(κ^2-dtbpm)Ir(η^1-CH_2Ph)]. O. Steck hat die Grenzorbitale dieses Metallfragments in einer EH-Rechnung abgeschätzt, wobei der Benzylrest durch eine Methylgruppe modelliert wurde.[5]

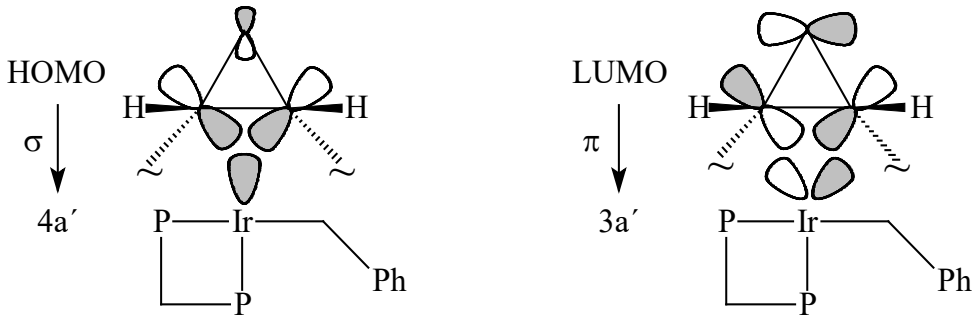


Abb. 33 Wechselwirkungen der Grenzorbitale von Norcaran und [(κ^2-dtbpm)Ir(CH_2Ph)] in T-Geometrie. Die Pfeile deuten in Richtung des Elektronenflusses im Sinne der Beschreibung nach Dewar, Chatt und Duncanson.[108]

Die Grenzorbitale des Norcarans liegen in der Ebene des Dreirings, wie die p-Orbitale aus denen sie im Wesentlichen aufgebaut sind.[164] Das durch den koordinierten Chelatliganden dtbpm (**1**)

sterisch anspruchsvolle Metallfragment ist gezwungen, sich der vierfach substituierten C-C-Bindung zwischen den Brückenkopfwasserstoffen H1 und H3 und dem anellierten Sechsring zu nähern. Nach dem Einschub des Metalls in C-C-Brücke hätte sich ein Tetramethylen-verbrücktes Iridacyclobutan ausgebildet. Von einem solchen 7-Iridabicyclo[4.1.1]octan sind theoretisch Stereoisomere denkbar: Bedingt durch die lokale Asymmetrie an den Brückenköpfen C1 und C6 sind gemäß der Regel von Pasteur maximal vier Isomere bezüglich des Norcarans möglich.[152] Durch die symmetrische Konstitution verringert sich die Zahl jedoch auf drei, nämlich eine achirale *meso*-Form sowie ein Enantiomerenpaar. Aus sterischen Gründen kann die reale Existenz des Enantiomerenpaars ausgeschlossen werden.

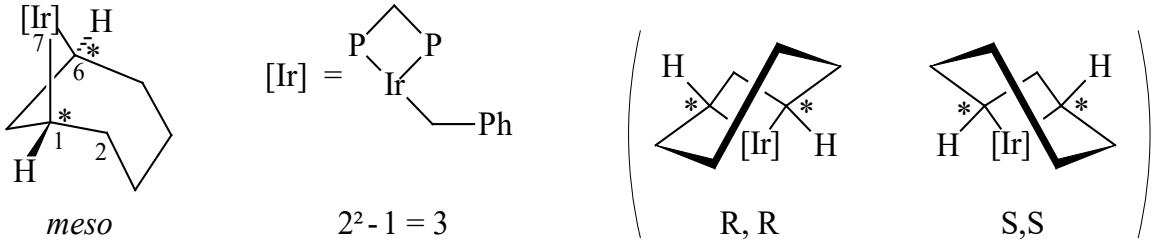


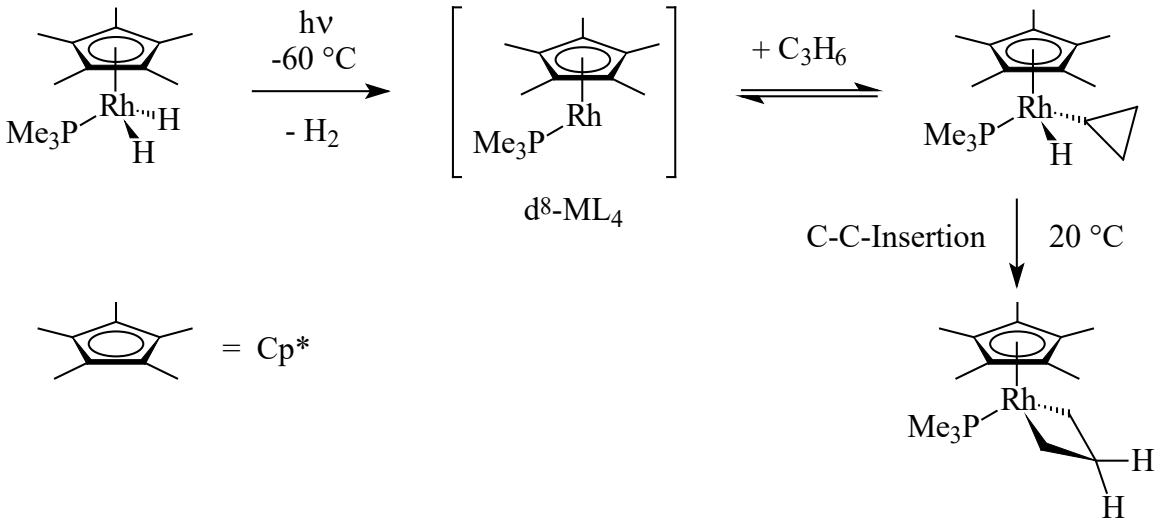
Abb. 34 Hypothetische Stereoisomere des 7-Iridabicyclo[4.1.1]octans. Stereogene Zentren sind mit einem Stern gekennzeichnet.[151]

Als nächster Schritt müsste eine im Bicyclus schwer zu realisierende β-Hydrid-Eliminierung zu einem η^3-Allyliridium(III)-Komplex erfolgen.[5] Aus diesem würde Toluol zum Cycloheptenylkomplex (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_7H_{11}) reduktiv eliminieren, welcher bekanntermaßen im Gleichgewicht mit dem spektroskopisch nachgewiesenen Hydridokomplex **11** steht.

Alternativ könnte zunächst eine der gut zugänglichen C-H-Bindung in Position 7 des Norcarans angegriffen werden. Unter oxidativer Addition an das Metallfragment könnten sich, je nachdem ob der *exo*- oder *endo*-ständige Wasserstoff aktiviert wurde, zwei diastereomere pentakoordinerte Iridium(III)-Intermediate ausbilden. Nach reduktiver Eliminierung von Toluol erhielte man ein d^8-ML_3-Fragment, welches sich durch Insertion des Metalls in die C1-C6-Bindung zum η^3-Cycloheptenylkomplex stabilisieren würde.

Zur Diskussion steht also die zeitliche Abfolge von C-H- und C-C-Aktivierung. Bergman kann durch Bestrahlung von $Cp^*IrH_2(PMe_3)$ mit UV-Licht die reduktive Eliminierung von Diwasserstoff auslösen und auf diese Weise auch bei tiefer Temperatur das unterkoordinierte d^8-ML_4-Fragment [$Cp^*Ir(PMe_3)$] erzeugen, welches durch seine Elektronenstruktur isolobal zu d^8-ML_3-Teilchen in T-Geometrie ist.[5] Wenn die Bestrahlung in Cyclopropan durchgeführt wird, lässt sich bei -35 °C die Bildung von $Cp^*IrH(cyclo\text{-}C_3H_5)(PMe_3)$ beobachten.[8] Auf gleiche Weise wurde mit dem analogen Rhodium-System verfahren, wo sich bei -60 °C quantitativ $Cp^*RhH(cyclo\text{-}C_3H_5)(PMe_3)$ bildet.[16] In beiden Komplexen hat also die oxidative Addition

einer C-H-Bindung an das Metallzentrum stattgefunden, und das obwohl die C-H-Bindungen im Cyclopropan mit 445 kJ mol^{-1} zu den stärksten aliphatischen C-H-Bindungen überhaupt gehören.[2, 146]

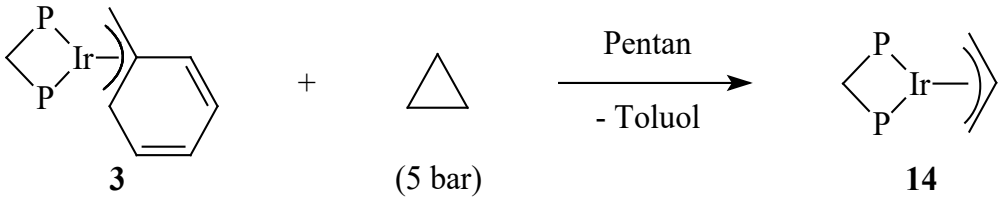


Lässt man das Primärprodukt der C-H-Aktivierung von Cyclopropan durch [Cp*Rh(PMe$_3$)] auf Raumtemperatur aufwärmen, tritt nicht wie bei anderen aktivierten Kohlenwasserstoffen die Rückreaktion in Form einer reduktiven Eliminierung ein, sondern es erfolgt eine Umlagerung unter Ausbildung eines Rhodacyclopropan-Komplexes. In Bergmans Systemen wird also die C-H-Insertion kinetisch bevorzugt, während das Produkt der C-C-Aktivierung thermodynamisch das günstigere ist.[16]

In weiteren Experimenten hat Bergman den Iridiumkomplex Cp*IrH$_2$(PMe$_3$) in 1,1-Dimethylcyclopropan bestrahlt. Dabei werden wiederum ausschließlich die C-H-Bindungen des Rings und der Methylsubstituenten angegriffen. Wird das erhaltene Produktgemisch anschließend thermolysiert, findet lediglich Gleichgewichtseinstellung zu Gunsten der Cp*IrH(*cyclo*-C$_3$H$_3$Me$_2$)-(PMe$_3$)-Diastereomeren statt, eine Ringöffnung unter C-C-Spaltung bleibt aus.[11] Aus Bergmans Experimenten lässt sich ferner ableiten, dass die Leichtigkeit der C-H-Aktivierung *nicht* mit der Stärke der C-H-Bindung korreliert.[8]

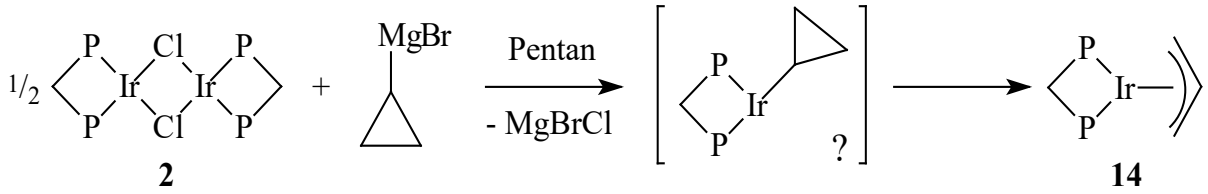
3.2.2 Cyclopropan

Im Rahmen seiner Dissertation hat sich auch O. Steck mit den mechanistischen Alternativen bei der C-C-Aktivierung von Cylopropan beschäftigt.[5] Cyclopropan (pK_a = 46)[104] lässt sich wie Norcaran mit dem Benzylkomplex **3** umsetzen. Als Aktivierungsprodukt erhält man unter Eliminierung von Toluol (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C$_3$H$_5$) (**14**), welches spektroskopisch vollständig charakterisiert wurde und dessen Molekülstruktur im Kristall durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert ist.[25]



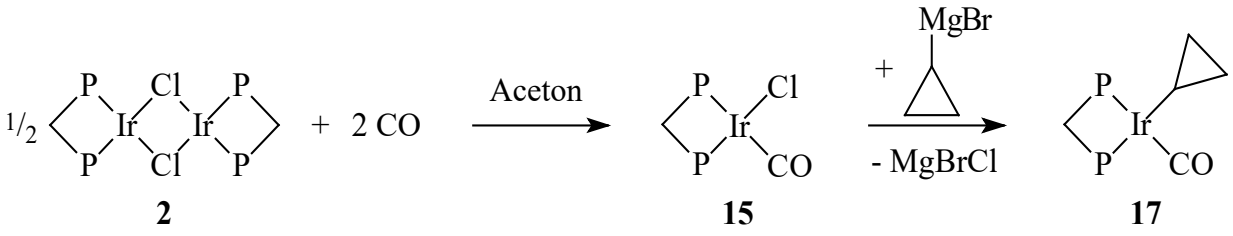
3 (5 bar) **14**

Wenn man **2** mit Cyclopropylmagnesiumbromid zur Reaktion bringt, so sollte sich unter Salzabscheidung intermediär [(κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)] bilden. NMR-spektroskopisch konnte O. Steck wiederum die Bildung von **14** nachweisen, also sollte das [(κ^2-dtbpm)Ir]-Fragment auch bei der Reaktion von **3** mit Cylopropan in der Lage sein, den Cyclopropanring zu öffnen. Geht man dabei von einen einleitenden C-H-Aktivierungsschritt aus (Abschnitt 3.2.1), dann muss die Reaktion über das Intermediat [(κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)] verlaufen. O. Steck konnte dieses Intermediat aber nie direkt nachweisen.



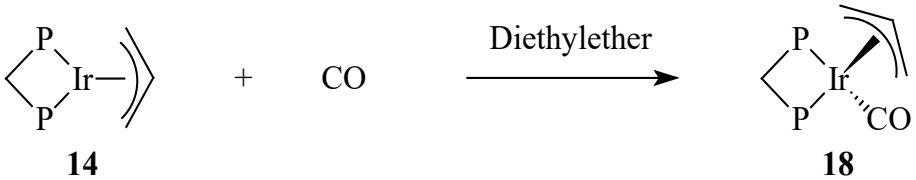
2 **14**

Um zu zeigen, dass das Carbanion im Grignard-Reagenz intakt ist und der Cyclopropylrest damit auch unversehrt an das Iridium-Zentrum gebracht werden kann, synthetisierte O. Steck Carbonylcyclopropyl[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I), (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(CO) (**17**) durch Umsetzung von Carbonylchloro[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I), (κ^2-dtbpm)IrCl(CO) (**15**) mit Cyclopropylmagnesiumbromid.[5, 31]



2 **15** **17**

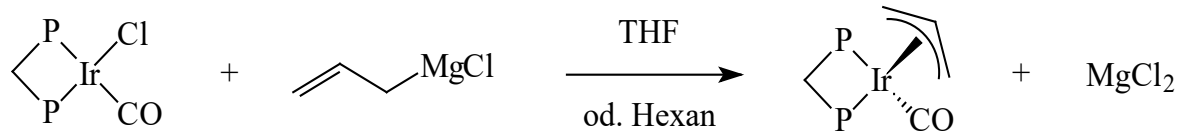
O. Steck konnte **17** zwar spektroskopisch charakterisieren, aber um den Komplex strukturell einwandfrei abzugrenzen, war zusätzlich die Synthese und Charakterisierung des konstitutionsisomeren η^3-Allylkomplexes **18** notwendig.[5]



14 **18**

Nur aus den spektroskopischen Daten war nicht ohne weiteres zu entscheiden, ob **18** in einer *endo*- oder *exo*-Form bezüglich des Carbonylliganden vorliegt. Inzwischen konnten sowohl von **15**, **17**, als auch **18** röntgenfähige Einkristalle gezüchtet werden. Die Strukturen der Moleküle im Festkörper werden in den Abschnitten 3.2.2.1, 3.2.2.3 und 3.2.2.4 eingehend beschrieben.

18 ist auch auf alternativem Weg, nämlich durch Umsetzung von **15** mit Allylmagnesiumchlorid, zugänglich. Dieser Zugang erwies sich im Nachhinein aber als weniger günstig als der von O. Steck gewählte Weg. Die enorme Stabilität von **15** sorgt für eine langsame und zumindest bei Raumtemperatur unvollständige Reaktion mit dem Grignard-Reagenz, sowohl in heterogener als auch in homogener Phase.



15 **18**

3.2.2.1 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)IrCl(CO) (15) im Kristall

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **15** wurden erhalten bei dem Versuch, Kristalle von **18** durch Abkühlen einer entsprechenden Lösung in Toluol auf -10 °C zu gewinnen. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

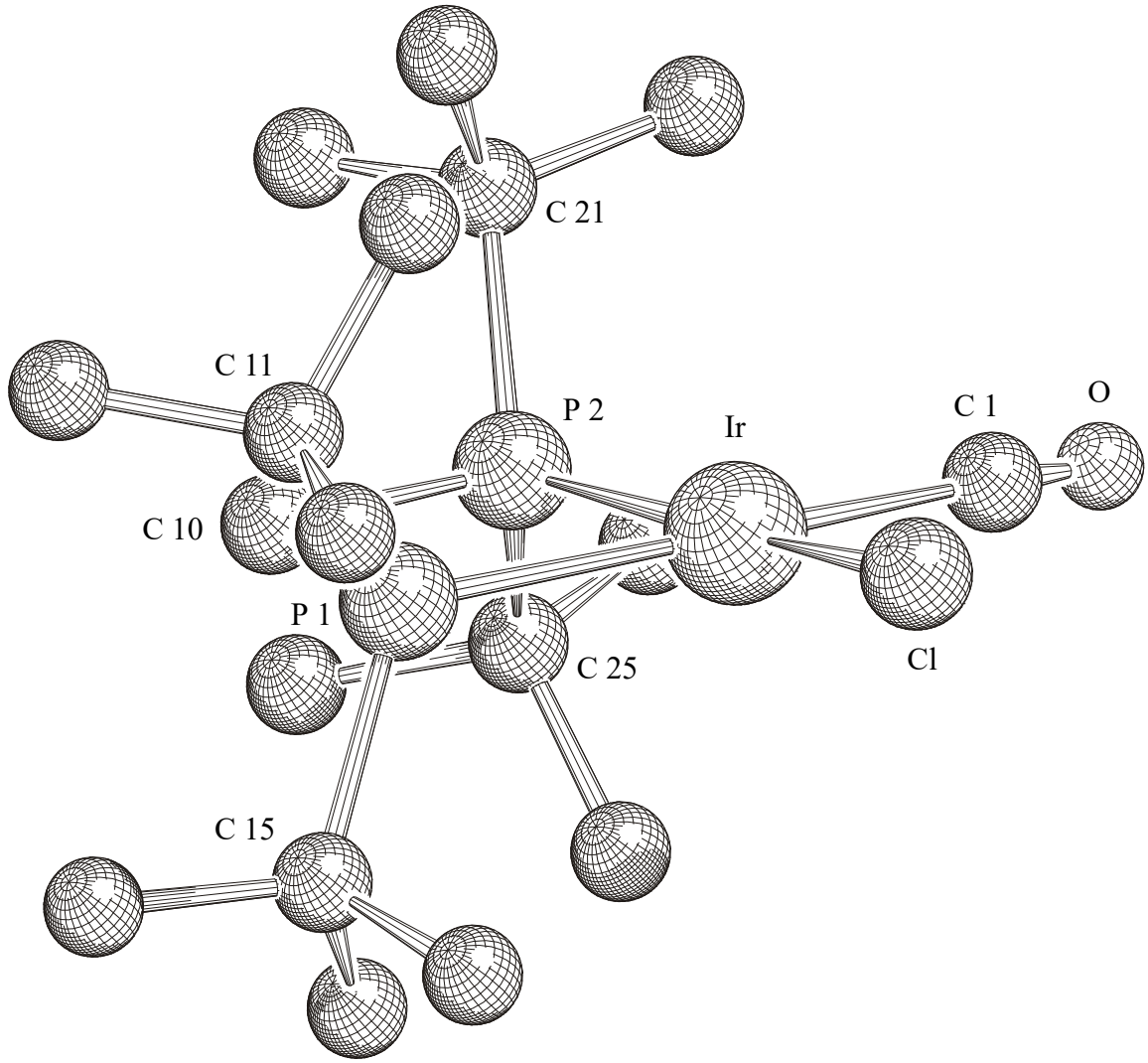


Abb. 35 Molekülstruktur von **15** im Kristall (SCHAKAL 92). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

In der Winkelsumme von 360.33° um das Iridiumzentrum macht sich eine geringe Abweichung von der idealen planar-quadratischen Koordinationsgeometrie bemerkbar. Die Ebene P1-Ir-P2 schließt mit der Ebene Cl-Ir-C1 einen Winkel von 6.9° ein, wobei der Chloro- und der Carbonylligand auf gegenüberliegenden Seiten bezüglich der Chelatringebene stehen.

Tabelle 20 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **15**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

Ir-P1	2.3590(14)	P1-C10	1.864(6)
Ir-P2	2.274(2)	P1-C11	1.902(6)
Ir-Cl	2.378(2)	P1-C15	1.899(6)
Ir-C1	1.966(8)	P2-C10	1.855(5)
C1-O	0.899(8)	P2-C21	1.900(6)
		P2-C25	1.899(6)

Tabelle 21 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **15**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-C10-P2	97.4(3)	C10-P2-C25	109.4(3)
P1-Ir-P2	74.16(5)	C11-P1-Ir	119.0(2)
C10-P1-Ir	92.7(2)	C15-P1-C11	108.1(3)
C10-P2-Ir	95.7(2)	C15-P1-Ir	118.5(2)
C1-Ir-Cl	93.6(2)	C21-P2-Ir	116.4(2)
C1-Ir-P1	169.5(2)	C25-P2-C21	108.3(3)
C1-Ir-P2	95.9(2)	C25-P2-Ir	119.9(2)
C10-P1-C11	109.3(3)	Ir-C1-O	172.2(11)
C10-P1-C15	107.3(3)	P1-Ir-Cl	96.67(6)
C10-P2-C21	105.1(3)	P2-Ir-Cl	169.00(6)

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 359.96° auf und ist im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Der Chelatring erzwingt den Winkel P1-Ir-P2 von 74.16° am Metallzentrum, gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 97.4° verengt.

Ir-Cl-Bindungslängen liegen typischerweise zwischen 2.30 und 2.55 Å, daher zeigt der Ir-Cl-Abstand in **15** mit 2.378 Å keine Auffälligkeit.[140, 141, 183, 184, 185]. Der stärkere *trans*-Effekt des Carbonylliganden im Vergleich zum Chlorid zeigt sich darin, dass der Koordinationsabstand des Metalls zu P1 um 0.085 Å länger als ist zu P2.[57]

Tabelle 22 Ir-CO-Komplexe, geordnet nach fallenden Metall-Carbonyl-Abständen [Å].

Verbindung	Typ	d(Ir-CO)	d(C-O)	Lit.
trans-$IrI(CO)_2(PPh_3)_2$	d^8-ML_5	2.04	1.14	[75]
trans-$IrCl(CO)_2(PPh_3)_2$	d^8-ML_5	2.04	1.14	[165]
$IrClH(SiMe_2C_2H_4PPh_2)(CO)(PPh_3)$	d^6-ML_6	2.00	1.02	[166]
15	d^8-ML_4	1.966	0.899	
$Ir(2\text{-}B_5H_8)Br_2(CO)(PMe_3)$	d^6-ML_6	1.946	0.939	[167]
$[Ir_2Cp^*_2Cl(CO)_3]BF_4$	„d^8-ML_5“	1.907, 1.901, 1.879	1.129, 1.119, 1.152	[43]
{BISBI-(3,5-CF_3)}$IrH(CO)(PPh_3)$	d^8-ML_5	1.906	1.153	[168]
$[(\kappa^3\text{-tdppcyme})Ir(CO)_2]BPh_4$	d^8-ML_5	1.902	1.116	[169]
$[(\kappa^4\text{-tdppcyme´})IrH(CO)]BPh_4$	d^6-ML_6	1.901, 1.860	1.168,1.169	[169]
Mittelwert Ir-CO		1.90	–	[138]
$(BISBI)IrH(CO)_2$	d^8-ML_5	1.90, 1.89		[168]
$(\kappa^2\text{-dtbpm})Ir(cyclo\text{-}C_3H_5)(CO)$ (**17**)	d^8-ML_4	1.894	1.064	
trans-$Ir(C_6F_5)(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	1.891	1.137	[170]
$Ir(SiMe_2Ph)(CO)(PMe_3)$	d^8-ML_5	1.887, 1.873	1.146, 1.149	[171]
$IrCl(CO)\{P(C_{20}H_{17}O_2)Ph_2\}_2$	d^8-ML_4	1.88	1.08	[172]
$(\kappa^2\text{-dtbpm})IrH(CH_2Ph)Me(CO)$	d^6-ML_6	1.88	1.12	[5]
$(\kappa^2\text{-dtbpm})Ir(\eta^3\text{-}C_3H_5)(CO)$ (**18**)	d^8-ML_5	1.877	1.148	
$IrBrHPh(CO)(PEt_3)_2$	d^6-ML_6	1.877	1.08	[173]
$IrH(CO)_2(PPh_3)_2$	d^8-ML_5	1.867, 1.833	1.163, 1.199	[137]
trans-$IrBr(CO)\{(P(C_6F_5)_3\}_2$	d^8-ML_4	1.866	1.061	[174]

(κ^2-dtbpm)IrBr(CO) (**16**)	d^8-ML_4	1.86	1.27	
$[Ir_2I_2(PbI)(CO)_2(\mu\text{-}PP)_2]PF_6$	d^8-ML_5	1.85, 1.79		[91]
trans-$Ir(C_9H_{12})(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	1.848	1.17	[175]
(κ^2-dtbpm)IrNp(CO)	d^8-ML_4	1.845	1.122	[31]
$Tp^*Ir(2\text{-}SC_4H_3)_2(CO)$	d^6-ML_6	1.843	1.12	[132]
$Ir(C_9H_{12})(CO)(dppe)$	d^8-ML_4	1.84	1.13	[176]
$\{Ir(\eta^5\text{-}C_9H_7)(CO)\}_2(\mu\text{-}C_2Ph_2)$	„d^8-ML_5“	1.840, 1.830	1.141, 1.154	[83]
$IrBrH_2(CO)(dppe)$	d^6-ML_6	1.839	1.088	[177]
(κ^2-dtbpm)$IrH(CO)_2$ (**10**)	d^8-ML_5	1.83, 1.79	1.19, 1.14	[31]
$IrCl_2(cyclo\text{-}C_3H_5)(PMePh_2)_2$	d^6-ML_6	1.83	1.06	[179]
$[Ir(CO)(dppe)_2]Cl$	d^8-ML_5	1.82	1.16	[180]
cis-$Ir(C_9H_{12})(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	1.804	1.20	[175]
$Cp^*Ir(CO)(PPh_3)$	d^8-ML_5	1.800	1.176	[60]
$IrCl(CO)\{P(i\text{-}Pr)_3\}_2$	d^8-ML_4	1.80	1.09	[129]
trans-$IrI(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	1.791	1.161	[75]
trans-$IrCl(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	1.791	1.161	[181]
trans-$IrCl(CO)(PCy_3)_2$	d^8-ML_4	1.78	1.10	[182]
trans-$IrCl(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	1.74	1.15	[183]

Mit 1.966 Å ist der Abstand des Carbonylliganden zum Iridium auffallend lang. Besonders d^8-ML_4-konfigurierte Komplexe, bei denen *trans* zum CO ein weiterer Ligand um das gleiche Metallorbital konkurriert, weisen sonst kürzere Abstände auf. Die Verlängerung der Ir-C1-Bindung in **15** muss also durch die ausgeprägte Basizität des Chelatliganden dtbpm **1** verusacht werden,[37] der seinerseits einen wesentlichen *trans*-Effekt auf den Carbonylliganden ausübt.

3.2.2.2 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)IrBr(CO) (16) im Kristall

Bei dem Versuch eine für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristallmodifikation von **17** in Benzol bei Raumtemperatur zu züchten, ließen sich unter dem Lichtmikroskop zwei Sorten von Kristallen unterscheiden. Die hellen orange Kristalle werden untersucht in der Hoffnung, es könne sich um eine geeignete Modifikation von **17** handeln. Statt dessen zeigt die Strukturanalyse, dass es sich um ein Nebenprodukt der Synthese handelt, nämlich den Bromokomplex **16**. Die diffraktometrische Identifikation von **16** wird zusätzlich von einer massenspektrometrischen Analyse des vermessenen Einkristalls gestützt.

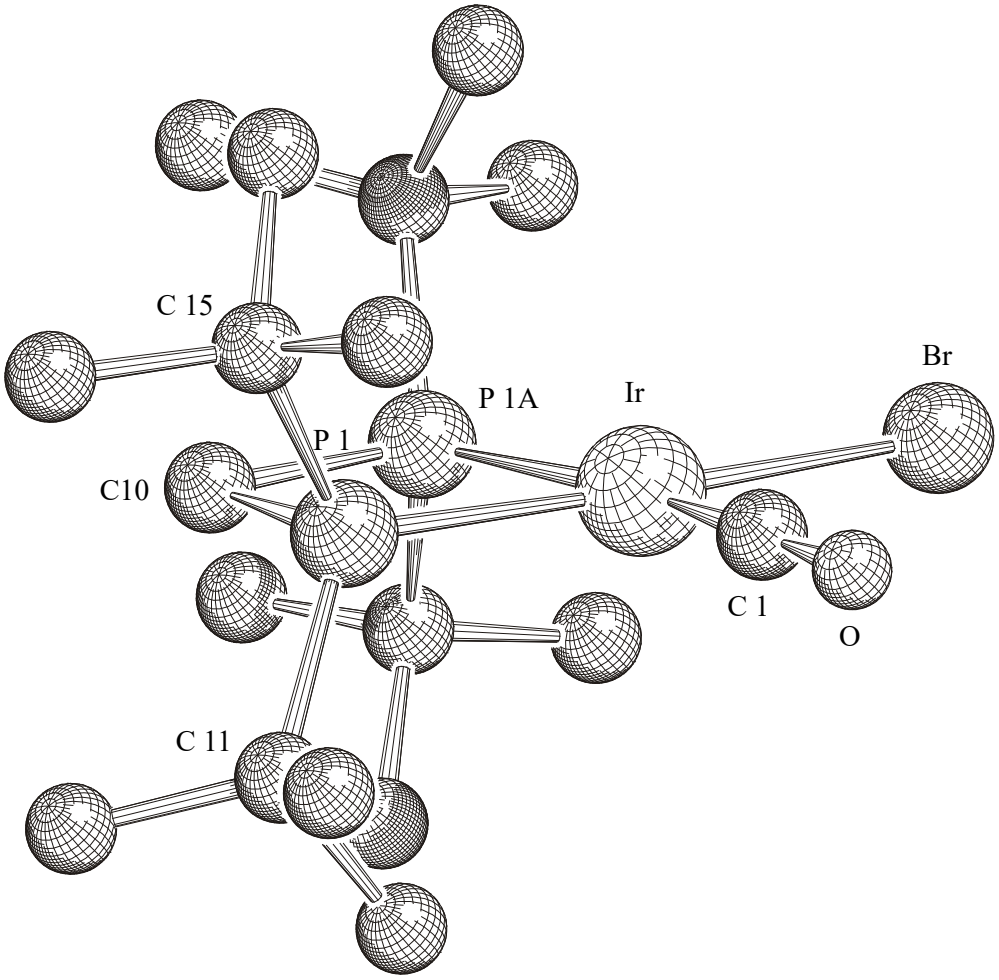


Abb. 36 Molekülstruktur von **16** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht halber sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Der Kristall weist eine Fehlordnung auf, wodurch bezüglich der Asymmetrie auf der Seite des Chelatliganden keine vergleichenden Aussagen getroffen werden können. Die gleiche Art von Fehlordnung tritt bei (κ^2-dtbpm)IrEt(CO) auf und ist dort ausführlich beschrieben.[37]

Tabelle 23 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **16**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

Ir-P1	2.3165(15)	P1-C10	1.868(5)
Ir-Br	2.468(2)	P1-C11	1.896(6)
Ir-C1	1.86(2)	P1-C15	1.903(6)
C1-O	1.27(2)		

Tabelle 24 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **16**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-C10-P1A	96.5(3)	C1-Ir-P1A	165.7(6)
P1-Ir-P1A	73.99(7)	Ir-C1-O	176.6(20)
C10-P1-Ir	94.8(2)	P1-Ir-Br	173.69(7)

C1-Ir-P1	91.7(6)	P1A-Ir-Br	99.70(6)
C1-Ir-Br	94.6(6)		

Aufgrund der Symmetrie des Strukturmodells beträgt die Winkelsumme um das Iridiumzentrum genau 360°. Die Koordinationsgeometrie am Iridium ist ideal planar, ebenso wie der durch die Atome Ir-P1-C10-P1A gebildete Chelatring. Das Chelatphosphan **1** erzwingt den Winkel P1-Ir-P1A von 73.99° am Metallzentrum, gleichzeitig verengt sich der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 96.5°.

Ir-Br-Bindungslängen liegen typischerweise zwischen 2.460 und 2.639 Å.[167, 173, 174, 177] Der in **16** zu 2.468 Å bestimmte Ir-Br-Abstand ist in diesem Rahmen recht kurz, er sollte aber nicht Gegenstand quantitativer Diskussionen werden. Die Ursache für die scheinbare Verkürzung liegt im Strukturmodell, in dem Elektronendichtemaxima von Br und C1 des Carbonylliganden gegenseitig beeinflussen. Mit 1.86 Å wird für den Iridium-Carbonyl-Abstand ein durchschnittlicher Wert beobachtet (Tabelle 22).

Eisenberg hat sich mit der Chemie und Derivaten des Chelatkomplexes (κ^2-dppe)IrBr(CO) beschäftigt, der analog zu **16** gebaut ist.[176, 177, 178] Die gezielte Synthese von **16** gelingt durch modifizierte Finkelstein-Chemie, wie sie auch Grubbs und Caulton benutzen, um Ruthenium- bzw. Iridium-Bromide herzustellen. Dabei wird ein Chlorovorläufer mit einem großen Überschuss von Lithium- oder Natriumbromid in THF zum gewünschten Produkt umgesetzt.[35, 36]

15 **16**

16 ist aufgrund seiner NMR-Spektren, die im Anhang (Abschnitt 5.1) abgebildet sind, kaum vom Chlorokomplex **15** zu unterscheiden. Die vollständigen analytischen Daten von **16** sind in im Experimentellen Teil (Abschnitt 4.4.17) zu finden.

3.2.2.3 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(CO) (17) im Kristall

Einkristalle von **17**, die aus Benzol, Toluol oder THF unter verschiedenen Bedingungen gewonnen werden, erlauben zwar Röntgenstrukturanalysen, weisen aber stets eine Fehlordnung auf, die eine genauere Diskussion insbesondere der beiden monodentaten Liganden am Iridium ausschließt. Es besteht allerdings die Chance, andere Kristalle einer Verbindung durch Cokristallisation, beispielsweise des Lösungsmittels, zu erhalten. Dichlormethan ist ein kleines polares Molekül, das häufig in regelmäßiger Weise in Kristallgitter von Iridiumkomplexen eingebaut wird.[1,

[39, 76, 90, 91, 141, 168, 183] Tatsächlich lassen sich geeignete Kristalle durch Abkühlen einer Lösung von **17** in Dichlormethan auf -40 °C gewinnen. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit zwei Molekülen **17** und zwei Molekülen Dichlormethan pro Elementarzelle.

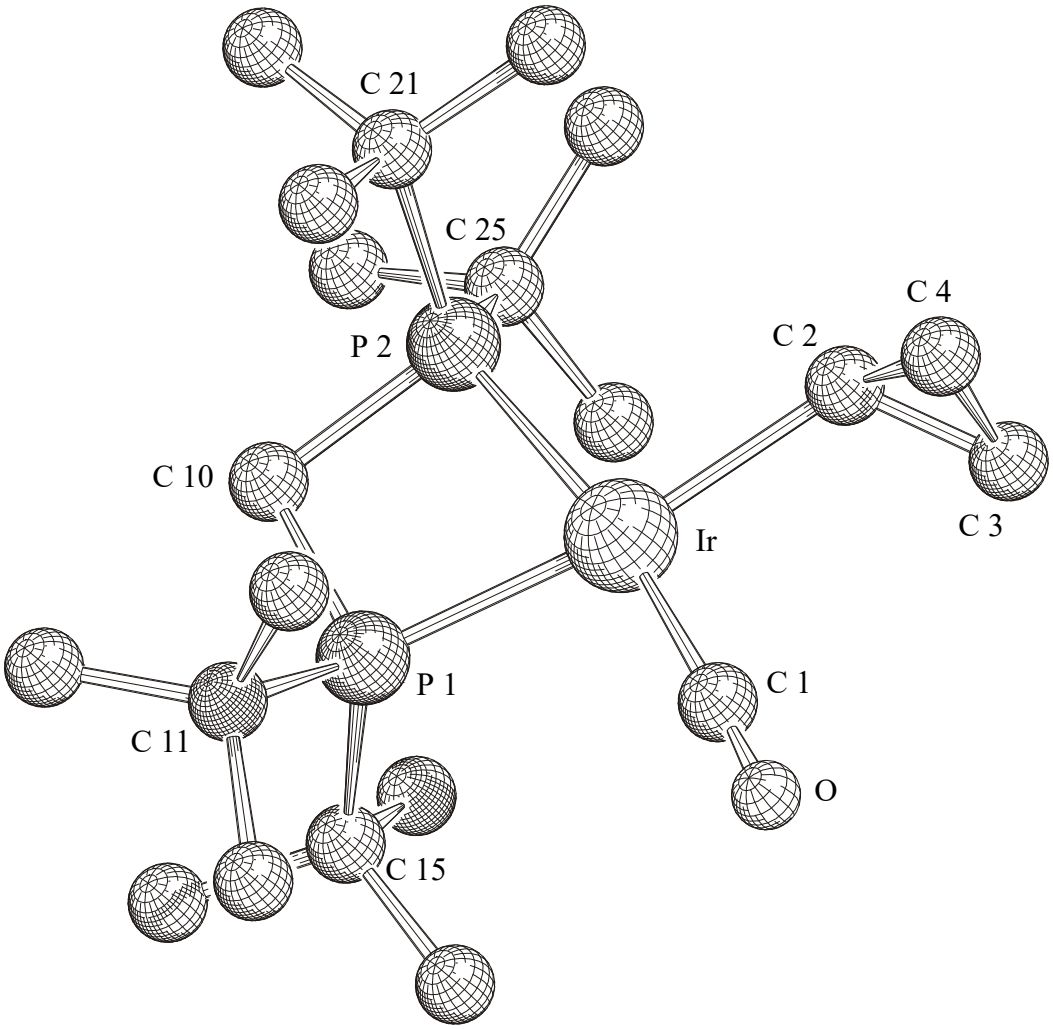


Abb. 37 Molekülstruktur von **17** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht halber wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und des im Kristall enthaltenen Lösungsmittels verzichtet.

Tabelle 25 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **17**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen. Zum Vergleich ist für den Cyclopropylrest die C-C-Bindungslänge des freien Cyclopropans in eckigen Klammern angegeben.[93]

Ir-P1	2.3165(14)	P2-C10	1.862(5)
Ir-P2	2.3633(13)	P2-C21	1.891(6)
Ir-C1	1.894(7)	P2-C25	1.908(6)
Ir-C2	2.176(7)	C1-O	1.064(7)
P1-C10	1.865(5)	C2-C3	1.461(10) [1.510(26)]
P1-C11	1.912(6)	C2-C4	1.426(10) [1.510(26)]
P1-C15	1.896(6)	C3-C4	1.479(11) [1.510(26)]

Die C-C-Bindungslängen im Cyclpropylrest erscheinen kürzer als im freien Cyclopropan. Allen et al. haben den arithmetischen Mittelwert für den C-C-Abstand aus 888 Röntgenstrukturanaly-

sen von Cyclopropanen zu 1.510 Å bestimmt.[93, 186] Cyclopropylkomplexe von Übergangsmetallen der Gruppe VIII sind nur wenige bekannt.[179, 187] Bei **17** und **20** handelt es sich um die ersten strukturell abgesicherten Cyclopropyl-Verbindungen mit Iridium(I). Neben der σ-Hinbindung des Cyclopropylrests sind weitere Wechselwirkungen mit dem Metallfragment denkbar. Würden π-Elektronen des Metalls das tiefste antibindende Orbital (a_2' im Cyclopropan) populieren, dann sollten sich die C-C-Abstände innerhalb des Rings vergrößern.[5, 164] Eine Aufweitung der Abstände wird aber nicht beobachtet, also kann eine π-Rückbindung ausgeschlossen werden.

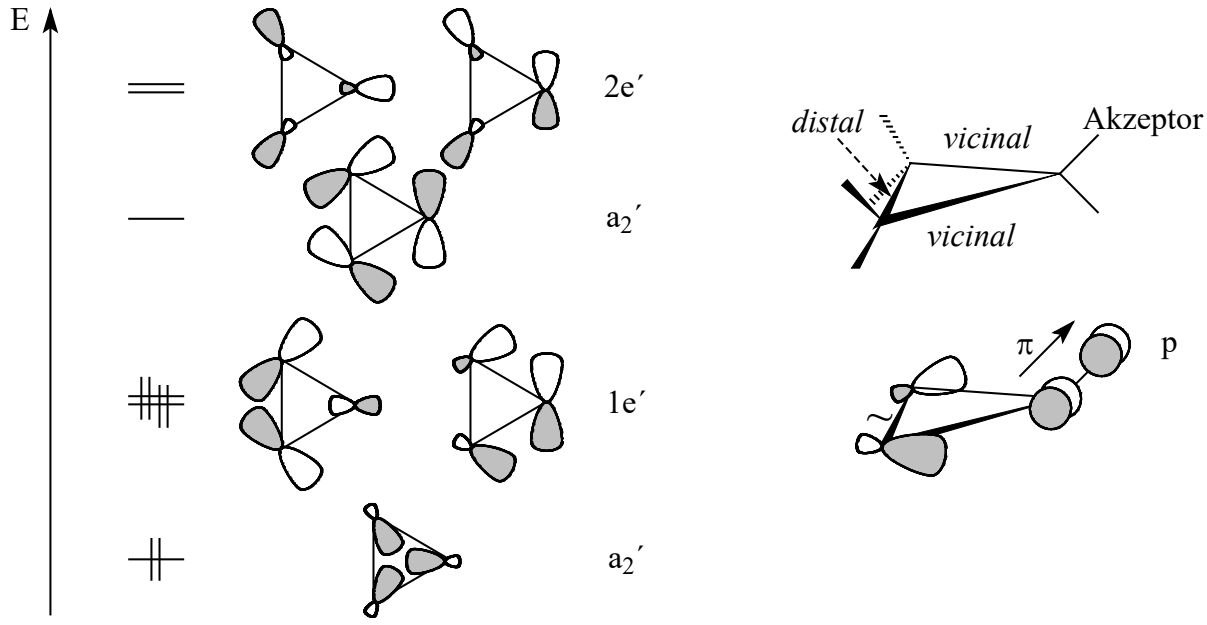


Abb. 38 Links vereinfachtes MO-Schema für den Grenzorbitalbereich des Cyclopropans nach dem Walsh-Modell.[164] Rechts daneben ist die wichtigste Wechselwirkung bei Einführung eines Akzeptorsubstituenten skizziert.[186]

Wenn unbesetzte p-Orbitale des Iridiumfragments energetisch in der Lage wären, gegenüber dem Cyclopropylrest als π-Elektronenakzeptor zu fungieren, dann würde man durch Depopulation des symmetriegeeigneten HOMO aus dem 1e′-Satz eine Verkürzung der *distalen* Ringbindung erwarten. Bei den Rhodium(III)-Komplexen Tp*RhCl(*cyclo*-C_3H_5)(CNNp) von Jones und bei Cp*RhBr(*cyclo*-C_3H_5)(PMe_3) von Bergman ist genau dieser Trend zu beobachten: Dort ist die *distale* gegenüber den *vicinalen* C-C-Bindungen um durchschnittlich 0.035 bzw. 0.046 Å verkürzt.[16, 188] Aber auch diese Situation trifft für **17** nicht zu, denn die *distale* Bindung C3-C4 ist in etwa gleich lang wie die *vicinalen*. Die scheinbare Verengung des Dreirings muss demnach vorwiegend als Artefakt der Messung betrachtet werden. Die Metall-Cyclopropyl-Bindungen sind bei den o. g. Rhodium-Komplexen 2.050 bzw. 2.077 Å lang,[16, 188] bei $IrCl_2$(*cyclo*-C_3H_5)(CO)($PMePh_2$) 2.11 Å.[179] Mit 2.176 Å ist sie bei **17** etwas elongiert, was bei der Wechselwirkung eines elektronenreichen Metallfragments mit einem reinen σ-Donor zu erwarten war.

Tabelle 26 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **17**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-C10-P2	97.4(2)	C2-Ir-P2	96.00(15)
P1-Ir-P2	73.53(5)	C3-C2-Ir	121.3(5)
C10-P1-Ir	95.24(17)	C4-C2-C3	61.6(5)
C10-P2-Ir	93.78(17)	C4-C2-Ir	122.2(5)
C1-Ir-C2	93.4(2)	C11-P1-Ir	120.90(19)
C1-Ir-P1	97.19(18)	C15-P1-Ir	117.5(2)
C1-Ir-P2	169.49(18)	C21-P2-Ir	116.98(18)
C2-C3-C4	58.0(5)	C25-P2-Ir	120.40(18)
C2-C4-C3	60.4(5)	Ir-C1-O	176.5(6)
C2-Ir-P1	169.45(15)		

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 359.95° auf und ist im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Der Chelatring erzwingt den Winkel P1-Ir-P2 von 73.53° am Metallzentrum, gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 97.4° verengt. Sämtliche Methylsubstituenten der *t*-Butylgruppen stehen auf Lücke und minimieren so die gegenseitigen Van der Waals-Repulsionen.[191]

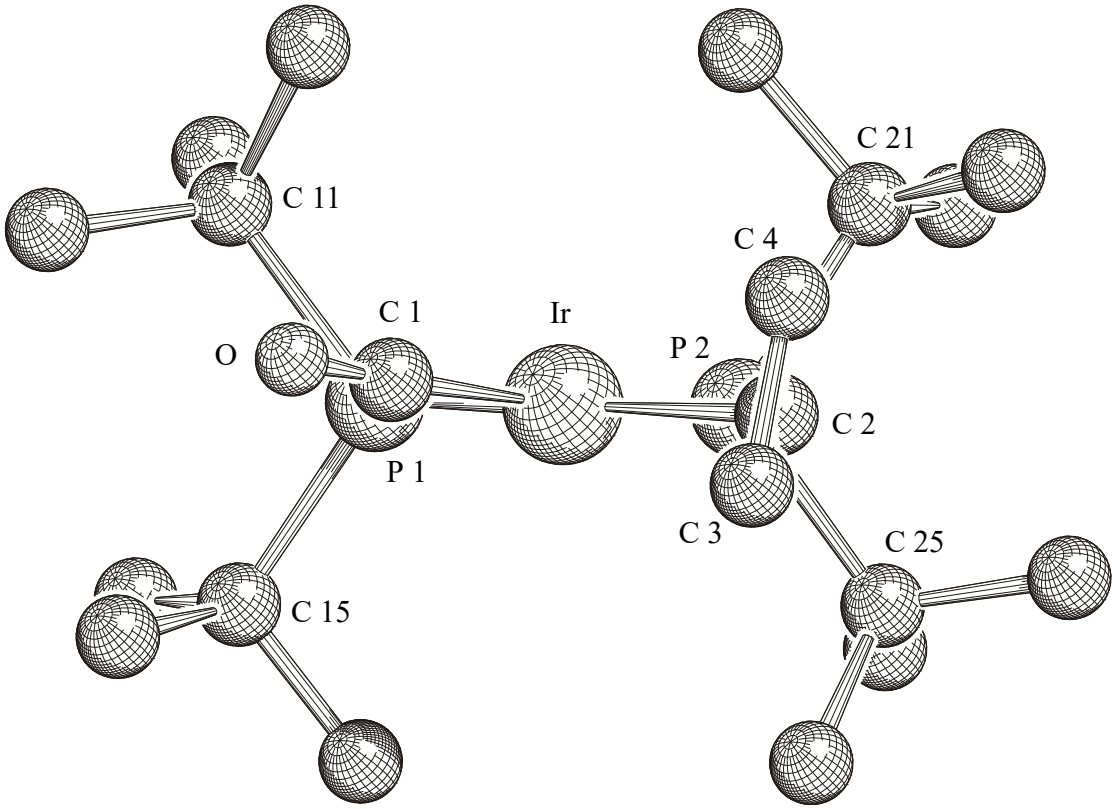


Abb. 39 Molekülstruktur von **17** im Kristall (SCHAKAL 92, Frontansicht).

17 kann als näherungsweise als planar-quadratischer Komplex beschrieben werden. Dabei koordiniert der Carbonylligand in nicht ganz idealer Weise an das Metallzentrum: Die Einheit Ir-C1-O weicht um 3.5° von der Linearität ab und der Carbonylligand ragt um etwa 7° aus der Chelatringebene heraus. Der Iridium-Carbonyl-Bindungsabstand liegt mit 1.877 Å im Durchschnitt

(Tabelle 22). Der starke *trans*-Einfluss von CO verlängert den Koordinationsabstand von P2 gegenüber P1 immerhin noch um 0.047 Å, denn der Alkylligand übt seinerseits einen merklichen *trans*-Einfluss auf P1 aus.[57]

Die Innenwinkel im Cyclopropylliganden liegen erwartungsgemäß nahe bei 60°, ihre Summe beträgt notwendigerweise genau 180°. Der Cyclopropylring steht nicht genau senkrecht auf der Chelatringebene, sondern schließt mit ihr einen Winkel von 80.9° ein, was Packungseffekten im Kristall zugeschrieben werden kann.

3.2.2.4 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(CO) (18) im Kristall

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **18** in Toluol auf -10 °C gewonnen. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

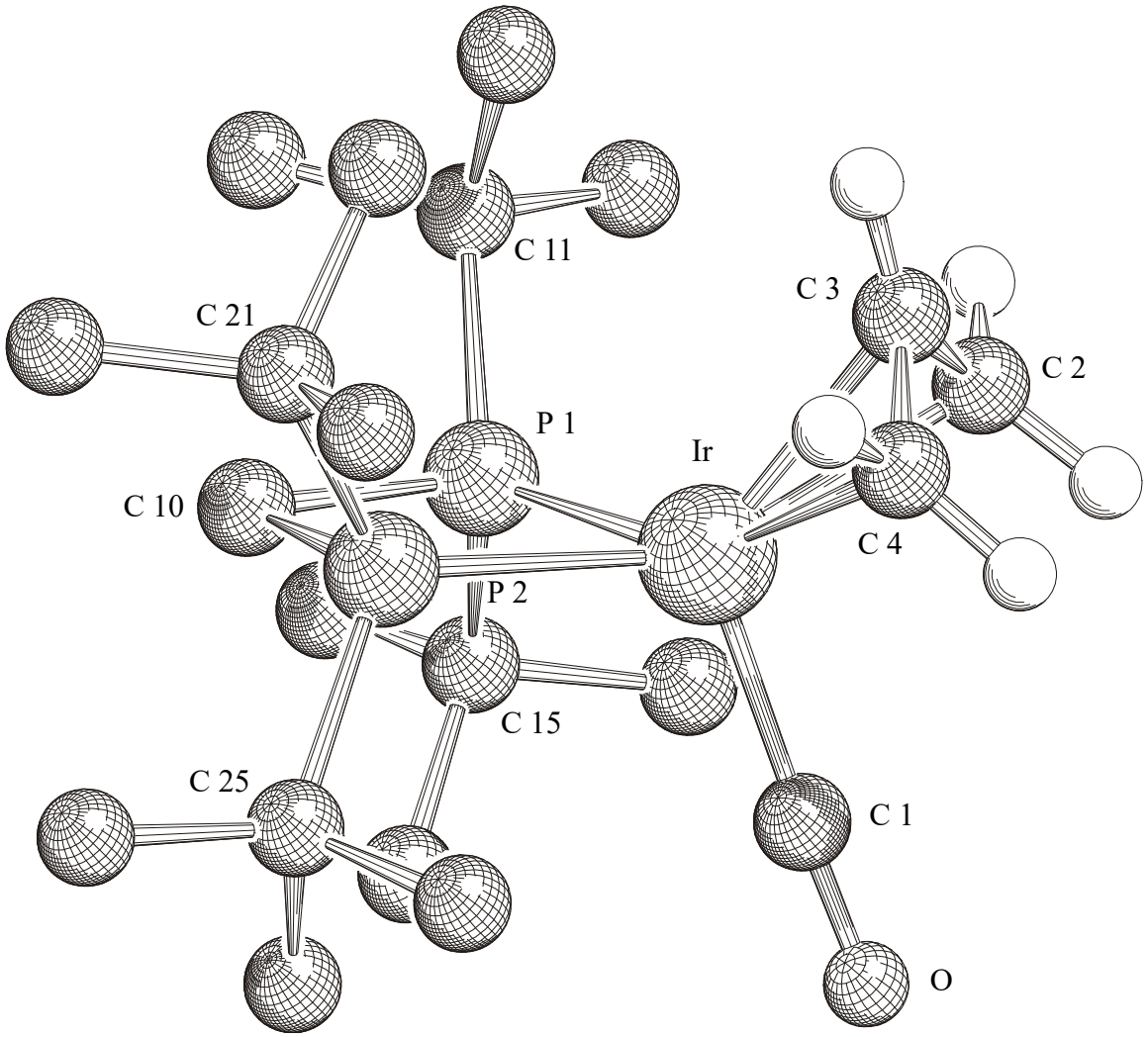


Abb. 40 Molekülstruktur von **18** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht halber sind nur die frei verfeinerten Wasserstoffatome am Allylliganden dargestellt.

Tabelle 27 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **18**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Ir-C1	1.877(3)	P2-C21	1.919(3)
Ir-C2	2.191(3)	P2-C25	1.912(3)
Ir-C3	2.126(3)	C1-O	1.148(4)
Ir-C4	2.182(3)	C2-C3	1.429(6)
Ir-P1	2.3236(6)	C2-H2A	1.01(3)
Ir-P2	2.3311(6)	C2-H2B	1.04(3)
P1-C10	1.871(2)	C3-C4	1.430(5)
P1-C11	1.914(3)	C3-H3	0.95(4)
P1-C15	1.912(3)	C4-H4A	1.04(3)
P2-C10	1.875(2)	C4-H4B	1.04(3)

Der Allylligand ist erwartungsgemäß η^3-artig an das Metallzentrum koordiniert und fungiert als 4-Elektronen-Donor. Die Abstände der terminalen Kohlenstoffatome zum Iridium betragen 2.18 und 2.19 Å und liegen damit genau in der Größenordnung der Steck´schen Iridium(I)-Allylkomplexe.[5, 25] Durch die Verschiebung des *meso*-Kohlenstoffs C2 in Richtung der Peripherie von **1** weitet sich der Abstand zum Iridiumzentrum höchstens geringfügig, beispielsweise gegenüber (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-(2-Ph)-C_3H_4} um 0.014 Å. Betrachtet man den Allylliganden als monodentat, so ist das Metallatom tetraedrisch koordiniert. Verbucht man die Allyleinheit als bidentaten Liganden, dann sitzt das Metall innerhalb einer quadratischen Pyramide, in der die Phosphoratome und die endständigen Methylenkohlenstoffe der Allyleinheit die Basis bilden und der Carbonylligand die Spitze besetzt. Im Festkörper liegt der 18-Valenzelektronenkomplex **18** also als (κ^2-dtbpm)Ir(*exo*-η^3-C_3H_5)(CO) vor. Aus NMR-Daten konnte O. Steck für die Molekülstruktur in Lösung nur die C_S-Symmetrie zweifelsfrei ableiten.[5]

Tabelle 28 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **18**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-C10-P2	96.38(11)	C4-C3-H3	114(3)
P1-Ir-P2	73.70(2)	C4-C3-Ir	72.7(2)
C10-P1-Ir	95.13(8)	C4-Ir-C2	66.24(14)
C10-P2-Ir	94.77(8)	C4-Ir-P1	152.52(12)
C1-Ir-C2	99.6(2)	C4-Ir-P2	103.72(10)
C1-Ir-C3	121.9(2)	C10-P1-C11	106.10(13)
C1-Ir-C4	98.2(2)	C10-P1-C15	109.70(13)
C1-Ir-P1	108.65(11)	C10-P2-C21	105.76(12)
C1-Ir-P2	108.52(11)	C10-P2-C25	110.58(14)
C2-C3-C4	113.4(4)	C11-P1-C15	105.53(14)
C2-C3-H3	132(3)	C11-P1-Ir	121.97(10)
C2-C3-Ir	73.2(2)	C15-P1-Ir	116.98(9)
C2-Ir-P1	102.55(10)	C21-P2-C25	105.09(13)
C2-Ir-P2	151.4(2)	C21-P2-Ir	122.75(9)
C3-C2-H2A	116(3)	C25-P2-Ir	116.61(10)

C3-C2-H2B	122(3)	H2A-C2-H2B	113(3)
C3-C2-Ir	68.2(2)	H4A-C4-H4B	116(3)
C3-C4-H4A	116(2)	Ir-C2-H2A	122(3)
C3-C4-H4B	119(2)	Ir-C2-H2B	110(3)
C3-C4-Ir	68.5(2)	Ir-C3-H3	129(3)
C3-Ir-C2	38.6(2)	Ir-C4-H4A	117(2)
C3-Ir-C4	38.75(14)	Ir-C4-H4B	106(2)
C3-Ir-P1	117.13(10)	O-C1-Ir	177.6(3)
C3-Ir-P2	116.97(12)		

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 359.98° auf und ist im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Der Chelatring erzwingt den Winkel P1-Ir-P2 von 73.70° am Metallzentrum. Gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 96.38° verengt.

Die unterschiedlichen sterischen Ansprüche des Allyl- und Carbonylliganden spiegeln sich darin wider, dass die *t*-Butylgruppen in unterschiedlichem Maße zurückgedrängt werden: Die Winkel C11-P1-Ir und C21-P2-Ir sind mit 121.97 bzw. 122.75° deutlich größer als ihre Analoga C15-P1-Ir und C25-P2-Ir mit 116.98 bzw. 116.61° auf der Carbonylseite des Metallacyclus. Die Kohlenstoffzentren der koordinierten Allyleinheit sind durch die *side-on*-Bindung zum Metall merklich pyramidalisiert: Der Winkel C2-C3-C4 am einstigen sp^2-Zentrum C3 beträgt nur 113.4°. H3 ragt um 7.7° aus der Ebene C2-C3-C4 heraus und zeigt dabei genau wie die beiden *anti*-Wasserstoffe H2B und H4B vom Iridiumzentrum weg. Sie schließen mit den endständigen Kohlenstoffatomen C2 und C4 und dem Iridium einen mittleren Winkel von 108° ein und mit ihren korrespondierenden *syn*-Wasserstoffen einen mittleren Winkel von 114.5°.

Iridium-Allyl-Komplexe sind bekannt in der Literatur. So berichtet Fryzuk über die Kristallstruktur von $IrI(\eta^3\text{-}C_3H_5)\{N(SiMe_2CH_2PPh_2)_2\}$.[74] In Müllers $Cp_2RhIr\{\mu\text{-}(\eta^3\text{:}\eta^3\text{-}C_6H_6)\}$ ist der verbrückende Benzolring derart abgewinkelt, dass von den Bindungsparametern her kaum noch Unterschiede zu gewöhnlichen η^3-Allylliganden bestehen.[73] 1998 hat Werner auf die gleiche Weise wie Steck (Abschnitt 3.2.2) den eng mit **18** verwandten Rhodium-Komplex $\{\kappa^2\text{-}(i\text{-}Pr)_2PCH_2P(i\text{-}Pr_2)\}Rh(\eta^3\text{-}C_3H_5)(CO)$ hergestellt und charakterisiert. Gemäß der Röntgenstrukturanalyse ist er völlig analog zu **18** gebaut und zeigt ein interessantes Verhalten gegenüber Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methylformiat.[28, 128]

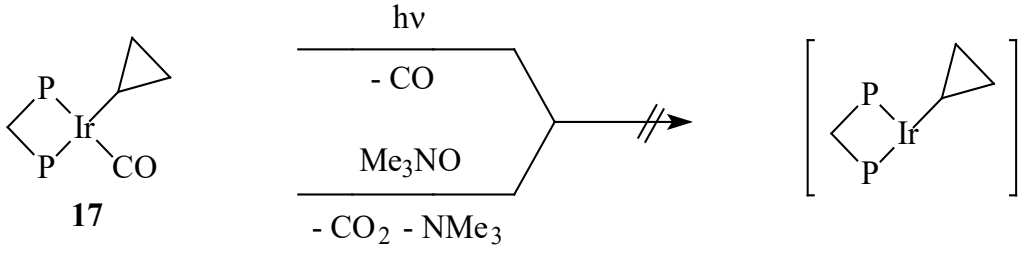
3.3 C-C-Aktivierung am (dtbpm)Iridium-Fragment

3.3.1 Vorarbeiten

In den im vorangehenden Kapitel vorgestellten Komplexen (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(CO) (**17**) und (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(CO) (**18**) liegen zwei gut zugängliche und vollständig charakterisierte Konstitutionsisomere vor. Eine spontane Umlagerung des einen in das andere wurde nie beobachtet. Durch Abstraktion des Carbonylliganden in **17** sollte als das gewünschte Fragment [(κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)] gezielt erzeugt werden, um sein weiteres Verhalten, insbesondere bezüglich einer Isomersierung zu **14**, studieren zu können (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Die Dissoziation eines Carbonylliganden durch Photolyse/UV-Licht ist eine gängige Methode zur Erzeugung aktivierter Komplexe, die sich in der Regel durch Koordination oder oxidative Addition des Lösungsmittels wieder elektronisch absättigen.[189] Prominentestes Beispiel für die erfolgreiche Abstraktion eines Carbonylliganden mit nachfolgender Lösungsmittelkoordination dürfte der NMR-spektrokopische Nachweis eines Cyclopentan-Rhenium-Komplexes sein, den Ball nach Bestrahlung von $CpRe(CO)_3$ in reinem Cyclopentan erhalten hat.[192]

O. Steck führte unter Variation der Wellenlängen diverse Bestrahlungsexperimente an **17** durch, konnte aber nie eine photochemische Eliminierung von Kohlenmonoxid beobachten. Statt dessen gibt es Hinweise auf eine Spaltung der durch die *trans*-Effekte geschwächten Iridium-Phosphor-Bindungen (Abschnitt 3.2.2.3) unter Öffnung des Chelatrings.



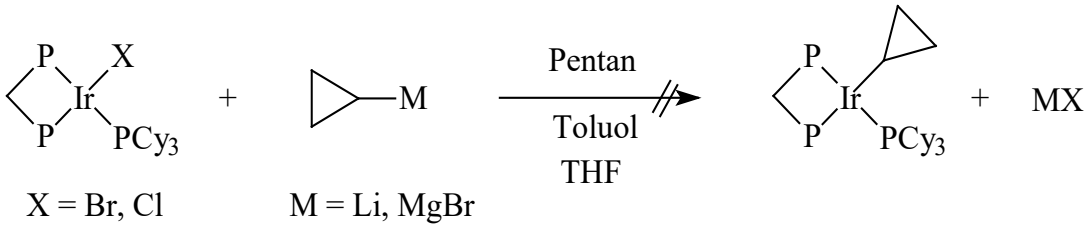
17

Eine weitere Methode zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Metallcarbonylen ist die Zugabe von stöchiometrischen Mengen Trimethylamin-*N*-oxid.[193] Bei der Umsetzung mit **17** wird jedoch hauptsächlich der Chelatligand **1** als entsprechendes Phosphanoxid freigesetzt. Die vergeblichen Versuche zur Abstraktion von CO sind konsistent mit eigenen Erfahrungen, nach denen ein Kohlenmonoxid-Ligand sehr fest an das [(κ^2-dtbpm)Ir]-Fragment bindet.[37, 194] Als guter σ-Donor sättigt er das Fragment koordinativ ab, als starke π-Säure sorgt er für eine Entlastung des elektronenreichen Fragments vom Elektronendruck.[108, 195] Goldman und Nolan haben jüngst durch eine Kombination kinetischer und kalorimetrischer Messungen das untere Limit für die Bindungsdissoziationsenthalpie von Kohlenmonoxid in $IrCl(CO)\{P(i\text{-}Pr)_3\}_2$ bestimmt. Mit DFT-

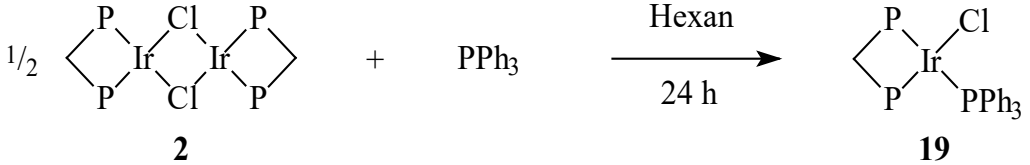
Rechnungen lagen sie sogar noch über dem experimentell bestimmten Wert von ΔH(Ir-CO) ≥ 301 kJ mol^{-1}. Sie verweisen im Zusammenhang mit diesem außergewöhnlich hohen Wert darauf, dass die bisher bekannten kleineren Energien in der Regel für homoleptische Metallcarbonyle bestimmt wurden und daher wenig repräsentativ für heteroleptische sein können.[194, 196, 197]

3.3.2 Der Phosphankomplex (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PPh_3) (20)

Phosphane sind schlechter als CO zur Rückbindung befähigt. Zudem erhöht ein drittes Phosphan am Iridiumzentrum als σ-Donor den Elektronendruck dort noch weiter, so dass seine Ablösung leichter zu bewerkstelligen sein sollte. Eines der basischsten und sterisch anspruchsvollsten Monophosphane ist Tricyclohexylphosphan ($pK_a(Cy_3PH^+)$ = 9.7, Kegelwinkel nach Tolman 170°).[198] Es kann zwar in Form von (κ^2-dtbpm)IrX(PCy_3) mit X = Br, Cl [31] an das Metallfragment gebracht werden, die weitere Umsetzung mit Lithium-organischen oder Grignard-Reagenzien misslingt aber. Statt dessen treten intramolekulare C-H-Aktivierungen auf (Abschnitt 3.4.2).

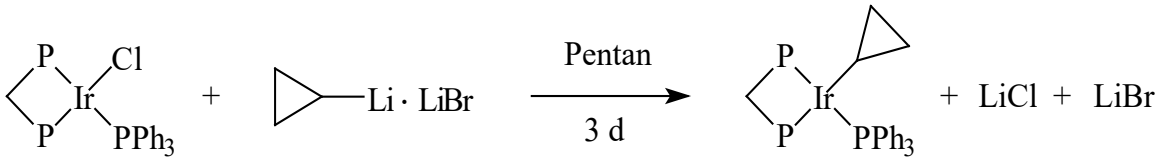


Bei orientierenden Voruntersuchungen mit dem Trimethylphosphan-Addukt (κ^2-dtbpm)IrCl(PMe_3) [199] und Cyclopropylmagnesiumbromid konnte nach hydrolytischer Aufarbeitung nur ein Rückstand bestehend aus anorganischen Salzen und freiem Chelatliganden isoliert werden. Die Sterik des Phosphans scheint demnach allenfalls einen sekundären Einfluss auf den Erfolg der Umsetzung auszuüben, denn der Tolman´sche Kegelwinkel von PMe_3 beträgt nur 118°.[101] Über die richtige Balance von Donor- und Akzeptoreigenschaften verfügt dagegen Triphenylphosphan (Tolman´scher Kegelwinkel 145°).[101] Maier hat erstmals durch Umsetzung des Dimers **2** mit der doppelten Menge Triphenylphosphan das entsprechende mononukleare Phosphan-Addukt **19** erhalten.[31, 199] Die Darstellung konnte zwischenzeitlich etwas vereinfacht und optimiert werden (Experimenteller Teil, Abschnitt 4.4.19). **19** wurde auch mit Erfolg als Testverbindung bei der Etablierung der neuen Tieftemperatur FAB-Methode eingesetzt.[200] Bei der LT-FAB-Ionisierung tritt im Gegensatz zur EI- oder CI-Methode keine Dimerbildung im Massenspektrometer auf.



2 **19**

Schmidbaur und vor ihm Seyferth haben gezeigt, dass es ohne weiteres möglich ist, salzhaltiges Cyclopropyllithium in Form eines pyrophoren Pulvers zu isolieren.[201] Unter Luftausschluss lässt sich dieses über Monate lagern und ist bequemer als eine Lösung zu dosieren. Wird es in Suspension mit **19** bei Raumtemperatur umgesetzt, erhält man im Verlauf von zwei bis drei Tagen in hervorragenden Ausbeuten Cyclopropyl(triphenylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I), (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PPh_3) (**20**), welches in Form rubinroter Quader oder Rauten kristallisiert.



19 **20**

Im IR-Spektrum macht sich der ungesättigte Charakter der Phenylringe durch Absorptionen bei 3050 cm^{-1} bemerkbar.[52] Massenspektroskopisch lässt sich weder bei EI- noch bei CI-Ionisierung ein Molekül-Ionenpeak beobachten. Zum Erfolg führt die Anwendung der LT-FAB-Technik, die den Molekül-Ionenpeak bei m/z = 800.3 mit dem erwarteten Isotopenmuster zeigt.
Die ^{31}P-NMR-Untersuchung belegt die Koordination dreier Phophorkerne am Iridiumzentrum, die zusammen ein AMX-Spinsystem bilden. Da die *trans*-Kopplung bei weitem größer als die beiden *cis*-Kopplungen ist,[184] gelingt in Analogie zu den Monophosphan-Addukten von A. Maier die Zuordnung der einzelnen Signale.[199] Im Komplex **20** resoniert koordiniertes Triphenylphosphan bei tiefstem Feld und erfährt eine Koordinationsverschiebung von $\Delta\delta$ = +35 gegenüber freiem PPh_3 in [D_8]Toluol. Das Doppeldublett bei höchstem Feld weist ebenfalls die große *trans*-Kopplung von 367.7 Hz auf und kann also dem zu PPh_3 *trans*-ständigen Phosphor des koordinierten Chelatliganden zugeordnet werden. Das mittlere Signal bei δ = -3.5 mit den beiden kleinen *cis*-Kopplungen von 19.1 und 7.3 Hz gehört zum *cis*-ständigen Phosphor des koordinierten Chelatliganden (**1**).

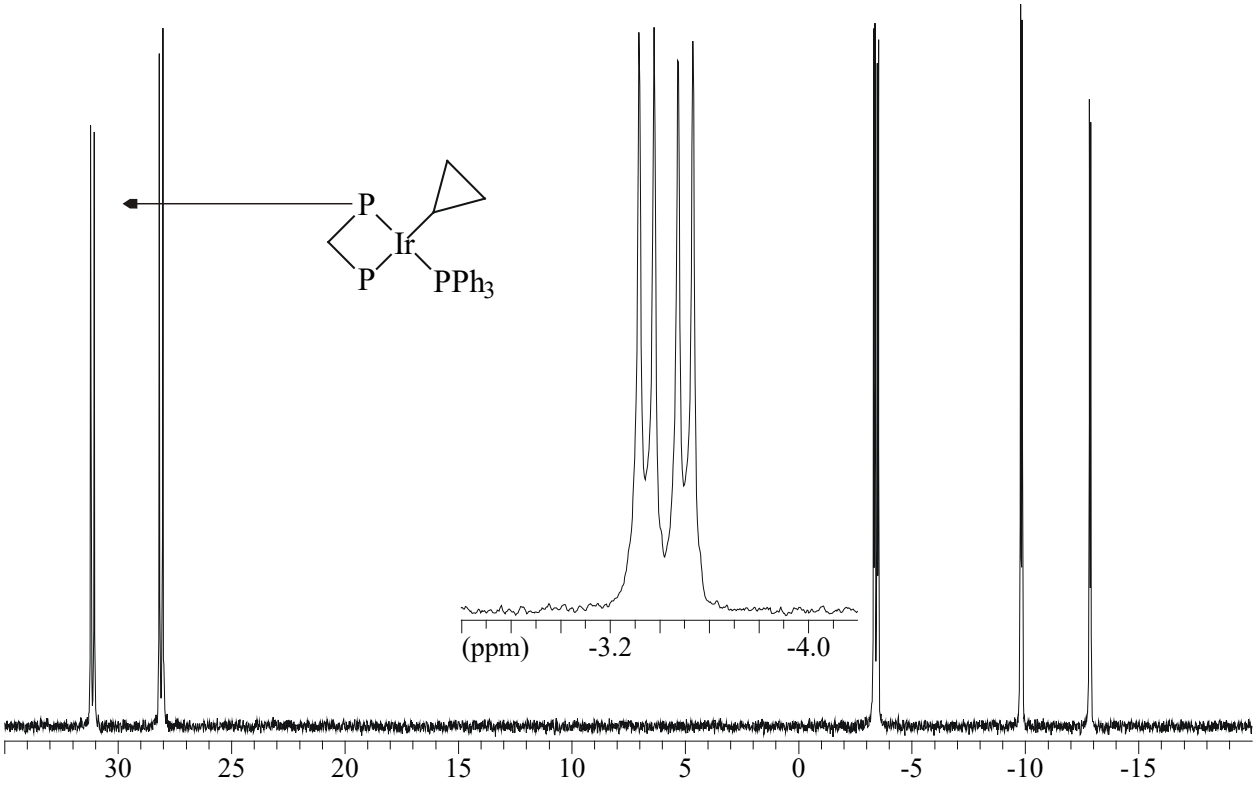


Abb. 41 ^{31}P-NMR-Spektrum von **20** in [D_8]Toluol (121.5 MHz). Die Feinstruktur des Signals des *cis*-Phosphors des koordinierten Chelatliganden bei δ = -3.4 ist herausvergrößert.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum teilen sich die Protonen des Cyclopropylrings in drei Signalgruppen bei hohem Feld auf. Nach Auswertung der Integrale werden den beiden *cis*- und den beiden *trans*-ständigen Protonen der Ethylenbrücke die Resonanzen bei δ = 0.04 und 0.33 zugeordnet, während das Multiplett zwischen den Dubletts der seitenweise inäquivalenten *t*-Butylgruppen des Chelatliganden **1** dem Methinproton des koordinierten Cyclopropylrings zugeordnet wird. Das beobachtete Triplett für die Methylenbrücke von **1** bei δ = 3.06 kann nur dadurch zustande kommen, dass die Kopplungen zu den inäquivalenten Phosphoratomen ungefähr gleich groß sind.

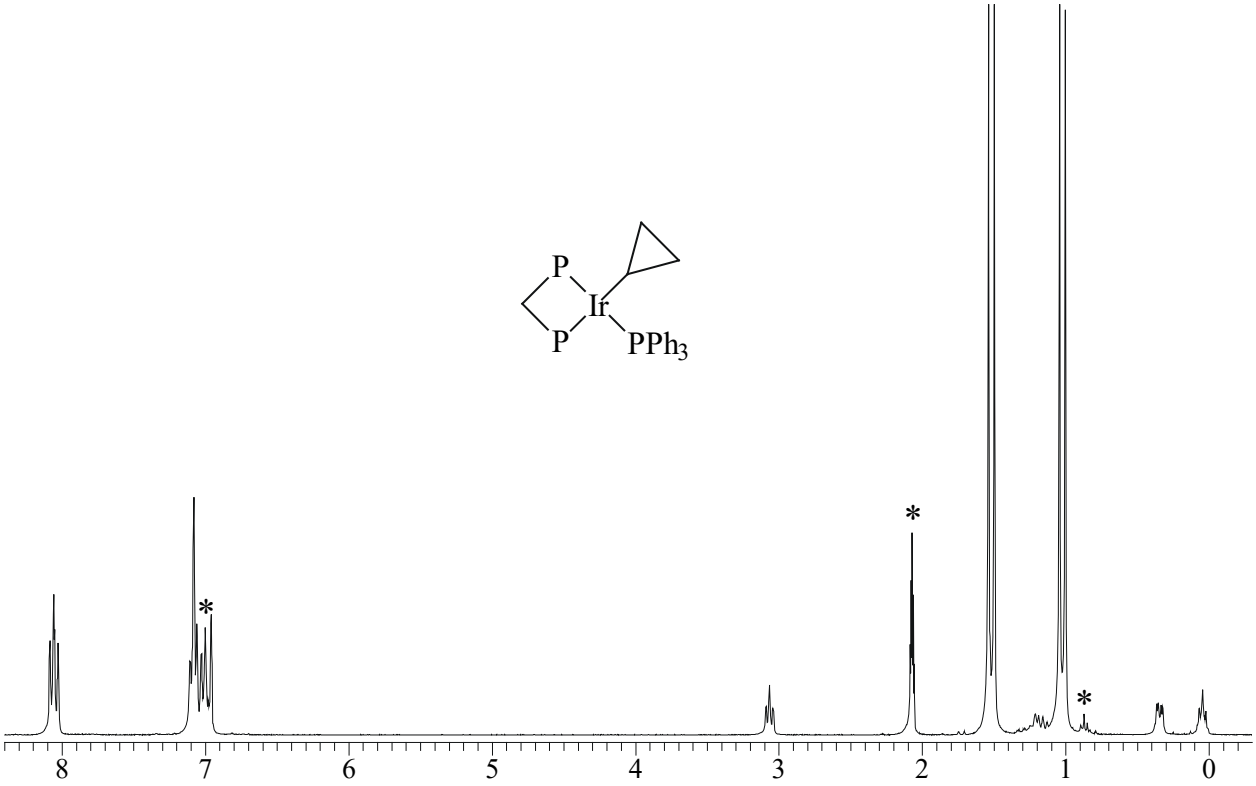


Abb. 42 ^{1}H-NMR-Spektrum von **20** in [D_8]Toluol (300 MHz). Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern gekennzeichnet.

Aus den vorliegenden spektroskopischen Daten kann für die Molekülstruktur von **20** in Lösung eine planare Koordination im Sinne eines C_S-symmetrischen d^8-ML_4-Komplexes abgeleitet werden. **20** ist demnach völlig analog dem Carbonylkomplex **17** gebaut, was durch die folgende Röntgenstrukturanalyse verifiziert wird.

3.3.2.1 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PPh_3) (20) im Kristall

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch Einengen einer Lösung von **20** in Toluol bei Raumtemperatur gewinnen. Der leuchtend rote Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit je acht Molekülen **20** und acht Molekülen Toluol pro Elementarzelle.

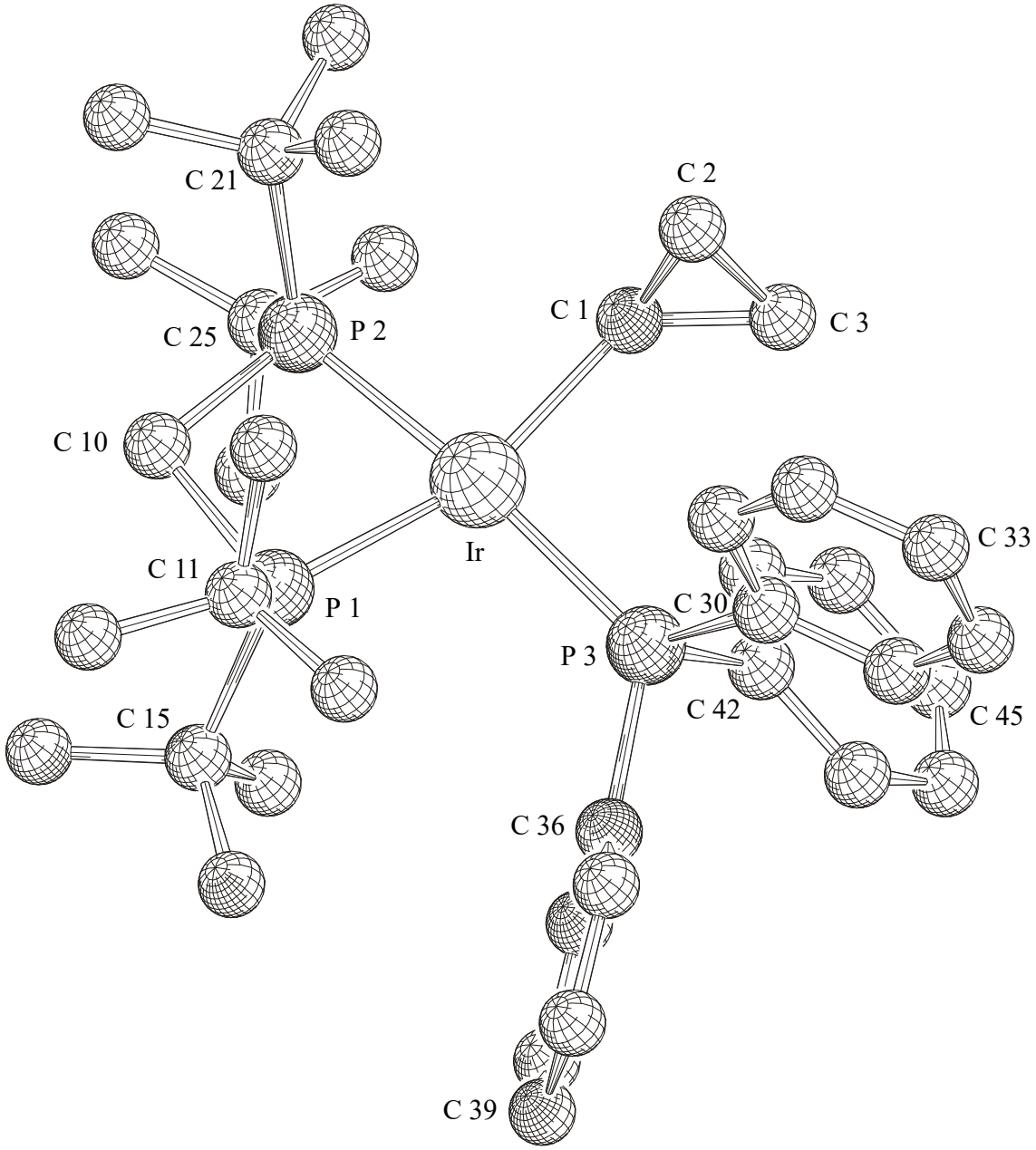


Abb. 43 Molekülstruktur von **20** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht halber sind die Wasserstoffatome sowie das im Kristall enthaltene Lösungsmittel nicht dargestellt.

Tabelle 29 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **20**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Ir-P1	2.3057(8)	C1-C2	1.448(5)
Ir-P2	2.3127(8)	C1-C3	1.472(5)
Ir-P3	2.2791(8)	C2-C3	1.485(5)
Ir-C1	2.161(3)	C30-C31	1.390(4)
P1-C10	1.873(3)	C30-C35	1.383(5)
P2-C10	1.855(3)	C31-C32	1.389(5)
P3-C30	1.849(3)	C32-C33	1.370(6)
P3-C36	1.849(3)	C33-C34	1.382(6)
P3-C42	1.852(3)	C34-C35	1.388(5)

Agostische Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur von **20** werden nicht beobachtet. Die kürzesten Abstände des Iridiums zu *ortho*-ständigen Positionen des Triphenylphospan-Liganden betragen C47/H47-Ir 3.579/2.989 Å und C35/H35-Ir 3.548/2.966 Å. Diese C-H-Einheiten nähern sich in etwa senkrecht zur Koordinationsebene des Iridiumzentrums und geben damit einen Hinweis, wie die in Abschnitt 3.4.1 diskutierte *ortho*-Metallierung an **20** beginnen könnte.

Tabelle 30 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **20**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-C10-P2	95.89(10)	C2-C1-Ir	124.8(8)
P1-Ir-P2	73.65(3)	C3-C1-Ir	132.1(2)
C10-P1-Ir	95.09(10)	C11-P1-Ir	116.51
C10-P2-Ir	95.35(10)	C15-P1-Ir	126.56
P1-Ir-P3	104.51(3)	C21-P2-Ir	123.97
P2-Ir-P3	169.90(3)	C25-P2-Ir	115.39
C1-Ir-P1	161.72(8)	C30-P3-C36	99.26
C1-Ir-P2	91.07(8)	C30-P3-C42	104.48
C1-Ir-P3	92.27(8)	C36-P3-C42	98.73
C1-C2-C3	60.2(2)	C30-P3-Ir	113.60
C1-C3-C2	58.6(2)	C36-P3-Ir	123.90
C2-C1-C3	61.2(2)	C42-P3-Ir	114.08

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 360.04° auf und ist im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Der Chelatring erzwingt den Winkel P1-Ir-P2 von 73.65° am Metallzentrum. Gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 95.9° verengt.

Das Phosphoratom P3 des Phosphanliganden liegt unterhalb, das Kohlenstoffatom C1 des Cyclopropylrests oberhalb der Chelatringebene. Die beiden Ebenen P1-Ir-P2 und P3-Ir-C1 schließen einen Interplanarwinkel von 14.0° ein, welcher sehr gut mit dem Torsionswinkel von 14.1° der genannten Ebenen um die Achse Ir-C10 übereinstimmt. Damit ist das Iridiumzentrum von seinen Liganden nicht mehr in ideal planarer Weise umgeben. Wenn nicht Packungseffekte allein für diese Abweichung verantwortlich sind, dann könnte der sterische Anspruch des Triphenylphosphans mit einem Kegelwinkel von 145° nach Tolman zu der beobachteten Abweichung beitragen.[101] O. Steck beobachtet bei der Struktur des 16-Valenzelektronenkomplexes (κ^2-dtbpm)Ir(η^1-CH_2Ph)(PPh_3) im Kristall eine analoge Verzerrung und macht den sterischen Anspruch von Triphenylphosphan dafür verantwortlich. Dass der Triphenylphosphan-Ligand den Komplex sterisch belastet, lässt sich leicht belegen: Die Winkel Ir-P1-C11/15 sind mit 116.5/126.6° größer als die Winkel Ir-P2-C21/25 mit 124.0/115.4° auf der Cyclopropyl-Seite des Komplexes als Folge des unterschiedlich ausgeprägten Zurückbiegens der *t*-Butylgruppen. Noch drastischer wirkt sich der Raumanspruch in den Koordinationswinkeln am Iridiumzentrum selbst

aus, wo die Phosphoratome von PPh_3 und P1 von **1** 104.5° einschließen, während der korrespondierende Winkel C1-Ir-P2 nur 91.1° beträgt.

Die Phenylringe des Phosphanliganden sind erwartungsgemäß planar. Die C-C-Bindungslängen in den Phenylringen liegen mit durchschnittlich 1.385(8) Å zwischen denen typischer C-C-Einfach- (1.53 Å) und Doppelbindungen (1.34 Å).[81]

Tabelle 31 Iridium-Triphenylphosphan-Komplexe, geordnet nach fallenden Bindungsabständen [Å].

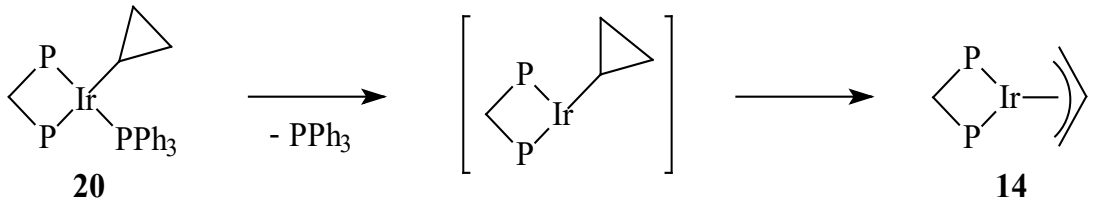
Verbindung	Typ	d(Ir-P)	*trans*-Ligand	Lit.
$IrH(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_5	2.375, 2.370	PPh_3/CO	[137]
cis-$Ir(C_9H_{11})(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	2.370, 2.324	CO, Mesityl	[175]
$IrClH(SiMe_2C_2H_4PPh_2)(CO)(PPh_3)$	d^6-ML_6	2.361	PPh_2R	[166]
(κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(PPh_3) (**21**)	d^8-ML_5	2.3469	–	
trans-$IrCl(CO)_2(PPh_3)_2$	d^8-ML_5	2.341, 2.322	PPh_3, PPh_3	[165]
$IrClH\{\kappa^2$-$(C_6H_3Cl)N_2Ph\}(PPh_3)_2$	d^6-ML_6	2.337, 2.335	PPh_3, PPh_3	[141]
trans-$IrI(CO)_2(PPh_3)_2$	d^8-ML_5	2.337	PPh_3, PPh_3	[75]
trans-$IrI(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	2.330	PPh_3, PPh_3	[75]
trans-$IrCl(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	2.330	PPh_3, PPh_3	[181]
$IrClH\{\kappa^2$-$(C_6H_3OMe)N_2Ph\}(PPh_3)_2$	d^6-ML_6	2.327, 2.327	PPh_3, PPh_3	[141]
trans-$Ir(C_6F_5)(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	2.326, 2.305	PPh_3	[170]
$IrClH\{\eta^3$-$(1\text{-}Ph)C_3H_4\}(PPh_3)_2$	d^6-ML_6	2.321, 2.305	1-Phenylallyl	[140]
trans-$Ir(C_9H_{11})(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	2.319, 2.313	PPh_3, PPh_3	[175]
{BISBI-(3,5-CF_3)}$IrH(CO)(PPh_3)$	d^8-ML_5	2.319	CO	[168]
$[\{IrMe(PPh_3)_2(\mu\text{-}I)\}_2](SbF_6)_2$	d^6-ML_5	2.316, 2.302	I, I	[76]
$[IrH_2(IMe)_2(PPh_3)_2]SbF_6$	d^6-ML_6	2.314, 2.311	PPh_3, PPh_3	[76]
trans-$IrCl(CO)(PPh_3)_2$	d^8-ML_4	2.3133	PPh_3	[183]
$[IrH(SC_5H_4NH)(\eta^2$-$SC_5H_4N)(PPh_3)_2]BF_4$	d^6-ML_6	2.304, 2.291	N, S	[136]
(κ^2-dtbpm)Ir(CH_2Ph)(PPh_3)	d^8-ML_4	2.2980	dtbpm (**1**)	[5]
$[IrH(\eta^5$-$C_9H_7)(PPh_3)_2]BF_4$	d^6-ML_6	2.287, 2.273	Indenyl	[78]
$[Cp^*IrI\{C(Me)SMe\}(PPh_3)]I$	d^6-ML_6	2.280	Cp	[40]
17	d^8-ML_4	2.2791	dtbpm (**1**)	
$IrCl\{HC(COPh)_2\}(\kappa^2$-$C_6H_4PPh_2)(PPh_3)$	d^6-ML_6	2.264	O	[184]
$CpIr(CO)(PPh_3)$	d^8-ML_5	2.237	Cp	[60]

Im Literaturvergleich muss der Koordinationsabstand zum Triphenylphosphan als kurz bezeichnet werden. Die Phosphorzentren des Chelatliganden **1** sind zwar basischer, aber die Fähigkeit zur Rückbindung ist durch die drei elektronenziehenden Phenylringe im Triphenylphosphan besser ausgeprägt. Diese zusätzliche π-Akzeptoreigenschaft stärkt die Ir-P3-Bindung, was sich kristallographisch in einer Verkürzung um 0.0241 Å gegenüber der *trans*-ständigen Ir-P2-Bindung auswirkt. Diese Interpretation steht im Einklang mit Tabelle 31, die zeigt, dass immer dann lange Koordinationsabstände gefunden werden, wenn das Triphenylphosphan mit einem *trans*-ständigen guten π-Akzeptorliganden um das selbe besetzte d_{xz}- bzw. d_{yz}-Orbital des Metalls konkurrieren muss.

Die Innenwinkel im Cyclopropylrest liegen erwartungsgemäß nahe bei 60° (Summe 180.0°). Der Cyclopropylring steht wie bei **17** nicht genau senkrecht auf der Chelatringebene, sondern schließt mit ihr einen Winkel von 74.3° ein. Die scheinbar kurzen C-C-Abstände innerhalb des Dreirings müssen wie bei **17** als Artefakt betrachtet werden (Abschnitt 3.2.2.3). Die Iridium-Cyclopropyl-Bindung ist mit 2.161 Å ebenfalls leicht verlängert, wie bei **17** kann dies zurückgeführt werden auf die Wechselwirkung des elektronenreichen Metallfragments mit dem carbanionischen Cycloalkylrest.

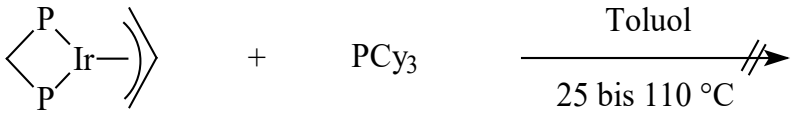
3.3.3 Das Phosphanaddukt (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(PPh_3) (21)

Ziel ist es nun, aus dem Komplex **20** Triphenylphosphan zu abstrahieren, um so das gewünschte unterkoordinierte Fragment [(κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)] zu erzeugen und sein Verhalten insbesondere bezüglich einer Umlagerung zu **14** zu studieren.



20 **14**

Die einfachste Methode, um die Dissoziation eines Liganden zu erreichen, ist die Thermolyse (Abschnitt 3.3.4). Da sich das Phosphan nach erfolgter Umlagerung im Reaktionsgemisch befindet, muss abgeklärt werden, wie sich der als Thermolyseprodukt erwartete 16-Valenzelektronenkomplex **14** gegenüber Triphenylphosphan verhält.



14

Zu diesem Zeitpunkt hatte sich bereits herausgestellt, dass sich der Allylkomplex **14** gegenüber Tricyclohexylphosphan völlig inert verhält. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf bis zu 110 °C wird keine Reaktion beobachtet und es tritt langsam eine unspezifische Zersetzung ein.

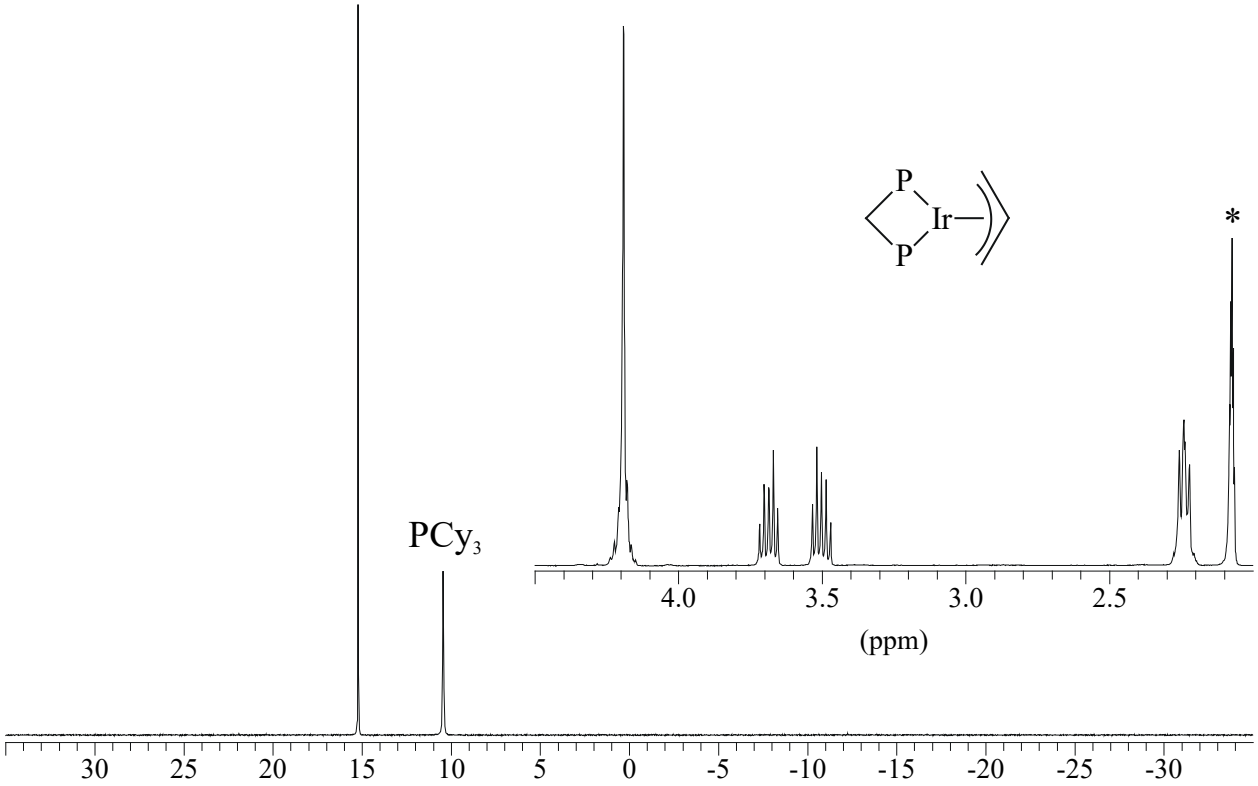


Abb. 44 Lösung von **14** in [D_8]Toluol mit 1.2 Äquivalenten Tricyclohexylphosphan im ^{31}P-NMR-Experiment. Rechts oben ist ein Ausschnitt des zugehörigen ^{1}H-NMR-Spektrums eingeblendet, der belegt, dass **14** völlig intakt ist (vgl. Anhang, Abb. 70). Der Stern kennzeichnet das Quintett der Methylgruppe des Lösungsmittels.

Grundsätzlich anders verhält sich Triphenylphosphan gegenüber dem Allylkomplex **14**. Die ^{31}P-NMR-Untersuchung enthüllt auf den ersten Blick dynamische Vorgänge. Während die Aufnahme bei erhöhter Temperatur noch Abb. 44 ähnelt, verbreitern sich die Signale von **14** und Triphenylphosphan ($\delta(PPh_3)$ = -5.2) bei Raumtemperatur stark. Bei 0 °C taucht ein Paar neuer Signale auf, das sich bei -20 °C zu einem Triplett bei δ = 10.3 und einem Dublett doppelter Intensität bei δ = -19.5 verdichtet.

In Analogie zu dem Konstitutionsisomerenpaar **17** und **18** wird hinter den neuen Produktsignalen das zum Carbonylkomplex **18** analoge Triphenylphosphan-Addukt (η^3-Allyl)(triphenylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κP)methan]iridium(I), (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(PPh_3) (**21**) vermutet. Zwanglos lassen sich mit dieser Interpretation die beobachteten Feinstrukturen bei -20 °C erklären: Das Triplett bei δ = 10.3 gehört zu koordiniertem Triphenylphosphan, dessen Phosphorkern mit den zwei enantiotopen Phosphoratomen des Chelatliganden **1** koppelt. Dementsprechend kommt das Dublett bei δ = -19.5 durch Kopplung der beiden Phosphorkerne von **1** mit PPh_3 zustande.

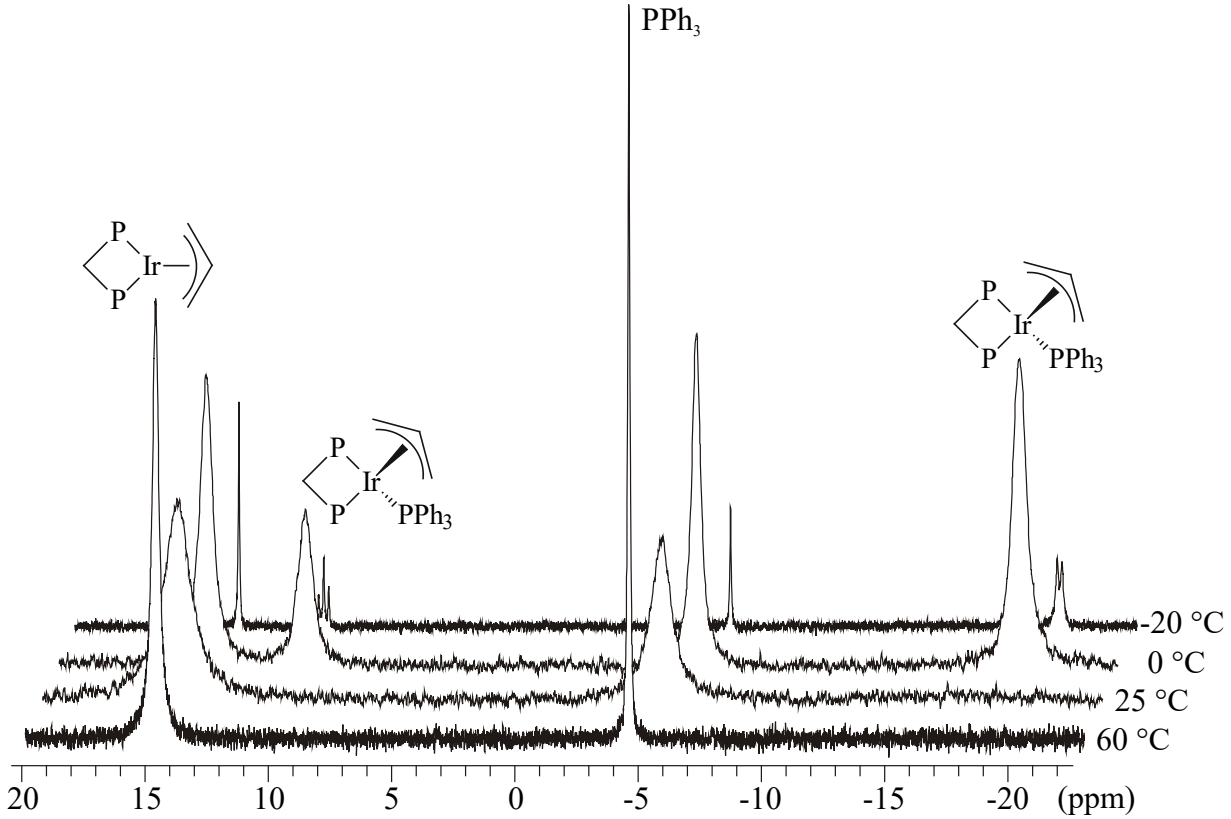
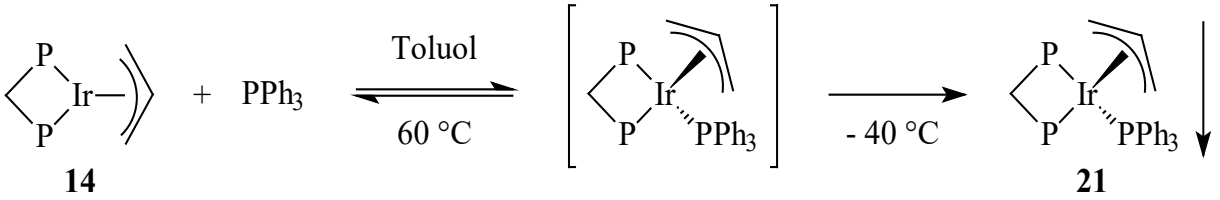


Abb. 45 Temperaturabhängige ^{31}P-NMR-Spektren einer Lösung von **14** mit 1.2 Äquivalenten Triphenylphosphan in [D_8]Toluol. Das Singulett bei δ = 13.8 im hintersten Spektrum gehört zu freiem **14**.

Laut den NMR-Spektren liegt ein schnelles, reversibles Gleichgewicht zwischen freiem und koordinativ gebundenem Triphenylphosphan vor. Schon optisch lässt sich dessen Temperaturabhängigkeit leicht verfolgen, denn bei Raumtemperatur liegt eine rote Lösung vor, die sich beim Abkühlen aufhellt bis sich aus der Mutterlauge leuchtend gelbe Kristalle abscheiden.



14 **21**

Das IR-Spektrum der gelben Kristalle (**21**) unterscheidet sich deutlich von dem des eingesetzten Edukts **14**.[25] Eine Serie von drei hochfrequenten Banden bei 3049, 3010 und 2992 cm^{-1} mit entsprechenden Oberschwingungen belegt die Anwesenheit aromatischer Reste im Komplex.[52] Wie bei **20** erweist sich bei der massenspektrometrischen Untersuchung die klassische EI-Methode ungeeignet zur Detektion des Molekül-Ionenpeaks: Das Massenspektrum könnte ebenso gut von einem Gemisch von **14** und Triphenylphosphan stammen. Die schonendere LT-FAB-Ionisierung schafft wiederum Abhilfe und ist wegen der ausgeprägten Temperaturempfindlichkeit von gelöstem **21** für diesen Zweck geradezu ideal. Neben dem Molekül-Ionenpeak bei m/z =

800.5 werden sogar weitere Fragmentionen wie $[(dtbpm)Ir(PPh_3)]^+$ bei m/z = 759.5 sichtbar, die in eindeutiger Weise die Koordination von Triphenylphosphan belegen.

Die Protonenresonanzspektren von **21** tragen kaum zur Strukturinformation bei, da sich Produktsignale nicht nur mit denen von **14** überlagern, sondern auch durch die beschriebenen dynamischen Prozesse verbreitert sind. Die Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls unterstützt aber die getroffenen Vorschläge und sichert die Molekülstuktur im Festkörper ab (Abschnitt 3.3.3.1).

Kühlt man eine Lösung von **21** in $[D_8]$Toluol noch weiter ab, so lässt sich ein weiterer Prozess beobachten. Bei -41 °C bricht das Dublettsignal der Phosphorkerne des koordinierten Chelatliganden (**1**) zu einem breiten Singulett zusammen, um sich bei -78 °C zu zwei breiten Singuletts bei δ = -28 und -15 mit je halber Intensität aufzuspalten.

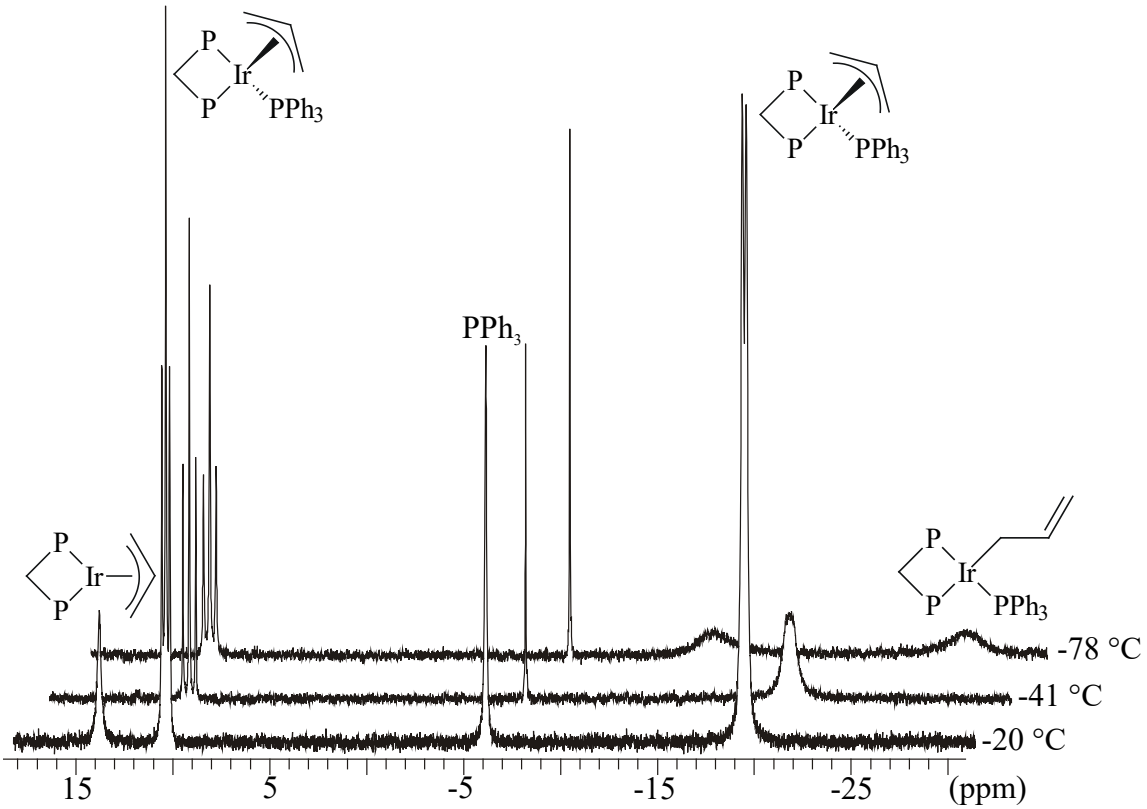
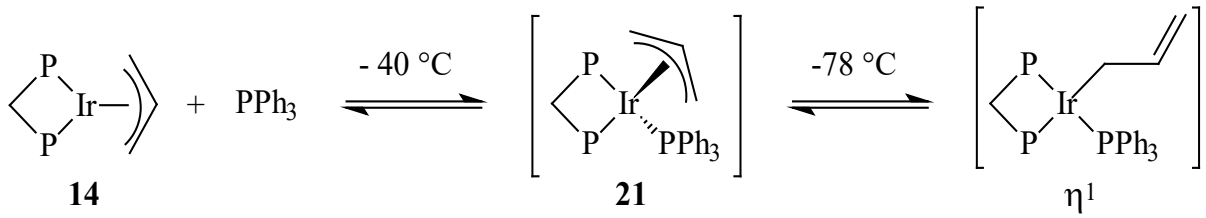


Abb. 46 Temperaturabhängige ^{31}P-NMR-Spektren einer Lösung von **14** in $[D_8]$Toluol mit 1.2 Äquivalenten Triphenylphosphan. Das Singulett bei δ = 13.8 für freies **14** verschwindet unterhalb von -20 °C nahezu ganz, weil abhängig vom Überschuss an PPh_3 dann fast nur noch das Addukt **21** vorliegt.

Unabhängig von der Wartezeit bis zur Messung werden immer deckungsgleiche Spektren erhalten. Offenbar lässt sich bei tiefer Temperatur in Lösung eine $\eta^3 \rightarrow \eta^1$-Umlagerung des Allylliganden zum planar-quadratischen 16-Valenzelektronenkomplex $(\kappa^2\text{-dtbpm})Ir(\eta^1\text{-}C_3H_5)(PPh_3)$ ausfrieren. In diesem Konstitutionsisomer zu **21** bilden die drei Phosphorkerne wie im Cyclopropylkomplex **20** ein AMX-Spinsystem, welches im ^{31}P-NMR-Experiment Anlass zu drei Signalen gäbe (vgl. Abschnitt 3.3.2).



14 **21** η^1

Nach Zugabe äquimolarer Mengen Triphenylphosphan zum Benzylkomplex **3** konnte O. Steck eine $\eta^3 \rightarrow \eta^1$-Umlagerung des Benzylliganden unter Addition des Phosphans beobachten. Die Struktur des 16-Valenzelektronenkomplexes (κ^2-dtbpm)Ir(η^1-CH_2Ph)(PPh_3), den er dabei erhielt, ist sowohl spektroskopisch in Lösung als auch durch eine Röntgenstrukturanalyse im Festkörper abgesichert.[5]

3.3.3.1 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(PPh_3) (21) im Kristall

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **21** in Toluol auf -40 °C gewinnen. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

Tabelle 32 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **21**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

Ir-P1	2.3697(16)	P2-C10	1.861(6)
Ir-P2	2.3228(16)	P2-C21	1.921(6)
Ir-P3	2.347(2)	P2-C25	1.930(6)
Ir-C1	2.201(6)	P3-C31	1.875(6)
Ir-C2	2.113(6)	P3-C41	1.860(6)
Ir-C3	2.182(7)	P3-C51	1.874(6)
P1-C10	1.862(6)	C1-C2	1.418(10)
P1-C11	1.940(6)	C2-C3	1.417(10)
P1-C15	1.937(6)		

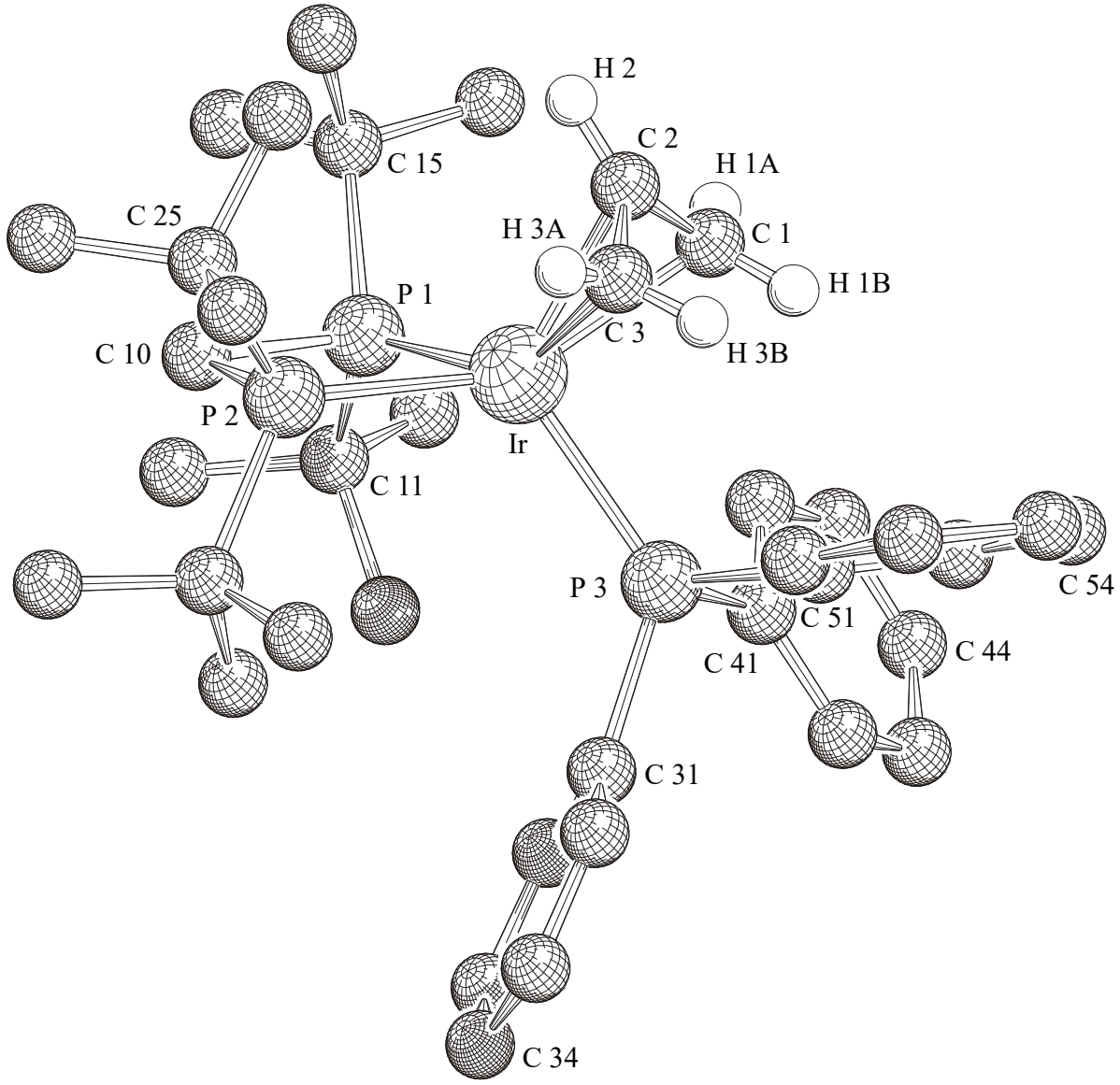


Abb. 47 Molekülstruktur von **21** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht halber sind nur die frei verfeinerten Wasserstoffatome des Allylliganden dargestellt.

Der Allylligand ist wie beim analogen Carbonylkomplex (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(CO) (**18**) η^3-artig an das Metallzentrum koordiniert und fungiert als 4-Elektronen-Donor. Die Bindungslängen der terminalen Kohlenstoffatome zum Iridiumatom betragen 2.20 und. 2.18 Å und liegen damit in der Größenordnung anderer η^3-Allyl-Iridiumkomplexe.[5, 25, 140] Betrachtet man den Allylliganden als monodentat, so ist das Metallatom tetraedrisch koordiniert, sieht man in ihm einen bidentaten Liganden, dann sitzt das Iridiumatom innerhalb einer quadratischen Pyramide, wobei P3 die Spitze besetzt. Insbesondere der Koordinationsabstand Ir-P1 ist mit 2.3697 Å ziemlich groß und wird unter den (dtbpm)Ir-Komplexen nur von (κ^2-dtbpm)IrH$(CO)_2$ (**10**) übertroffen, wo die Ir-P-Abstände zu 2.362 und 2.375 Å bestimmt wurden.[31]

Tabelle 33 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **21**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-C10-P2	97.4(3)	C10-P1-C15	103.9(3)
P1-Ir-P2	73.19(5)	C10-P2-C21	105.7(3)
C10-P1-Ir	93.87(19)	C10-P2-C25	104.9(3)
C10-P2-Ir	95.43(18)	C11-P1-C15	103.2(3)
C1-C2-C3	113.2(6)	C11-P1-Ir	127.7(2)
C1-C2-Ir	74.2(4)	C15-P1-Ir	119.2(2)
C1-Ir-C2	38.3(3)	C21-P2-Ir	121.2(2)
C1-Ir-C3	65.4(3)	C21-P2-C25	104.8(3)
C1-Ir-P1	105.0(2)	C25-P2-Ir	121.8(2)
C2-Ir-P1	113.2(2)	C31-P3-C41	98.6(3)
C2-Ir-P2	114.5(2)	C31-P3-C51	101.4(3)
C2-C3-Ir	68.1(4)	C41-P3-C51	98.5(3)
P1-Ir-P3	115.40(5)	C31-P3-Ir	126.44(19)
P2-Ir-P3	118.44(5)	C41-P3-Ir	116.4(2)
C10-P1-C11	104.7(3)	C51-P3-Ir	111.12(19)

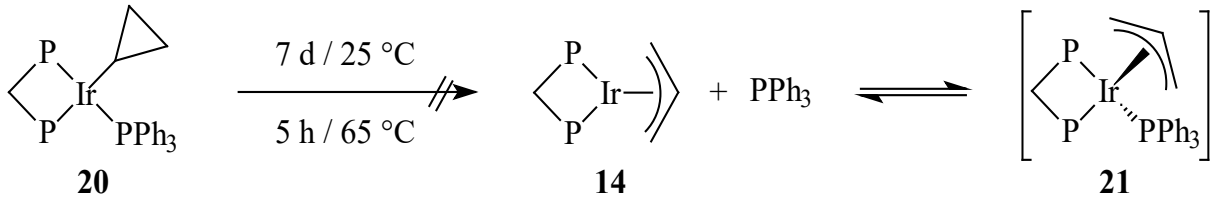
Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 359.89° auf und kann in guter Näherung als planar betrachtet werden. Der Chelatring erzwingt den Winkel P1-Ir-P2 von 73.19° am Metallzentrum, gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 97.4° verengt.

Im Gegensatz zu dem Allyl- und dem Carbonylliganden in (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(CO) (**17**) können bei **21** keine unterschiedlichen sterischen Ansprüche von Allyl- und Phosphanligand angenommen werden, denn die *t*-Butylgruppen werden in **21** in etwa dem gleichen Maß ober- und unterhalb des Metallacyclus zurückgedrängt.

Noch klarer als bei **20** (Abschnitt 3.3.2.1) wird die Regel von Bent erfüllt:[102] Die elektronegativen Phenylreste am Phosphor beanspruchen mehr Elektronendichte aus Hybridorbitalen mit p-Charakter, während das zum „weichen“ Iridium(I)-Fragment koordinierende Elektronenpaar mehr s-Charakter aufweist.[33] Am vierfach koordinierten Phosphoniumzentrum schließen die Substituenten sechs Winkel ein. Die drei Winkel zwischen den Phenylsubstituenten am Phosphor betragen im Durchschnitt 99.5°. Mit durchschnittlich 118.0° sind die drei Winkel zwischen den Phenylsubstituenten und dem Iridiumzentrum merklich größer als der Tetraederwinkel von 109.5°, den ein ideal sp^3-hybridisiertes Zentrum zeigen würde.[81]

3.3.4 Gezielte C-C-Aktivierung einer Cyclopropylgruppe am (dtbpm)Ir-Fragment

Eine Lösung des Phosphankomplexes **20** in [D_8]THF erweist sich unter absolutem Luftausschluss über viele Tage als völlig stabil. Selbst wenn die Temperatur für mehrere Stunden auf 65 °C erhöht wird, treten in den NMR-Spektren keine wesentlichen Änderungen auf.



20 **14** **21**

Wechselt man das Lösungsmittel und verwendet Toluol, um bei 110 °C zu thermolysieren, oder versucht man durch Photolyse mit UV-Licht eine Umlagerung zu erzwingen, so tritt tatsächlich eine Reaktion ein. Diese eröffnet jedoch eine ganz andere Chemie und wird im Abschnitt 3.4.1 näher beschrieben.

Nachdem damit die Möglichkeiten ausgeschöpft sind, durch bloße Energiezufuhr eine Umlagerung auszulösen, müssen chemische Reaktionen dafür in Betracht gezogen werden. Grubbs konnte durch Zugabe von Kupfer(I)-Chlorid zu Carbenkomplexen des Typs $(PR_3)_2X_2Ru{=}CHCHCPh_2$ (R = Cy, Ph, *i*-Pr und X = Cl, Br, I) deren katalytische Aktivität bei der ringschließenden Metathese (RCM) um einen Faktor bis zu 20 steigern.[35] Die Idee dabei besteht darin, dass Cu(I) als weiche Lewis-Säure im Sinne von Pearsons HSAB-Konzept die Abstraktion eines „weichen" Phophanliganden vom gesättigten Rutheniumkomplex unterstützt.[202] Probleme können durch die Redoxaktivität von Kupfer(I) und der stets vorhandenen Verunreinigung mit Kupfer(II) auftreten. Grubbs stellte auch fest, dass sich keineswegs einfach ein $CuCl \cdot PR_3$-Addukt bildet, sondern dass sich bimetallische Kupfer-Ruthenium-Verbindungen bilden, die katalytsich wirken und an der Reaktionsbeschleunigung beteiligt sind.[203]

Angesichts der während des Experimentierens beobachteten Redoxlabilität der (dtbpm)Ir(I)-Komplexe und der Sensitivität gegenüber Verunreinigungen in eingesetzten Reagenzien schien die Verwendung einer anderen Lewis-Säure zur Abstraktion von Triphenylphosphan aus **20** angeraten. Versetzt man eine Lösung von **20** in [D_8]Toluol mit äquimolaren Mengen von Trimethylaluminium in Hexan, dann tritt spontan eine selektive Reaktion ein. NMR-Spektren, die nach einer halben Stunde aufgenommen werden, zeigen die Bildung zweier phosphorhaltiger Produkte im Verhältnis 1 : 1 an, nebst etwa 1–2 % von nicht umgesetztem **20**. Spuren von **20** bleiben auch nach längerer Reaktionszeit oder bei geringem Überschuss von $AlMe_3$ zurück.

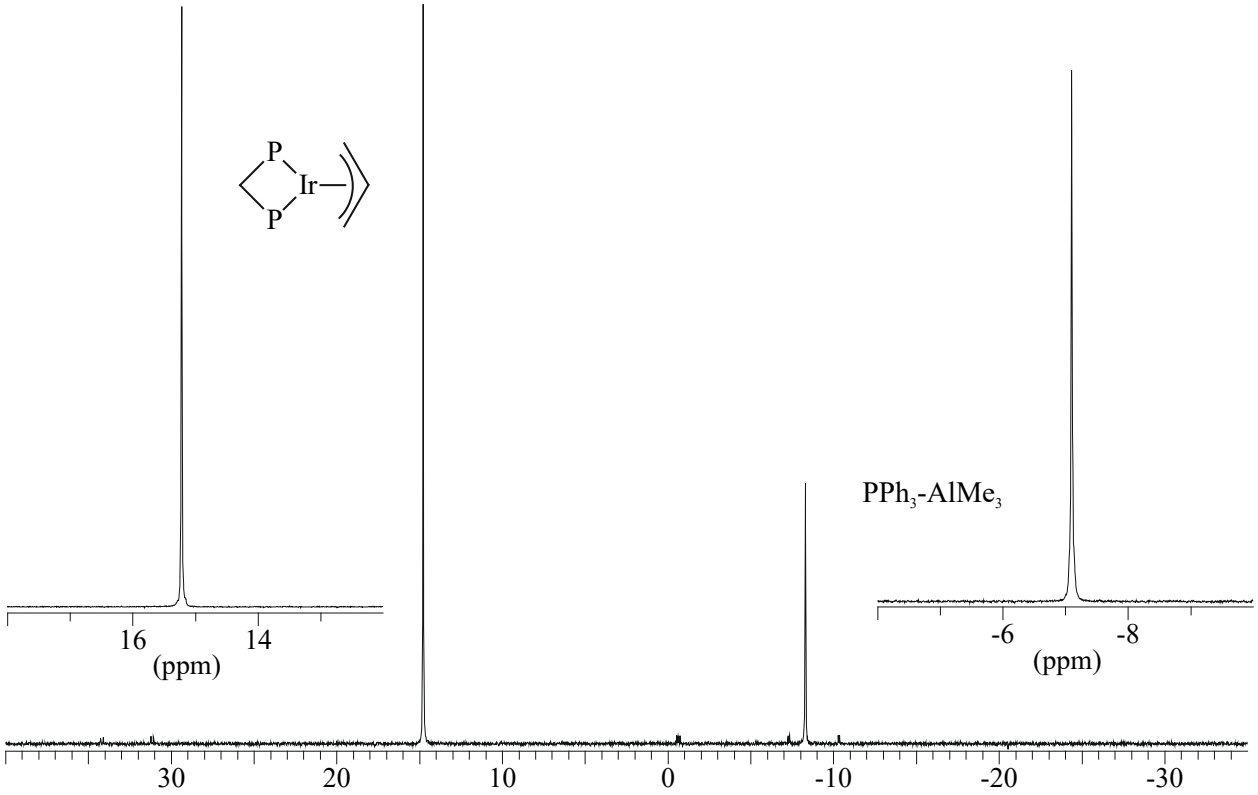
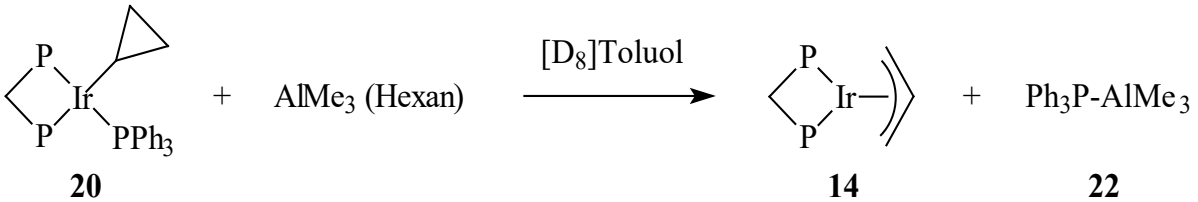


Abb. 48 ^{31}P-NMR-Spektrum von **20** in [D_8]Toluol mit äquimolaren Mengen Trimethylaluminium. Zum Vergleich sind links die ^{31}P-NMR-Spektren von **14** und rechts von Ph_3PAlMe_3 (**22**), beide ebenfalls in [D_8]Toluol, abgebildet. Die zugehörigen ^{1}H-NMR-Spektren sind im Anhang (Abschnitt 5.1) zu finden.

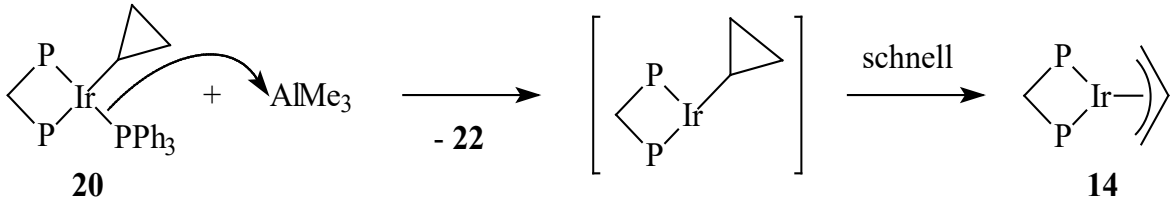
Die Identifikation der Produkte anhand der vorliegenden ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren ist eindeutig: Das Signal bei tiefem Feld in Abb. 48 gehört zum Allylkomplex **14**. Dieser Befund wird zusätzlich abgesichert durch nachträgliche Zugabe einer authentischen Probe **14** zum Reaktionsgemisch. Bei erneuter Messung ist lediglich das Singulett des Allylkomplexes **14** bei δ = 14.8 angewachsen. Das Signal bei δ = -8.3 wird nicht als freies Triphenylphosphan identifiziert, da dieses in [D_8]Toluol bei δ = -4.9 resoniert. Durch unabhängige Synthese kann vielmehr gezeigt werden, dass es sich bei dem hochfeldverschobenen Singulett um das Addukt der Lewis-Säure Trimethylaluminium und der Base Triphenylphosphan handelt. (Triphenylphosphonio)trimethylalanat (**22**) ist seit 1972 als stabiler Komplex bekannt.[1] Er wurde von Schram erstmals isoliert und spektroskopisch charakterisiert.[204] Barron konnte 1989 durch eine Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass **22** im Kristall in Form diskreter Moleküle vorliegt.[206]



20 **14** **22**

[1] Die Namensgebung für das Addukt **22** folgt den Richtlinien der IUPAC.[250]

Bei Trimethylaluminium handelt es sich um eine sehr starke Lewis-Säure, deren Acidität zudem durch die Wahl des weitgehend unpolaren Reaktionsmediums voll zum Tragen kommen kann.[108, 207] Das Trimethylaluminium könnte also direkt den Phosphankomplex **20** angreifen *(vide infra)* oder Spuren von freigesetztem Phosphan abfangen. Für Letzeres spricht die Tatsache, dass ausschließlich der Monophosphankomplex beobachtet wird, dtbpm (**1**) würde aufgrund des Chelateffekts nie ganz dissoziieren.[57] Dagegen spricht aber, dass bei **20** kein Dissoziationsgleichgewicht beobachtet wird. Wenn die Konzentration an freiem PPh_3 unterhalb der Erfassungsgrenze liegen sollte, dann müsste **20** über längere Zeiträume von alleine zu **14** bzw. dem Phosphanaddukt **21** umlagern. Obwohl es auch dafür keine Indizien gibt *(vide supra)*, können sehr geringe Konzentrationen an freiem Phosphan und damit auch eine extrem langsame spontane Umlagerung von **20** nicht sicher ausgeschlossen werden.[2] Sobald das ungesättigte 14-Valenzelektronen-Fragment [(κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)] erzeugt wird, stabilisiert es sich durch eine schnelle Umlagerung. Ob dabei direkt die *distale* C-C-Bindung des Cyclopropylrests gespalten wird oder Umwege beschritten werden, ist Gegenstand aktueller Forschung und lässt interessante Ergebnisse erwarten.[208]



20 **14**

Die Reaktion ist unter den genannten Bedingungen sehr selektiv. H. Urtel konnte anschließend zeigen, dass sie beim analogen Rhodium-System sogar bei -60 °C abläuft.[209] Prinzipiell hätten die Komponenten aber auch anders reagieren können: Bergman konnte nach der Umsetzung von $Cp^*IrH_2(PMe_3)$ mit Triphenylaluminium unter Rückflussbedingungen in Toluol das bimetallische Addukt $Cp^*H_2(PMe_3)IrAlPh_3$ isolieren und seine Struktur diffraktometrisch absichern. In diesem Addukt wirkt der eingesetzte Iridium(III)-Komplex unter Erhöhung seiner Koordinationszahl von 6 auf 7 als Lewis-Base gegenüber der Aluminium(III)-Verbindung.[64]

Bergmans Beispiel zeigt einen Weg auf, wie der Angriff von Trimethylaluminium auf **20** im Detail ablaufen könnte: Ein im Gleichgewicht monomer vorliegendes Trimethylaluminiummolekül nähert sich mit einem freien Orbital ober- oder unterhalb der Koordinationsebene des Komplexes **20** und tritt in Wechselwirkung mit symmetriegeeigneten besetzten Grenzorbitalen von **20**. Dabei dürfte es im Wesentlichen um das HOMO des Metall-Komplexes mit vorwiegend d_{z^2}-

[2] Ob ein Dissoziationsgleichgewicht vorliegt könnte durch ein Austauschexperiment mit markiertem, z. B. deuteriertem Triphenylphosphan geklärt werden. Vergleiche auch den Befund bei der Thermolyse von **20** in Abschnitt 3.4.1/Abb. 51.

Charakter handeln.[131] Der Abfluss von Elektronen entspricht einer oxidativen Addition, wobei sich ein d^6-ML_5-Teilchen bildet. Dieses 16-Valenzelektronenfragment ist unterkoordiniert und versucht sich mangels eines Donor-Liganden durch reduktive Eliminierung zu stabilisieren. Wenn energetisch ungünstige Ladungstrennungen, also die Bildung von Ionenpaaren, vermieden werden sollen, dann scheidet eine Eliminierung unter Beteiligung des Cyclopropylrests aus. Durch den induktiven Effekt der Alkylgruppen sind die Phophorzentren in **1** basischer ist als der Phosphor in PPh_3.[3] Wenn sich das Aluminium aber unter Öffnung des Chelatrings an **1** anlagert, dann führt das nicht nur zu einer ungünstigeren elektronischen Situation am Iridiumzentrum, weil ein starker Elektronendonor entfernt wird, sondern der Vorgang ist vor allem entropisch benachteiligt, da kein freies Al-P-Addukt entsteht, welches den Komplex verlassen könnte. Am günstigsten erscheint also die reduktive Elimierung von Ph_3PAlMe_3 (**22**), und genau dessen Freisetzung wird beobachtet.

3.3.5 Fazit und Ausblick

Zweck der Untersuchungen war einen Beitrag zu leisten zur weiteren Aufklärung des Mechanismus der Aktivierung von Cyclopropan durch den Benzylkomplex **3**. Sämtliche experimentelle Befunde sind vereinbar mit einer C-H-Aktivierung als einleitendem Schritt. Für einen alternativ vorgeschlagenen Mechansimus mit direkter Insertion des Metalls in die C-C-Bindung unter Ausbildung eines Iridacyclobutans wurden keine Anhaltspunkte gefunden.

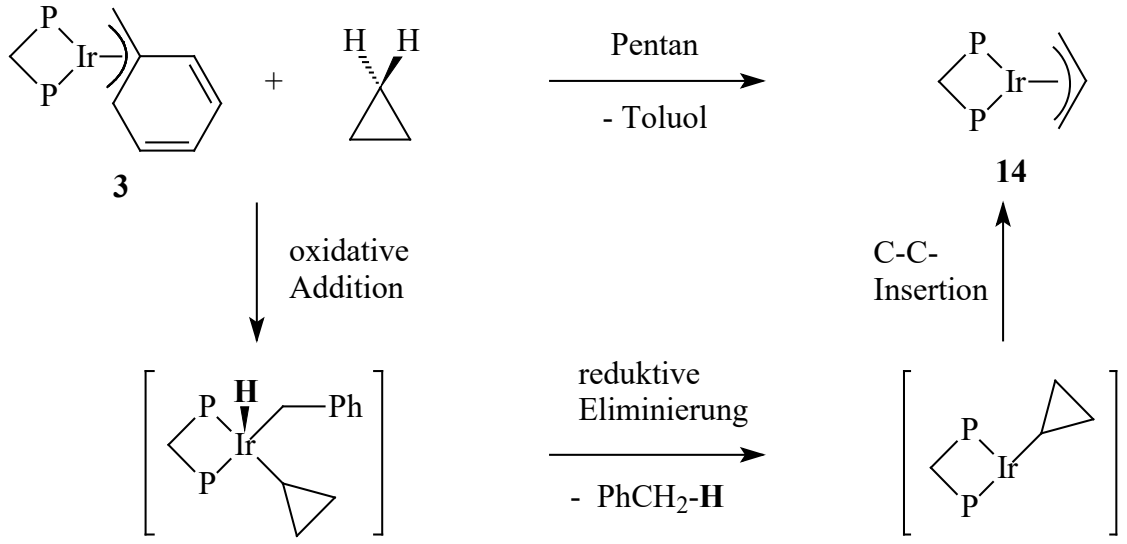


Abb. 49 Mechanismus mit einleitender C-H-Aktivierung am Cyclopropanring nach O. Steck.[5]

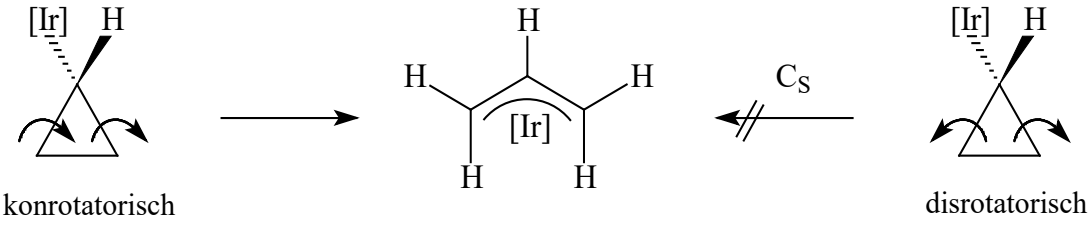
Der erste Schritt, bestehend in der oxidativen Addition einer C-H-Bindung des Cyclopropans, konnte bisher nicht direkt beobachtet werden. In Abschnitt 3.1 dieser Arbeit wurde aber gezeigt,

[3] Vgl. $pK_a(Ph_3PH^+) = 2.73$, $pK_a((t\text{-}Bu)_3PH^+) = 11.40$;[198] $I_1(P(t\text{-}Bu)_3) = 7.71$ eV, I_1(dtbpm (**1**)) = 7.6 eV.[210]

dass **3** in der Lage ist, nicht nur acide, benzylische, allylische und vinylische, sondern sogar Bindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie im Pentan anzugreifen. Demzufolge sollte auch ein Angriff auf die C-H-Bindungen von Cyclopropan möglich sein. Die Bindungssituation der Wasserstoffe im Cyclopropan ähnelt insbesondere von der Hybridisierung der beteiligten Orbitale her sowieso mehr den Verhältnissen in Olefinen als in Alkanen.[164]

Dass eine reduktive Eliminierung von Toluol direkt aus der Koordinationssphäre des Metalls stattfindet, konnte bereits von O. Steck durch ein [^{2}H]-Markierungsexperiment bewiesen werden.[5] Die Fähigkeit des zurückbleibenden 14-Valenzelektronenfragments sich durch Metallinsertion unter Ringöffnung zu **14** zu stabilisieren, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit demonstriert.

Die Ringöffnung zum Allylanion könnte sowohl auf kon- als auch auf disrotatorischem Weg erfolgen, wenn die *distale* C-C-Bindung gebrochen wird. Nach Woodward und Hoffmann ist der disrotatorische Prozess aus Gründen der Erhaltung der Orbitalsymmetrie verboten.[147, 211] Die damit verbundenen hohen Aktivierungsbarrieren treten aber nur bei strenger Einhaltung der C_S-Symmetrie auf und können insbesondere durch die Wechselwirkung mit Übergangsmetallen drastisch gesenkt werden.[5]



Bei gezielter Substitution des Cyclopropylrests in 2- und 3-Position durch Alkylgruppen oder Deuterium ließe sich entscheiden, in welcher Weise die Ringöffnung stattfindet. Voraussetzung dabei ist zum einen, dass die entsprechenden Derivate von **20** diastereomerenrein herzustellen sind und zum anderen, dass die erwarteten Produkte gegen Äquilibrierung hinreichend stabil sind. Rechnungen und Experimente dazu sind Gegenstand aktueller Untersuchungen in unserem Arbeitskreis und lassen interessante Ergebnisse erwarten.[208]

3.4 Intramolekulare C-H-Aktivierungen

3.4.1 *Ortho*-Metallierung von Triphenylphosphan

Berichte von intramolekularen C-H-Aktivierungen sind in der Literatur häufiger vertreten als von intermolekularen.[13, 14, 18, 19, 39] Meist sind es *ortho*-ständige aromatische Bindungen eines Hilfsliganden, die angegriffen und oxidativ addiert werden.[9, 36, 46, 68, 141, 171, 212, 215, 216, 217, Tabelle 36]

Erhitzt man eine Lösung von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PPh_3) (**20**) in Toluol zwei Stunden auf Siedetemperatur, dann reagiert **20** vollständig ab unter Freisetzung äquimolarer Mengen von Cyclopropan.

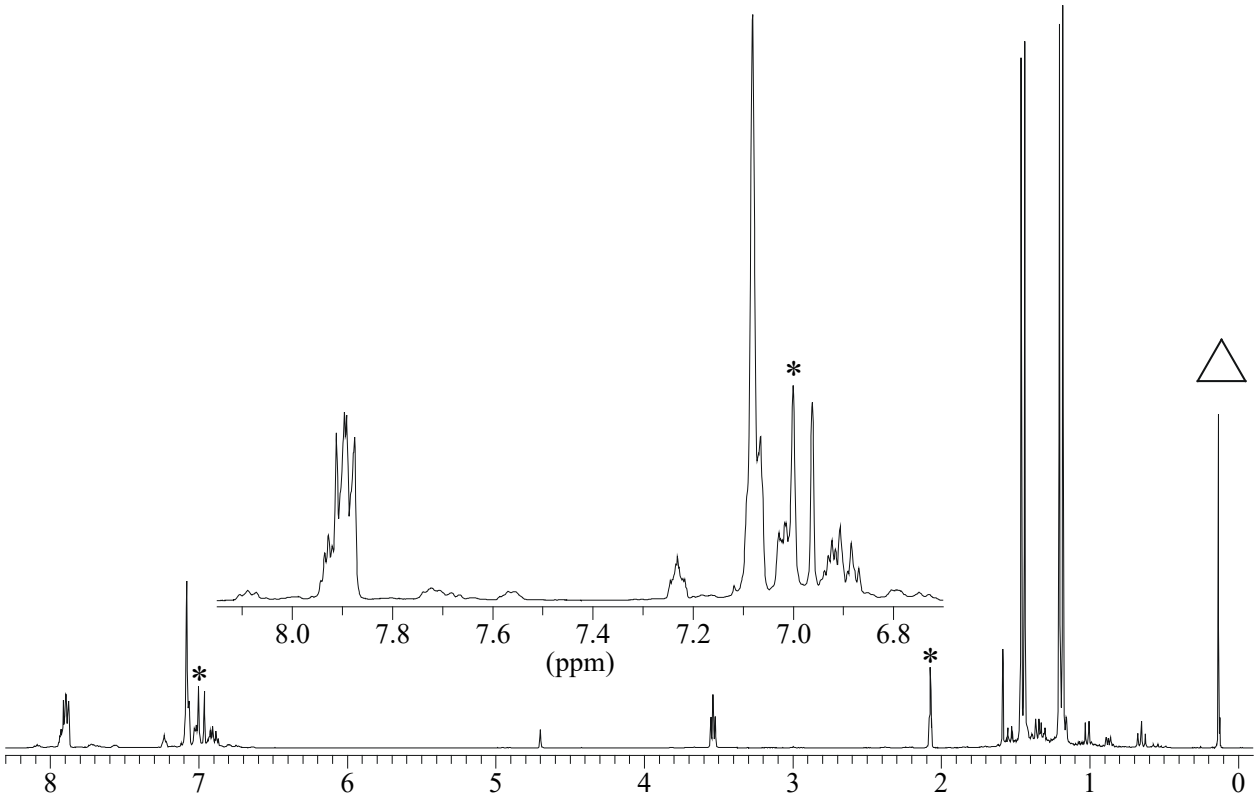
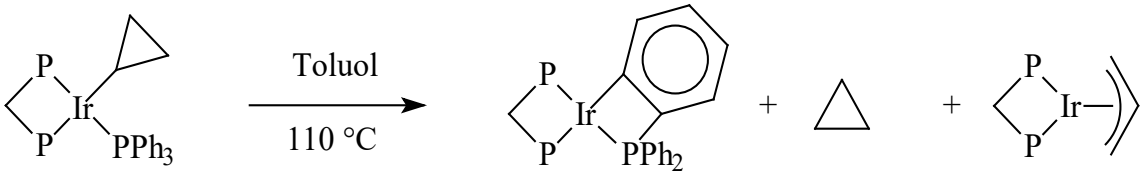


Abb. 50 ^{1}H-NMR-Spektrum von **20** in [D_8]Toluol nach 2 h bei 110 °C. Das Singulett bei δ = 0.13 gehört zu Cyclopropan. Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern gekennzeichnet. Oben ist der Tieffeldbereich mit den aromatischen Resonanzen vergrößert abgebildet.

In Anbetracht der drastischen Reaktionsbedingungen findet eine erstaunlich selektive Reaktion statt. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 50) lässt sich ableiten, dass es sich bei dem Pyrolyseprodukt **23** um ein im Zeitmittel C_S-symmetrischen (κ^2-dtbpm)-Komplex handeln muss, wobei die Spiegelebene in der Ebene des Ir(dtbpm)-Chelatrings liegt. Der Vergleich der aromatischen Resonanzen bei tiefem Feld mit denen des Edukts **20** (Abb. 42) legt nahe, dass ein Angriff auf die Phenylgruppen stattgefunden hat.



20 99 % **23** 1 % **14**

Dieser Verdacht lässt sich durch eine ^{31}P-NMR-Untersuchung erhärten: Das Spektrum zeigt die für ein AMX-Spinsystem charakteristischen drei Doppeldubletts bei δ = -57.9, -2.0 und 1.0. Die

starke Koordinationsverschiebung von $\Delta\delta$ = -53 zu hohem ist ein Indiz dafür, dass der Phosphor des Triphenylphosphans in einen viergliedrigen Metallacyclus eingebaut worden ist.[72, 184, 215, 218]

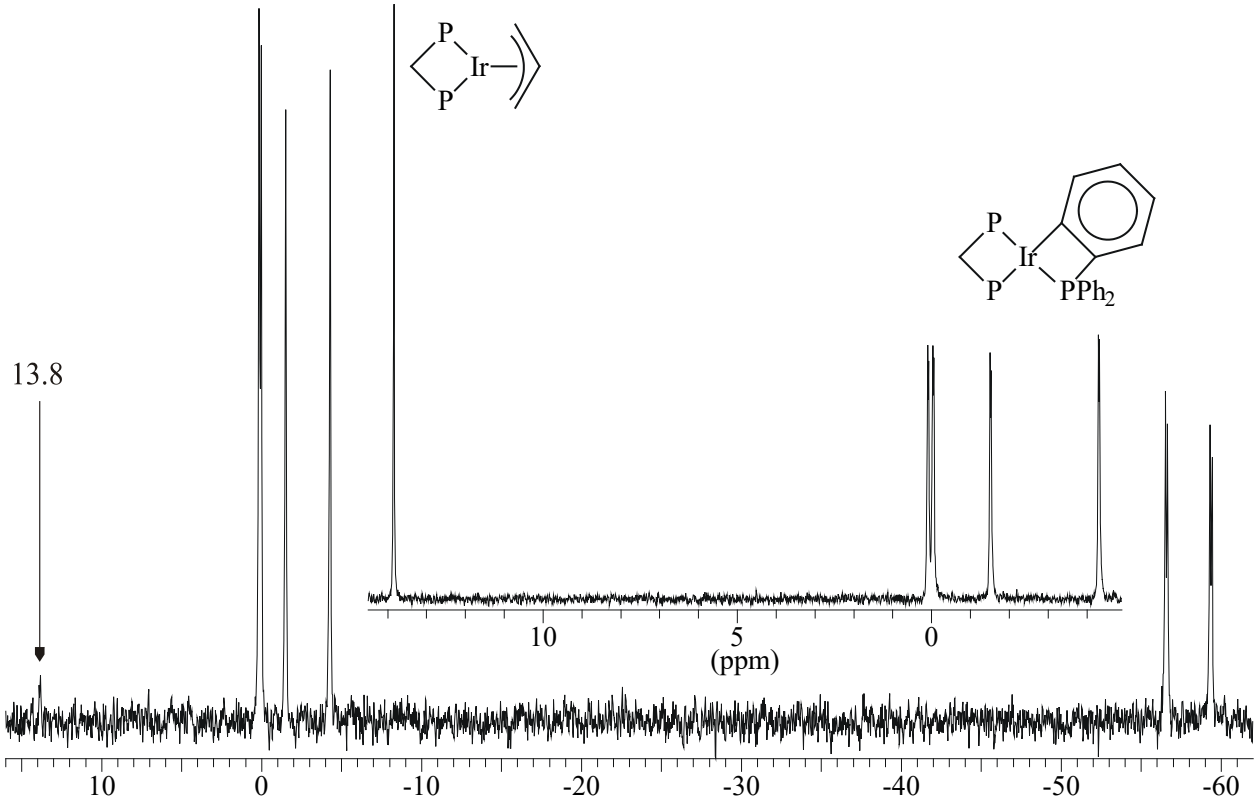
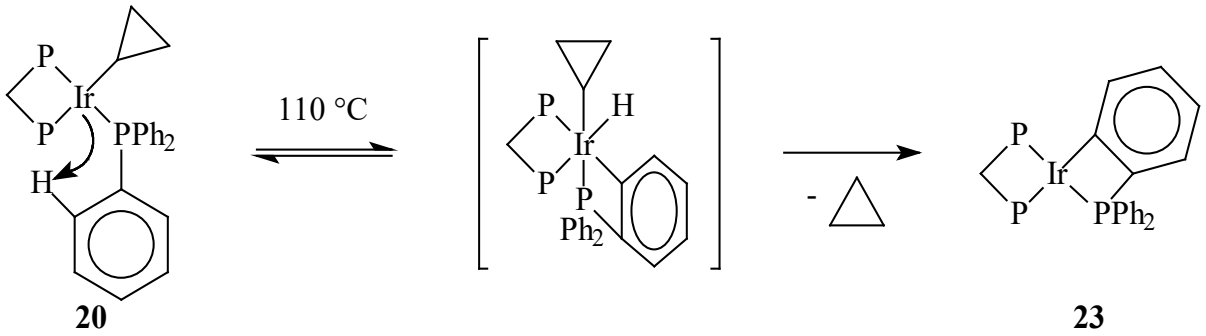


Abb. 51 ^{31}P-NMR-Spektrum von **20** in [D_8]Toluol nach 2 h bei 110 °C. Im verkleinerten Ausschnitt ist zu sehen, wie sich das Spektrum nach Zugabe einer Spatelspitze von **14** zur Reaktionslösung ändert.

Bei genauerer Betrachtung lässt sich neben den drei Doppeldubletts noch ein weiteres Signal mit 1 % der Gesamtintensität bei δ = 13.8 lokalisieren. Durch nachträgliche Zugabe einer authentischen Probe von **14** kann zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass es sich dabei um das ursprünglich erwartete Produkt **14** einer thermischen C-C-Aktivierung von **20** handelt (Abschnitt 3.3.4).

Präparativ lässt sich [2-(Diphenylphosphino-κ*P*)phenyl-κ*C*^{1}][bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I), (κ^2-dtbpm)Ir(κ^2-$C_6H_4PPh_2$) (**23**) auf gleiche Weise herstellen. Nach Kristallisation in Pentan werden rotviolette Kristalle isoliert. Das Massenspektrum zeigt den Molekül-Ionenpeak bei m/z = 758.3, dessen Isotopenmuster mit dem berechneten übereinstimmt. Neben den üblichen Fragment-Ionen, die durch Verlust von *t*-Butylgruppen entstehen, werden ionisiertes Triphenylphosphan und Bruchstücke davon detektiert. Im IR-Spektrum belegen hochfrequente Absorptionsbanden bei 3046 und 3007 cm^{-1} nebst einer scharfen Oberschwingung bei 1560 cm^{-1} die Anwesenheit aromatischer Reste im Komplex.[52] Bricht man die Pyrolyse vorzeitig ab und verzichtet auf den Reinigungsschritt, so kann im IR-Spektrum des Rohprodukts eine weitere Bande mit Doppelspitze bei 2119 und 2108 cm^{-1} beobachtet werden. Da Wellenzahl und

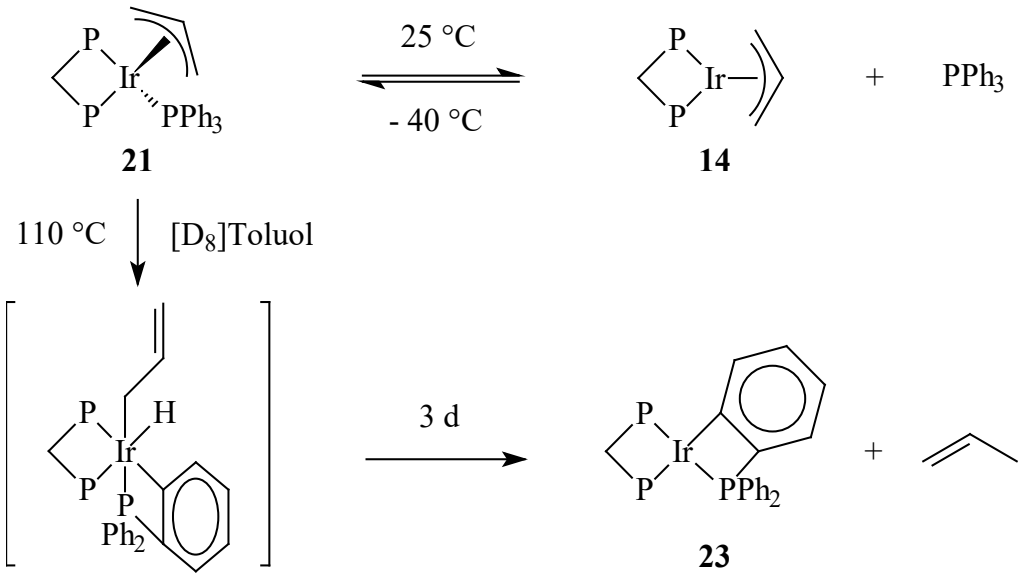
Intensität typisch sind für Iridium-Hydride (Tabelle 14),[125, 127] kann dies als Indiz für hydridische Zwischenprodukte bei der Bildung von **23** gewertet werden.



20 **23**

Aromatische C-H-Bindung sind aufgrund des höheren s-Charakters der Kohlenstoff-Hybridorbitale elektronenärmer als aliphatische (sp^2 *vs.* sp^3). Bei Energiezufuhr ist eine der *ortho*-ständigen C-H-Bindungen der Phenylringe des Phosphanliganden in der Lage, sich oxidativ an das elektronenreiche Iridiumzentrum zu addieren.[131] Dabei kommt es zur Ausbildung sechsfach koordinierter Iridium(III)-Hydride, von denen ein Isomeres oben abgebildet ist. Es handelt sich dabei um eines der energieärmeren Konfigurationsisomeren, weil alle σ-Donoren *trans* zu Phosphorliganden stehen. Das oktaedrische Zwischenprodukt dürfte sterisch belastet sein, kann diesem Druck aber durch reduktive Eliminierung ausweichen. Spätestens wenn Cyclopropan entweicht, wird der letzte Schritt irreversibel.

Es gibt einen weiteren Hinweis auf die Beteiligung von Iridium-Hydriden bei der Bildung von **23**. Obwohl das Phosphanaddukt **21** bei Raumtemperatur in Lösung nicht stabil ist, sondern in einem chemischen Gleichgewicht mit **14** und Triphenylphosphan vorliegt (Abschnitt 3.3.3), gelingt es trotzdem, **21** erfolgreich zu pyrolysieren.



21 **14** **23**

Die Thermolyse führt wie bei **20** durch eine *ortho*-Metallierung an koordiniertem Triphenylphosphan zu **23**. Im Zuge der reduktiven Eliminierung wird Propen freigesetzt, wofür sich im ^{1}H-NMR-Experiment entsprechende Resonanzen im Olefinbereich bei δ = 4.70, 4.94 und 5.69 detektieren lassen. Man benötigt für eine vollständige Umsetzung von **21** etwa 36mal so lange wie bei **20**. Merklich tritt unter diesen verschärften Reaktionsbedingungen auch Zersetzung ein: Kennzeichen dafür ist die Freisetzung von etwa 13 % dtbpm (**1**), repräsentiert durch das Singulett bei δ = 21.4 im ^{31}P-NMR-Spektrum.

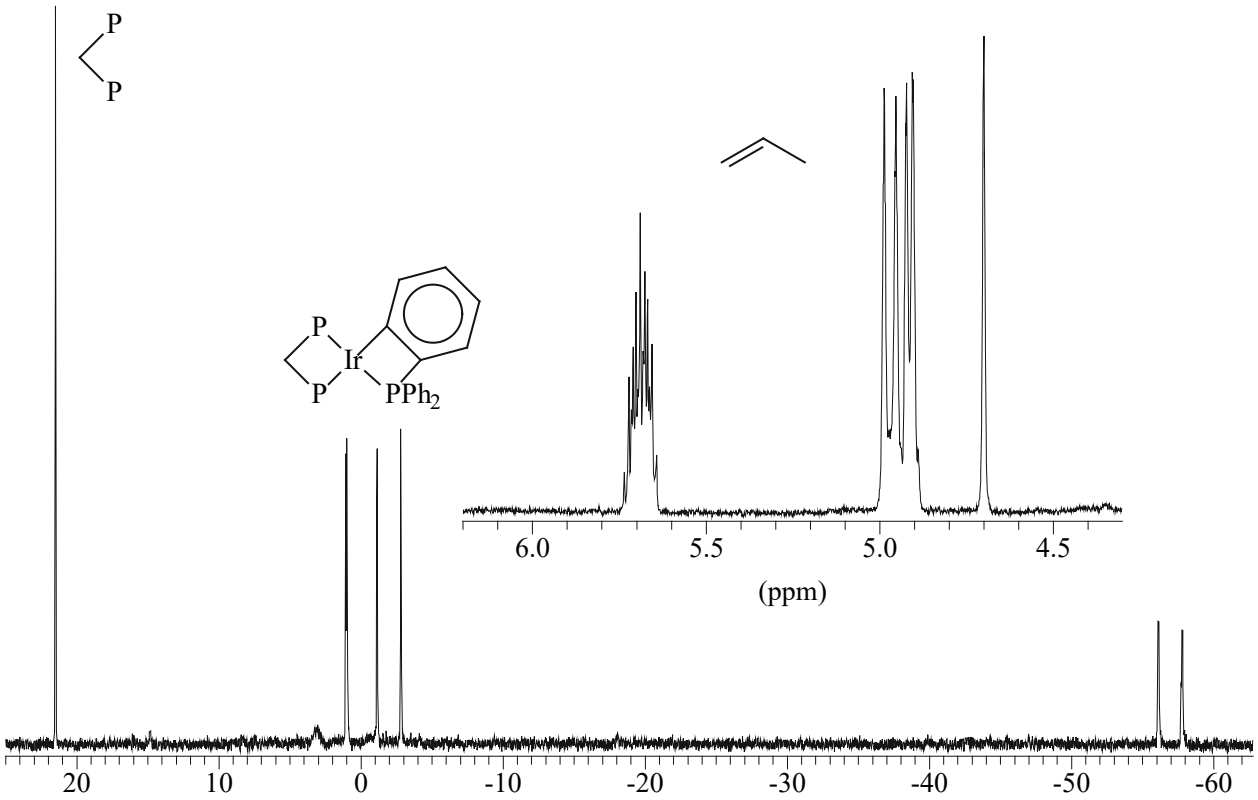


Abb. 52 ^{31}P-NMR-Spektrum von **21** in [D_8]Toluol nach drei Tagen Pyrolyse bei 110 °C. Oben der Ausschnitt des zugehörigen ^{1}H-NMR-Spektrums, welcher die olefinischen Signale zeigt.

Bricht man die Thermolyse von **21** früher ab, dann lassen sich im ^{1}H-NMR-Hochfeldbereich Resonanzen nachweisen. Chemische Verschiebung und Feinstruktur der Hochfeldsignale passen ohne weiteres zu einem hydridischen Intermediat des oben abgebildeten Typs.

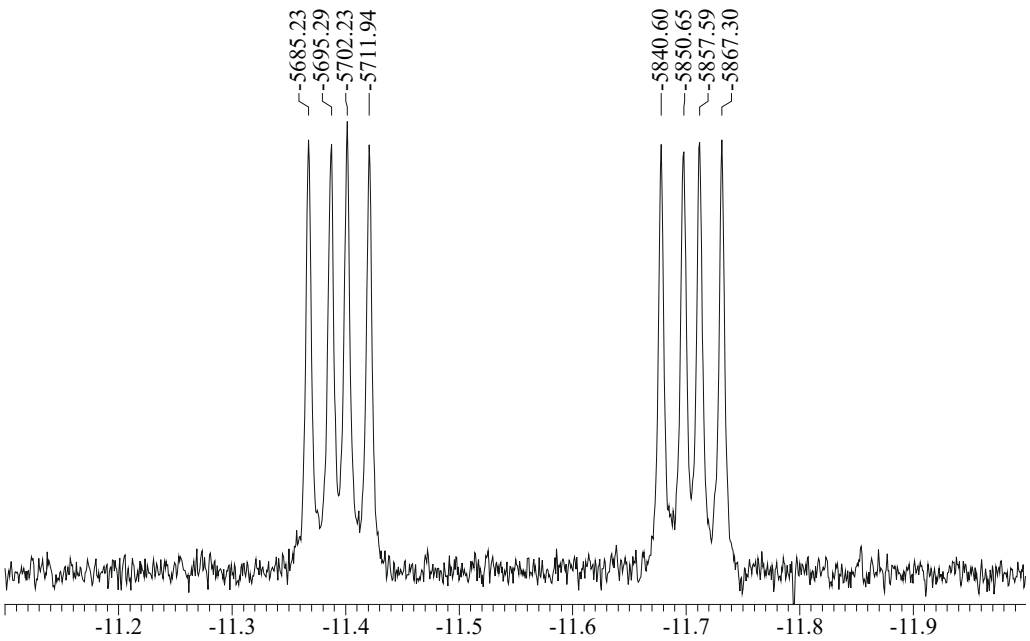


Abb. 53 Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum von **21** in [D_8]Toluol nach einem Tag Pyrolyse bei 110 °C. Das Muster kann als Dublett von Doppeldubletts aufgefasst werden, mit einer großen *trans*- und zwei kleinen *cis*-Kopplungen zwischen dem Hydrid und drei inäquivalenten Phosphorzentren.

Die ursprüngliche Absicht war, durch Dissoziation des Hilfsliganden Triphenylphosphan das ungesättigte Fragment [(κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)] aus **23** zu erzeugen (Abschnitt 3.3.4). Eine Alternative zur Thermolyse stellt die Photolyse dar. In orientierenden Versuchsreihen wird festgestellt, dass bei Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht tatsächlich eine Reaktion eintritt.

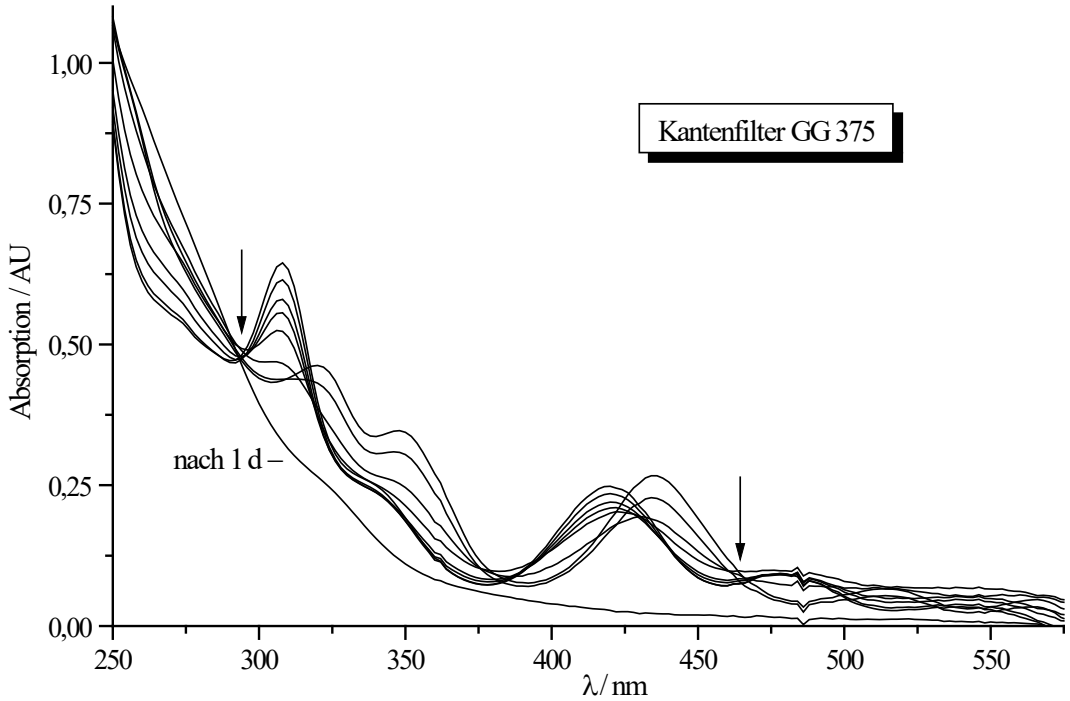
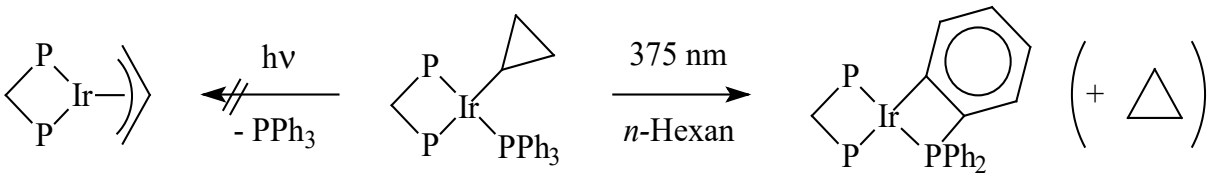


Abb. 54 UV/Vis-Spektren von **20** in *n*-Hexan nach verschiedenen Bestrahlungszeiten (Grafik ORIGIN 4.0). Das obere Spektrum bei 308 nm stammt von unbestrahltem **20**, die Kurve ganz unten zeigt den Verlauf nach einem Tag.

In der Kurvenschar in Abb. 54 treten isosbestische Punkte auf. Diese sind charakteristisch für definiert ablaufende Photoreaktionen, bei denen eine Substanz in eine andere umgewandelt wird. Nach fünf Stunden Bestrahlung ist keine wesentliche Verschiebung der Maxima mehr zu beobachten. Bestrahlt man trotzdem weiter, flachen die Kurven ab und es tritt Zersetzung ein.



14 **20** **23**

Durch Vergleich mit UV/Vis-Spektren der Komplexe **14** und **21** lässt sich zeigen, dass es sich bei diesen nicht um das Bestrahlungsprodukt handeln kann. Der Verdacht liegt nahe, dass es wie bei der Pyrolyse *(vide supra)* unter *ortho*-Metallierung zur Bildung von **23** gekommen ist (Abb. 55). Cyclopropan, welches neben **23** in äquimolaren Mengen entstehen sollte, kann bei diesem Experiment nicht detektiert werden, denn es absorbiert ähnlich wie das als Lösungsmittel verwendete *n*-Hexan erst unterhalb 195 nm.[219]

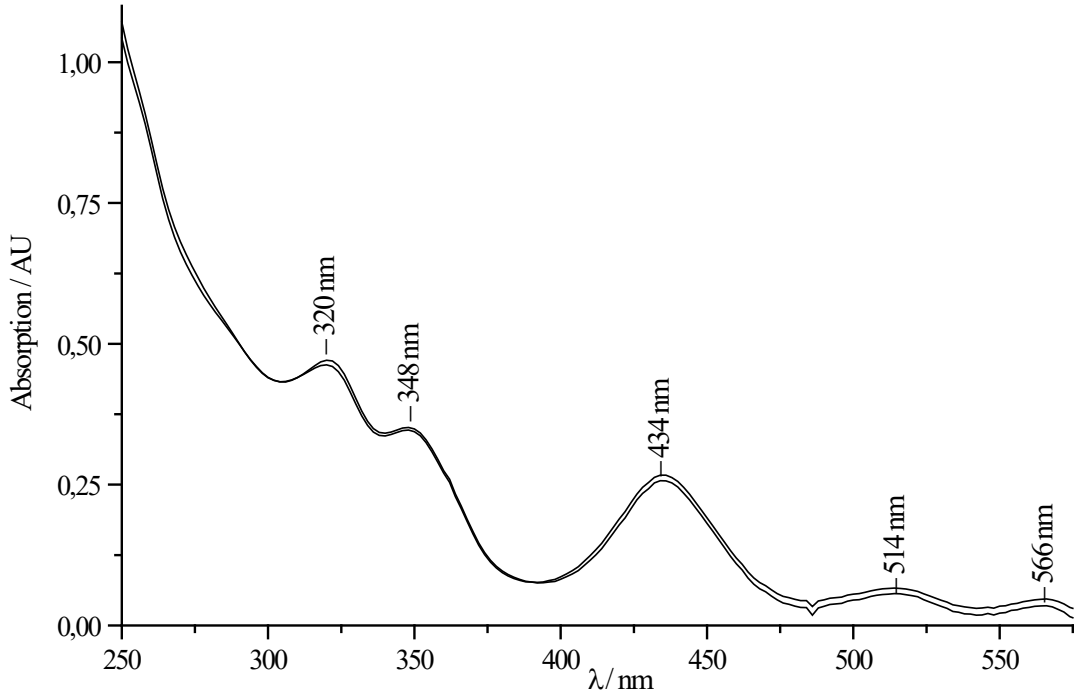


Abb. 55 Übereinandergelegte UV/Vis-Spektren von **20** nach 5 h Bestrahlung (mit markierten Maxima) und von unabhängig synthetisiertem **23**, beide Proben in *n*-Hexan (Grafik ORIGIN 4.0).

Da eine Deckungsgleichheit von UV/Vis-Spektren wegen der wenigen vorhandenen Absorptionsbanden nicht als hinreichender Beweis für die Identität einer Substanz betrachtet werden darf, wird die Photolyselösung eingeengt, der Rückstand getrocknet und per ^{1}H-NMR untersucht. In perdeuteriertem Benzol gelingt trotz der geringen Konzentration von etwa 1 µM die eindeutige Identifikation von **23** als Photolyseprodukt.

3.4.1.1 Molekülstruktur von (κ^2-dtbpm)Ir(κ^2-$C_6H_4PPh_2$) (23) im Kristall

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich aus einer Lösung von **23** in Pentan gewinnen, indem man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur langsam abdiffundieren lässt. **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, wobei die Elementarzelle vier asymmetrische Einheiten mit je zwei unabhängigen Molekülen enthält.

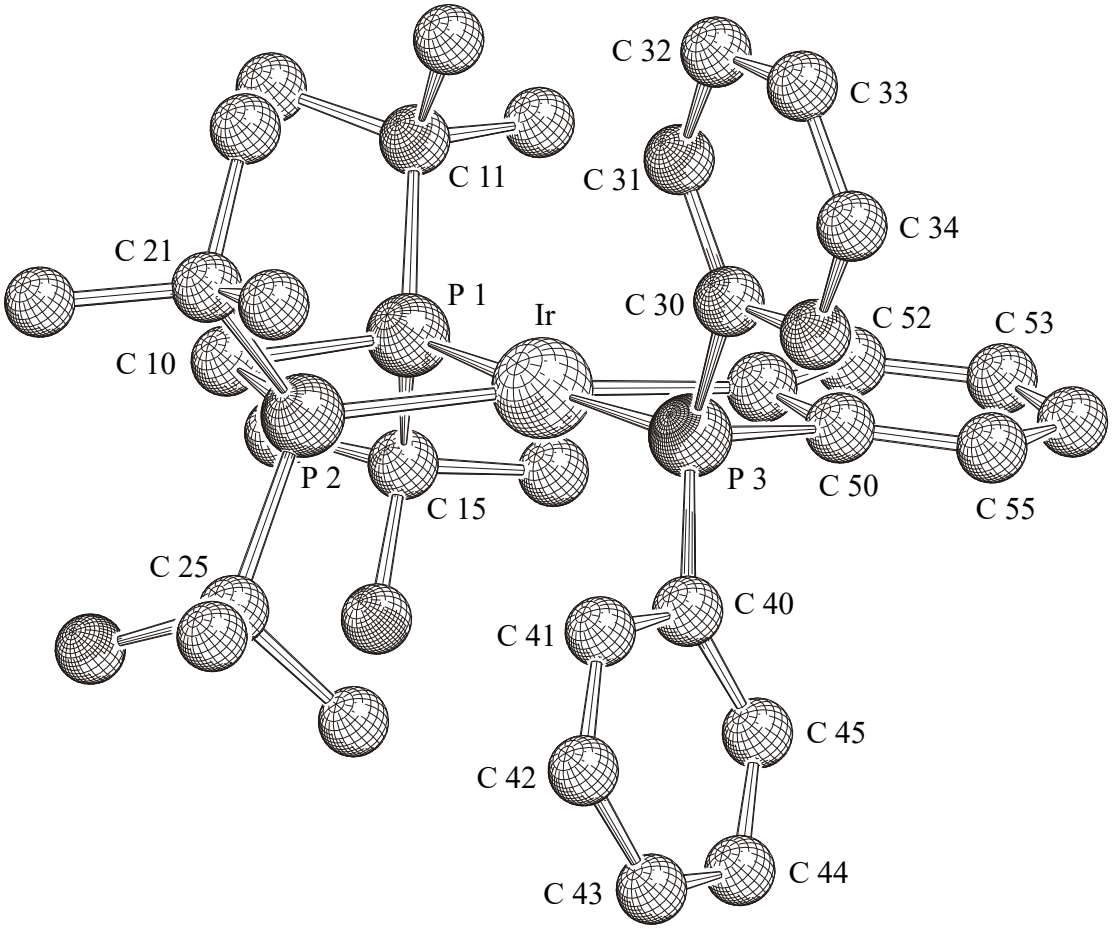


Abb. 56 Molekülstruktur von **23** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht halber sind die Wasserstoffatome, sowie das zweite unabhängige Molekül, nicht dargestellt.

Tabelle 34 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **23**. Die Standardabweichungen in runden Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen. In eckigen Klammern stehen die Werte des zweiten unabhängigen Moleküls.

Ir-P1	2.2903(10) [2.2835(11)]	C34-C35	1.382(6) [1.379(6)]
Ir-P2	2.2776(10) [2.3048(11)]	C40-C41	1.378(5) [1.375(5)]
Ir-P3	2.2915(10) [2.3085(11)]	C40-C45	1.386(5) [1.376(5)]
Ir-C51	2.071(4) [2.089(4)]	C41-C42	1.391(5) [1.395(6)]
P1-C10	1.859(4) [1.867(4)]	C42-C43	1.363(6) [1.357(6)]
P2-C10	1.878(4) [1.869(4)]	C43-C44	1.364(6) [1.352(6)]
P3-C30	1.821(4) [1.823(4)]	C44-C45	1.380(6) [1.396(6)]
P3-C40	1.818(4) [1.826(4)]	C50-C51	1.411(5) [1.407(5)]
P3-C50	1.807(4) [1.802(4)]	C50-C55	1.394(9) [1.396(5)]
C30-C31	1.376(5) [1.381(5)]	C51-C52	1.416(5) [1.399(5)]
C30-C35	1.398(5) [1.385(5)]	C52-C53	1.387(5) [1.386(5)]

C31-C32	1.394(6) [1.380(6)]	C53-C54	1.388(5) [1.379(6)]
C32-C33	1.361(7) [1.363(7)]	C54-C55	1.371(5) [1.376(6)]
C33-C34	1.364(7) [1.362(6)]		

Agostische Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur von **23** sind nicht vorhanden. Die kürzesten intramolekularen Entfernungen des Iridiums zu nicht gebundenen Gruppen des *ortho*-metallierten Triphenylphosphans betragen C52/H52-Ir 3.281/3.504 Å für eine Näherung in der Koordinationsebene und C31/H31-Ir 3.818/3.267 Å für eine Näherung senkrecht dazu.

Tabelle 35 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **23**. Die Standardabweichungen in runden Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen. In eckigen Klammern stehen die Werte des zweiten unabhängigen Moleküls.

P1-C10-P2	95.42(16) [95.12(17)]	P3-C50-C51	100.0(2) [100.3(3)]
P1-Ir-P2	74.48(3) [73.87(4)]	P3-Ir-C51	69.02(10) [68.36(11)]
C10-P1-Ir	95.07(11) [95.84(12)]	C50-C51-Ir	105.4(2) [105.7(3)]
C10-P2-Ir	94.98 (11) [95.09(12)]	C50-P3-Ir	85.29(12) [85.55(13)]

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring weist eine Innenwinkelsumme von 359.95° [359.92°] auf und ist im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Der Chelatring erzwingt den Winkel P1-Ir-P2 von 74.48° [73.87°] am Metallzentrum, gleichzeitig wird der Winkel am Methylenkohlenstoffatom auf 95.4° [95.2°] verengt. Dagegen bleibt die Planarität bei dem durch Ir-C50-C51-P3 definierten 2-Iridaphosphetan nicht streng gewahrt. Die Abweichung macht sich in einer Verringerung der Innenwinkelsumme auf 359.71° [359.91°] bermerkbar. Die durch die Atome P1-Ir-P2 und P3-Ir-C51 definierten Ebenen schließen einen Winkel von 6.4° [7.9°] ein. Sterische Vorgaben und merkliche Packungseffekte im Kristall sind vermutlich für diese geringen Abweichungen von der ideal-planaren Koordinationsgeometrie um das Iridiumzentrum verantwortlich.

Die Innenwinkelsumme des *ortho*-metallierten Phenylrings beträgt 720.1° [720.1°]. Er ist ebenso wie die beiden anderen Phenylringe im Rahmen der Messgenauigkeit planar. Es fällt auf, dass die Bindung von P3 zu C50 signifikant kürzer ist als die Bindungen zu den nicht metallierten Phenylringen. Gleichzeitig sind die beiden C-C-Bindungen des metallierten *ortho*-Kohlenstoffs C51 im Phenylring länger als alle anderen aromatischen Ringbindungen in der Molekülstruktur von **23**: Sie sind mit durchschnittlich 1.414 Å [1.403 Å] um 0.035 Å [0.024 Å] gegenüber dem Mittelwert aller sonstigen C-C-Abstände innerhalb der Phenylringe aufgeweitet. Über C51 fließen Elektronen an das Metallfragment ab. Dieser Verlust kann zu einer lokalen Schwächung des σ-Bindungsgerüsts führen, aber auch eine schwache π-Rückbindung des Metalls in antibindende Orbitale des metallierten Phenylrings würde zu größeren C-C-Abständen führen.

Tabelle 36 Iridiumkomplexe mit *ortho*-metallierten Phenylphosphan-Liganden des Typs (κ^2-$C_6H_4PR_2$), geordnet nach fallenden Ir-P-Abständen [Å].

Verbindung	Typ	d(Ir-P)	*trans*-Ligand	d(Ir-C)	Lit.
$IrH(\kappa^2\text{-}C_6H_4PPh_2)_2(PPh_3)$	d^6-ML_6	2.396, 2.362		2.063, 2.085	[133]
fac-$[IrH(\kappa^2\text{-}C_6H_4PPh_2)(PMe_2Ph)_3]PF_6$	d^6-ML_6	2.380	PMe_2Ph	2.142	[214]
$Ir(\kappa^2\text{-}C_6H_4PPh_2)(CO)_2(PPh_3)$	d^8-ML_5	2.374	CO/CO	2.113	[213]
$Ir(\kappa^2\text{-}C_6H_4PPh_2)(C_2H_4)_2(PPh_3)$	d^8-ML_5	2.370	C_2H_4/C_2H_4	2.070	[213]
$IrBrH(\kappa^2\text{-}C_6H_4PPh_2)(PPh_3)_2$	d^6-ML_6	2.341		2.06	[72]
23	d^8-ML_4	2.2915	dtbpm (**1**)	2.071	
$IrCl\{(OCPh)_2CH\}(\kappa^2\text{-}C_6H_4PPh_2)(PPh_3)$	d^6-ML_6	2.277	O	2.027	[184]
$Cp^*Ir(CH_2SiMe_3)(\kappa^2\text{-}C_6H_4PPh_2)$	d^6-ML_6	2.257	Cp^*	2.080	[72]
$[IrH(\kappa^4\text{-tdppcyme}')(CO)]BPh_4$	d^6-ML_6	2.329	CO	2.140	[169]

Sowohl der Abstände Ir-P3 als auch Ir-C51 bewegen sich in einem für diese Struktureinheit normalen Rahmen. Der Vergleich mit Tabelle 31 in Abschnitt 3.3.2.1 zeigt, dass die *ortho*-Metallierung eines Triphenylphosphan-Liganden keinen wesentlichen Einfluss auf die zugehörige Ir-P-Bindung hat. Neben **23** enthält Tabelle 36 nur zwei weitere Beispiele für *ortho*-metallierte Komplexe mit Iridium in der Oxidationsstufe I. Die Seltenheit derartiger d^8-Komplexen liegt in der Natur der *ortho*-Metallierung, denn der Vorläuferkomplex addiert oxidativ die aromatische C-H-Bindung, um sich thermodynamisch zu stabilsieren. Nur in Ausnahmefällen erfolgt im Anschluss daran noch die reduktive Eliminierung eines Kohlenwasserstoffs unter Ausbildung eines nicht hydridischen Iridium(I)-Systems.

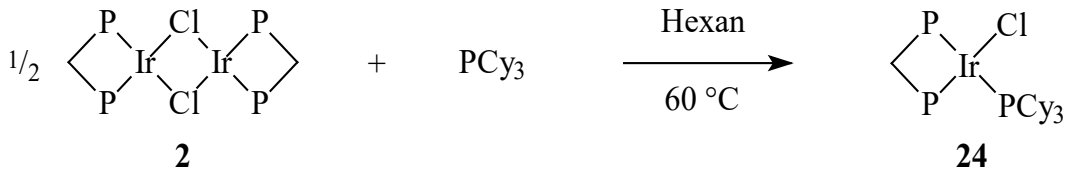
3.4.2 *Cyclo*-Metallierung von koordiniertem dtbpm (1)

Beispiele, wo in vollständig gesättigten Kohlenwasserstoffen selektiv C-H-Bindungen angegriffen werden, sind extrem selten. Eine der wenigen Arbeitsgruppen, die sich eingehender mit dieser Problemstellung befasst, ist die von R. G. Bergman.[1, 9, 11, 16, 68] Berichte von selektiven *cyclo*-Metallierungen von Alkylgruppen in Hilfsliganden findet man häufiger in der Literatur.[3, 213, 215, 216, 220]

3.4.2.1 Bromo{2-{*t*-butyl[(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methyl]phosphino-κ*P*'}-2-methylpropyl-κ*C*^{1}}hydrido(tricyclohexylphosphan)iridium(III) (26)

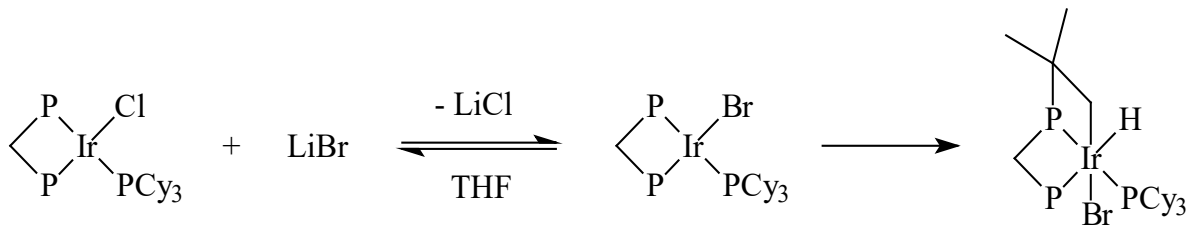
Tricyclohexylphosphan ist basischer und sterisch anspruchsvoller als viele andere Monophosphane.[198] Als vielversprechender Hilfsligand wurde es daher bei der Synthese von Komplexen des Typs (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PR_3) in Betracht gezogen (Abschnitt 3.3.2). A. Maier hat bereits Tricyclohexylphosphan durch Umsetzung des Dimers **2** mit einem Überschuss PCy_3 als Ligand an das Iridiumzentrum gebracht.[31, 199] Die Darstellung konnte zwischenzeitlich etwas

vereinfacht und optimiert werden (Experimenteller Teil, Abschnitt 4.4.19). Wie beim analogen Triphenylphosphan-Addukt **19** wird während der massenspektrometrischen Untersuchung mit den klassischen Ionisierungsmethoden EI oder CI das Chlorodimer **2** gebildet und detektiert, bei Anwendung der neuen LT-FAB-Methode wird der erwartete Molekül-Ionenpeak bei m/z = 812.4 als höchste Masse gefunden.



2 **24**

Wie schon in Abschnitt 3.3.2 erwähnt, konnte der eigentliche Zielkomplex (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PCy_3) nach Umsetzung mit Cyclopropylmagnesiumbromid oder *cyclo*-$C_3H_5Li \cdot LiBr$ nie isoliert werden. Trotzdem reagiert **24** mit beiden Reagenzien. Untersucht man das Hauptprodukt (κ^3-dtbpm′)IrBrH(PCy_3) (**26**) dieser Umsetzungen im Massenspektrometer mit LT-FAB, so findet man neben protoniertem Tricyclohexylphosphan bei m/z = 281 einen neuen Molekül-Ionenpeak bei m/z = 856.4. Masse und Isotopenmuster beweisen, dass der Chlor-Ligand gegen Brom ausgetauscht worden ist. Auch die direkte Umsetzung von **24** mit einem Überschuss von Lithiumbromid in THF führt zu dem selben Produkt **26**, und zwar ganz ohne Organometallreagenz.



24 **25** **26**

Auffallendstes Merkmal des IR-Spektrums der farblosen kristallinen Verbindung **26** ist eine scharfe mittelstarke Absorption bei 2159 cm^{-1}, also in einem Frequenzbereich, der charakteristisch für Iridium-Hydrid-Streckschwingungen ist (Tabelle 14, Abschnitt 3.1.2.4). Ein Iridium-Hydrid-Signal lässt sich auch im ^{1}H-NMR-Experiment bei hohem Feld finden, nämlich in Form eines Dubletts von Doppeldubletts bei δ = -18.33. Die gut aufgelöste Feinstruktur kommt durch Kopplung des hydridischen Protons mit drei inäquivalenten Phosphoratomen in einem oktaedrisch koordinierten Iridium(III)-Komplex zustande.

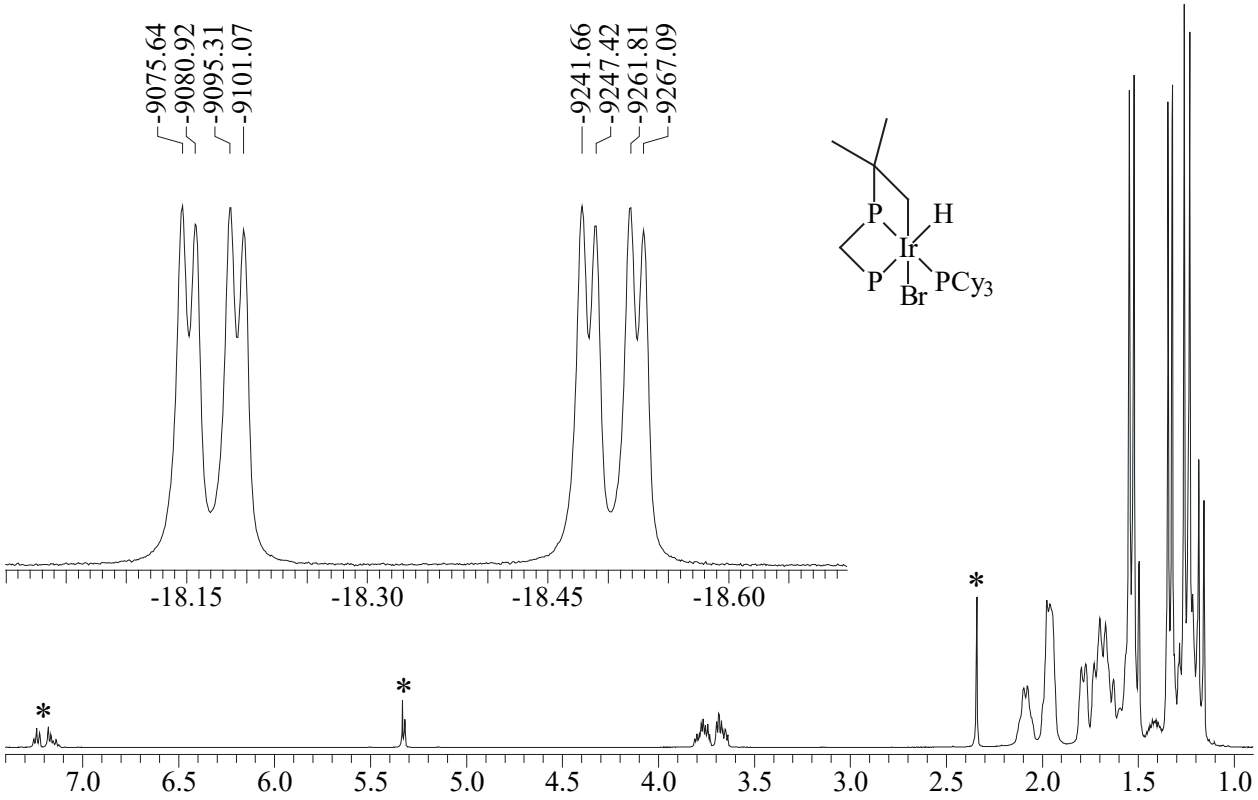


Abb. 57 ^{1}H-NMR-Spektrum von **26** in [D_2]Dichlormethan (500 MHz). Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern gekennzeichnet. Links oben ist die Hochfeldregion herausvergrößert.

Obwohl der Verschiebungsbereich aliphatischer Protonen von breiten Multipletts der Cyclohexylringe bei δ = 1.14–2.24 weitgehend abgedeckt ist, lassen sich mindestens drei Dubletts für *t*-Butylgruppen von koordiniertem Chelatliganden ausmachen. Deren Protonen koppeln jeweils über drei Bindungen mit dem Phosphorkern an den sie geknüpft sind. Die beiden Methylenprotonen des Chelatliganden **1** sind anisochron und erscheinen als komplexe Multipletts bei δ = 3.67 und 3.78. Aufgrund des ^{1}H-NMR-Befunds kann **26** nur C_1-Symmetrie besitzen. Ferner muss **26** Toluol im Kristall einschließen, denn trotz gründlicher Trocknung im Hochvakuum werden bei δ = 2.31 und im Aromatenbereich entsprechende Signale detektiert.

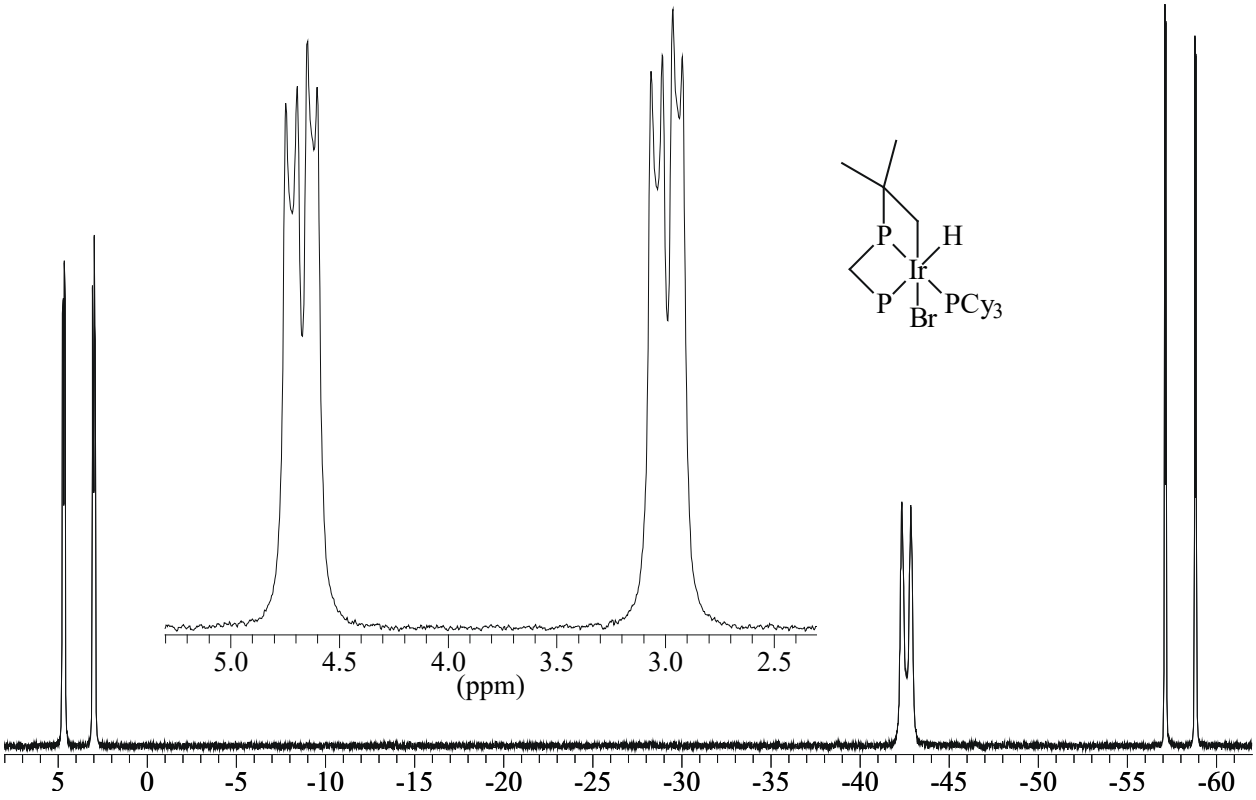


Abb. 58 ^{31}P-NMR-Spektrum von **26** in [D_2]Dichlormethan (202.5 MHz). Die Feinstruktur des Signals bei tiefstem Feld ist herausvergrößert.

Im ^{31}P-NMR-Experiment werden drei Signalgruppen für drei inäquivalente Phosphorkerne gefunden. Das Doppeldublett bei δ = -58.0 erscheint bei ungewöhnlich hohem Feld. Ordnet man es einem Phosphor des Chelatliganden zu, so hätte dieser eine Koordinationsverschiebung von Δδ ≈ -79 erfahren. Im Vergleich mit **24**, wo der Phosphor *trans* zu PCy_3 um Δδ = -44.1 verschoben wird, ist die Hochfeldverschiebung in **26** nahezu doppelt so groß. Diese extreme Verschiebung kann als Anhaltspunkt für den Einbau in zwei viergliedrige Metallacyclen gleichzeitig gewertet werden, das heißt das betreffende Phosphoratom könnte ein Brückenkopf in einem 1,3-Diphosphonia-4-iridabicyclo[2.2.0]hexan sein.[72, 184, 215, 218]

Das Signal bei δ = -42.6 erscheint mehr oder minder verbreitert, je nach Messparametern als Multiplett oder Dublett, und wird wegen der charakteristischen Hochfeldverschiebung dem Phosphor *trans* zum Hydridliganden zugeschrieben. Übrig bleibt das Signal bei δ = 3.8, das dem Phosphor des koordinierten Tricyclohexylphosphans zugeschrieben wird. Interessanterweise gelingt es, die ^{31}P{^{1}H}-Entkopplung so zu wählen, dass nicht nur die große *trans*- und die kleine *cis*-Kopplung von 339.9 bzw. 19.9 Hz zwischen den Phosphorkernen abgelesen werden kann, sondern auch eine Kopplung mit dem Hydrid erkennbar bleibt (Abb. 58).

3.4.2.2 Molekülstruktur von (κ^3-dtbpm´)IrBrH(PCy_3) (26) im Kristall

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch Abkühlen einer Lösung von **26** in Toluol auf -20 °C gewinnen. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Ferner enthält die Elementarzelle aus dem Lösungsmittel noch zwei Moleküle Toluol.

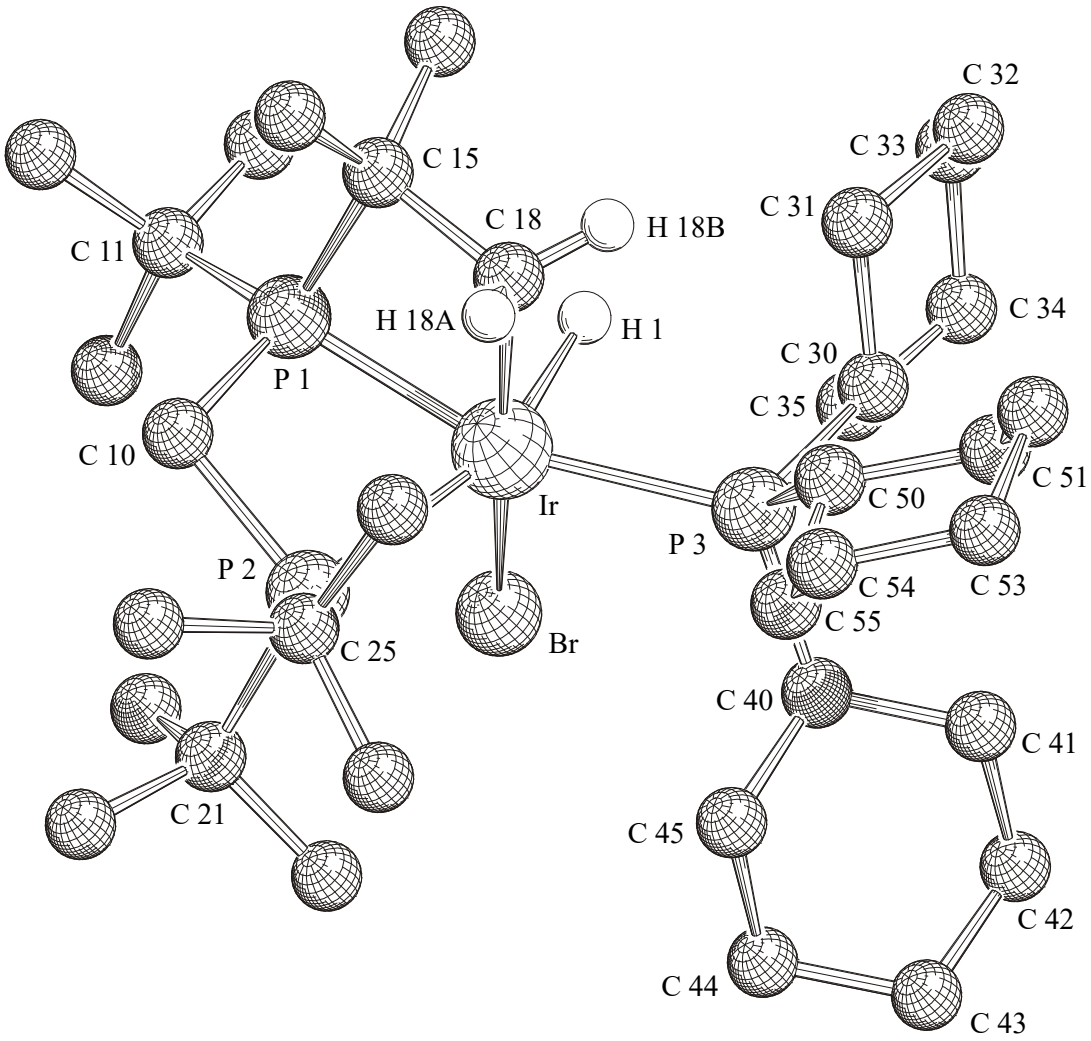


Abb. 59 Molekülstruktur von **26** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht halber wurde auf die Darstellung aller nicht relevanten Wasserstoffatome sowie auf das im Kristall enthaltene Toluol verzichtet.

Tabelle 37 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **26**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

Ir-Br	2.6100(6)	P1-C15	1.881(6)
Ir-C18	2.127(6)	P2-C10	1.873(5)
Ir-H1	1.74(6)	P2-C21	1.916(6)
Ir-P1	2.2733(14)	P2-C25	1.919(6)
Ir-P2	2.5602(14)	P3-C30	1.862(5)
Ir-P3	2.3637(15)	P3-C40	1.863(5)
P1-C10	1.842(5)	P3-C50	1.870(6)
P1-C11	1.877(6)		

Ir-Br-Bindungslängen liegen typischerweise zwischen 2.460 und 2.639 Å.[167, 173, 174, 177] Der in **26** gefundene Abstand von 2.6100 Å liegt am oberen Ende dieser Skala, denn die Ir-Br-Bindung wird durch den starken *trans*-Effekt des Alkylrests gelockert.[57] Noch stärker wirkt sich der *trans*-Effekt des Hydrid-Liganden aus. Der Abstand Ir-P2 ist mit 2.5602 Å um 0.185 Å länger als der bisher längste Koordinationsabstand bei (dtbpm)Ir-Komplexen, der bei dem Dicarbonylhydrid (κ^2-dtbpm)IrH$(CO)_2$ (**10**) von A. Maier gemessen worden ist.[31] Auch dort steht die längere Ir-P-Bindung *trans* zum Hydrid. Für die zusätzliche Bindungsverlängerung in **26** muss also auch die Ringspannung im bicyclischen System verantwortlich sein. Der Koordinationsabstand des Tricyclohexylphosphans bewegt sich mit 2.3637 Å im normalen Rahmen.[182]

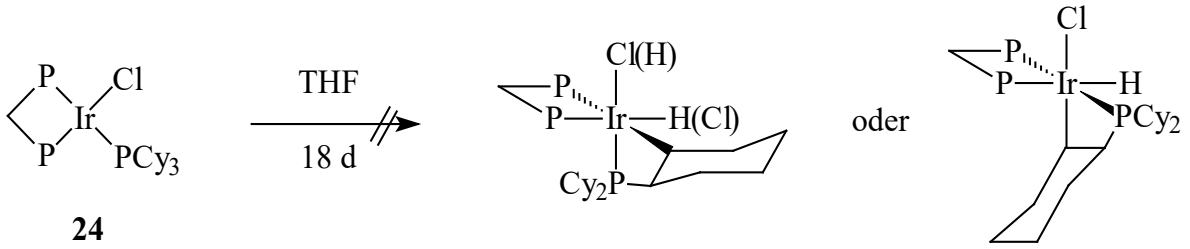
Tabelle 38 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **26**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-C10-P2	99.2(2)	C10-P2-C21	105.1(3)
P1-Ir-P2	71.40(5)	C10-P2-C25	103.0(3)
C10-P1-Ir	99.55(15)	C11-P1-C15	114.9(3)
C10-P2-Ir	89.32(16)	C11-P1-Ir	133.11(18)
Br-Ir-H1	85(2)	C15-C18-Ir	105.5(4)
P1-Ir-Br	107.18(4)	C15-P1-Ir	90.23(19)
P1-Ir-H1	90(2)	C18-Ir-Br	167.80(17)
P1-Ir-P3	160.40(5)	C18-Ir-H1	84(2)
P2-Ir-Br	97.39(4)	C18-Ir-P1	68.67(17)
P2-Ir-H1	162(2)	C18-Ir-P2	92.12(18)
P2-Ir-P3	118.96(5)	C18-Ir-P3	93.44(17)
P3-Ir-Br	88.64(4)	C21-P2-C25	106.1(3)
P3-Ir-H1	79(2)	C21-P2-Ir	119.38(18)
C10-P1-C11	109.0(3)	C25-P2-Ir	127.8(2)
C10-P1-C15	106.6(3)		

Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring ist sowohl längs der Achse C10-Ir als auch längs P1-P2 geringfügig gefaltet, was sich in einer Verkleinerung der Innenwinkelsumme auf 359.47° auswirkt. Dieser Chelatring erzwingt den extrem kleinen Winkel P1-Ir-P2 von 71.4° am Metallzentrum, gleichzeitig zeigt **26** von den in dieser Arbeit diskutierten Komplexen mit 99.2° den größten Winkel am Methylenkohlenstoffatom C10. Dieser Befund ist konsistent mit der Verlängerung der Ir-P2-Bindung *(vide supra)* und kann als Ansatz zur Öffnung des sterisch nicht unproblematischen 1,3-Diphosphonia-4-iridabicyclo[2.2.0]hexans an seiner schwächsten Stelle interpretiert werden.

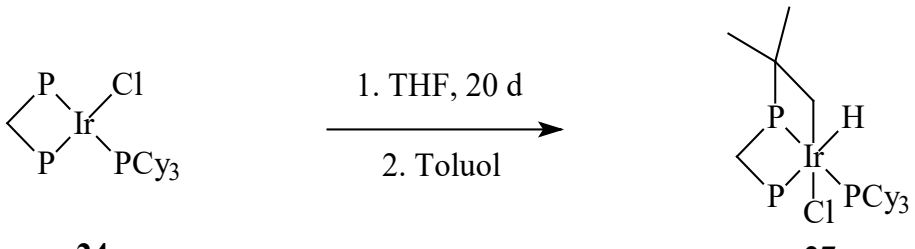
3.4.2.3 Chloro{2-{*t*-butyl[(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methyl]phosphino-κ*P*′}-2-methylpropyl-κ*C*^{1}}hydrido(tricyclohexylphosphan)iridium(III) (27)

Mit der Röntgenstrukturanalyse im vorangehenden Abschnitt ist das Produkt der C-H-Aktivierung ausgehend von (κ^2-dtbpm)IrCl(PCy$_3$) (**24**) unter Zusatz von Bromiden eindeutig identifiziert. Schon A. Maier hat von einer intramolekularen oxidativen Addition berichtet: Die Metallierung zu einem sechsfach koordinierten, metallaheterocyclischen Iridium(III)-Komplex erfolgt unabhängig vom Lösungsmittel im Verlauf mehrerer Wochen bei Raumtemperatur. Damals ist A. Maier anhand IR- und NMR-spektroskopischer Daten von einer *cyclo*-Metallierung an PCy$_3$ in 2-Stellung eines der Cyclohexylringe ausgegangen.[31]



24

Im Vergleich mit dem vorgestellten Bromokomplex **26** stellt sich sofort die Frage, warum mit einem Bromid am Iridiumzentrum selektiv der Chelatligand **1** angegriffen wird, während mit Chlorid selektiv Tricyclohexylphosphan aktiviert werden soll. Unter Einhaltung von Maiers Reaktionsbedingungen können präparativ elementaranalysenreine farblose Kristalle des Chlorokomplexes (κ^3-dtbpm′)IrClH(PCy$_3$) (**27**) erhalten werden. Die *cyclo*-Metallierung findet unabhängig vom Lösungsmittel sowohl in THF als auch in Toluol statt. Für die Gewinnung von Kristallen ist es bequemer, in Toluol zu arbeiten.



24 **27**

Das IR-Spektrum von kristallinem **27** ist bis auf einzelne Absorptionen im Fingerprint-Bereich unterhalb 1300 cm^{-1} fast deckungsgleich mit dem von **26**. Auch die NMR-Spektren ähneln stark denen von **26** (Abschnitt 3.4.2.1). Der größte Unterschied in den ^{1}H-NMR-Spektren besteht in der chemischen Verschiebung des Hydridsignals. Als Folge einer etwas stärkeren Entschirmung durch den elektronegativeren Chloridliganden liegt das Zentrum der Hydrid-Resonanz von **27** um $\Delta\delta = +0.32$ bei tieferem Feld als beim Bromokomplex **26**.

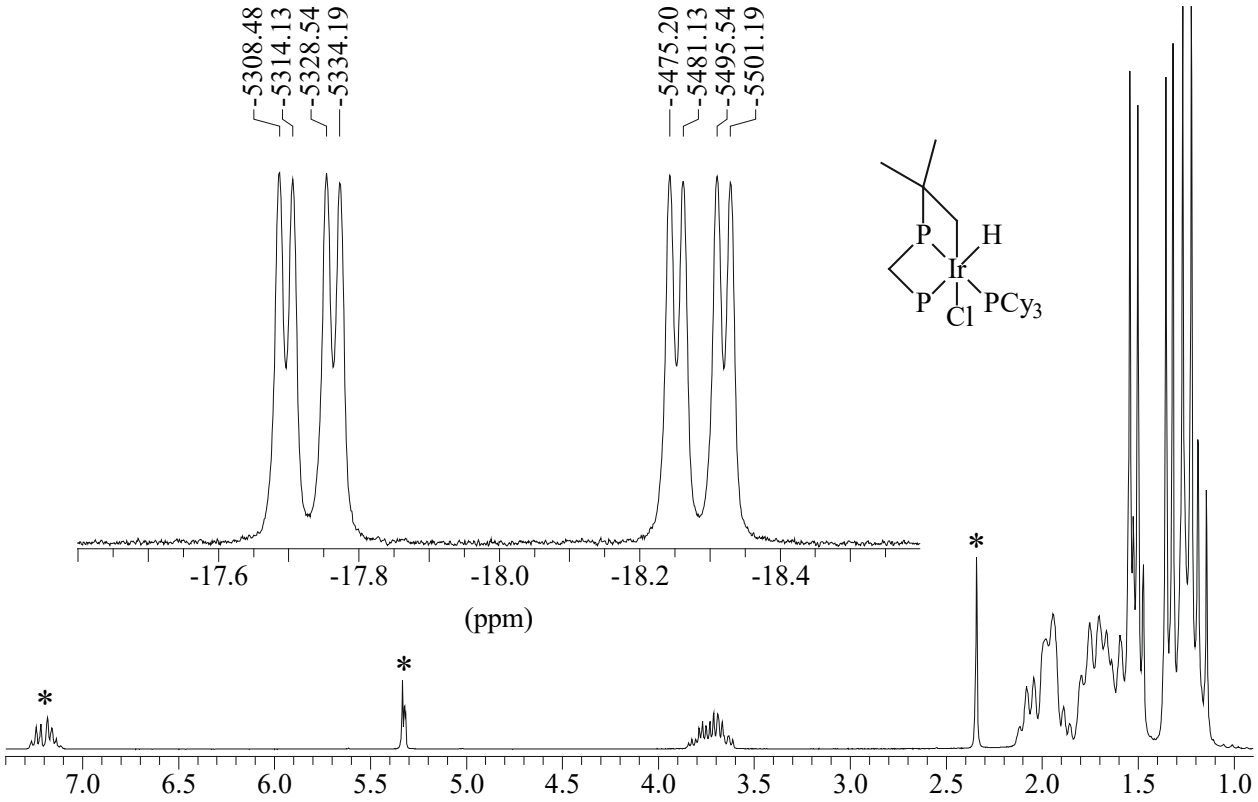


Abb. 60 ^{1}H-NMR-Spektrum von **26** in [D_2]Dichlormethan (300 MHz). Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern gekennzeichnet. Links oben ist die Hochfeldregion herausvergrößert.

Konsistent mit einem AMX-Spinsystem, finden sich im ^{31}P-NMR-Spektrum drei Doppeldubletts für die drei inäquivalenten Phosphorkerne in **27**. Der größte Unterschied zu **26** besteht darin, dass die große *trans*-Kopplung bei **27** mit 346.0 Hz um 6.1 Hz höher ist, während die zwei *cis*-Kopplungen von 12.5 und 19.5 Hz in beiden Komplexen gleich groß sind.

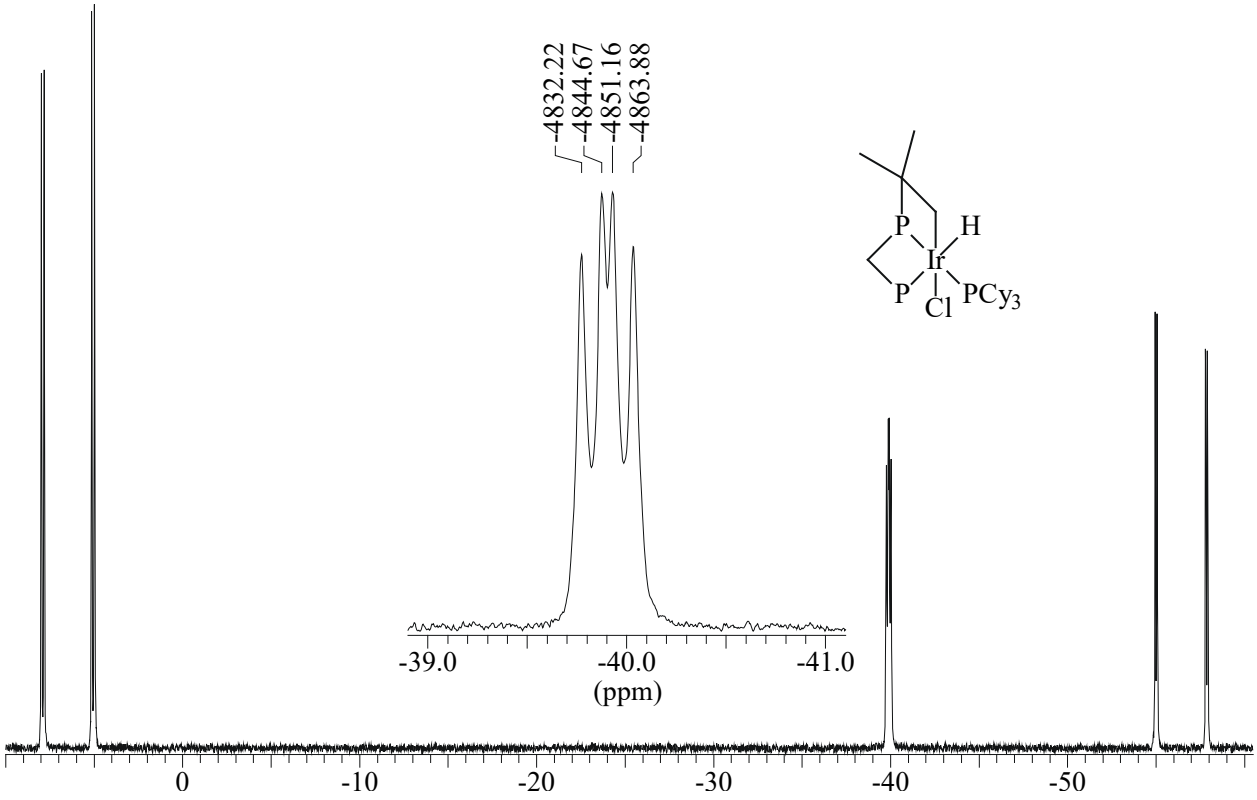


Abb. 61 ^{31}P-NMR-Spektrum von **27** in [D_2]Dichlormethan (121.5 MHz), vollständig ^{1}H-entkoppelt. Die Feinstruktur des mittleren Signals für den Phosphor *trans* zum Hydrid ist herausvergrößert.

A. Maier lagen die Ergebnisse von **26** aus den vorangehenden Abschnitten nicht vor. Allein aus spektroskopischen Daten zu entscheiden, ob eine *cyclo*-Metallierung an einem Alkylrest des Chelatliganden (**1**) oder einem Cycloalkylrest des Monophosphans stattgefunden hat, ist nicht einfach möglich. Um die Molekülstruktur auch diffraktometrisch abzusichern, werden Einkristalle von **27** gezüchtet und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

3.4.2.4 Molekülstruktur von (κ^3-dtbpm´)IrClH(PCy_3) (27) im Kristall

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch Abkühlen einer Lösung von **27** in Toluol auf -40 °C gewinnen. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Ferner enthält die Elementarzelle aus dem Lösungsmittel noch zwei Moleküle Toluol.

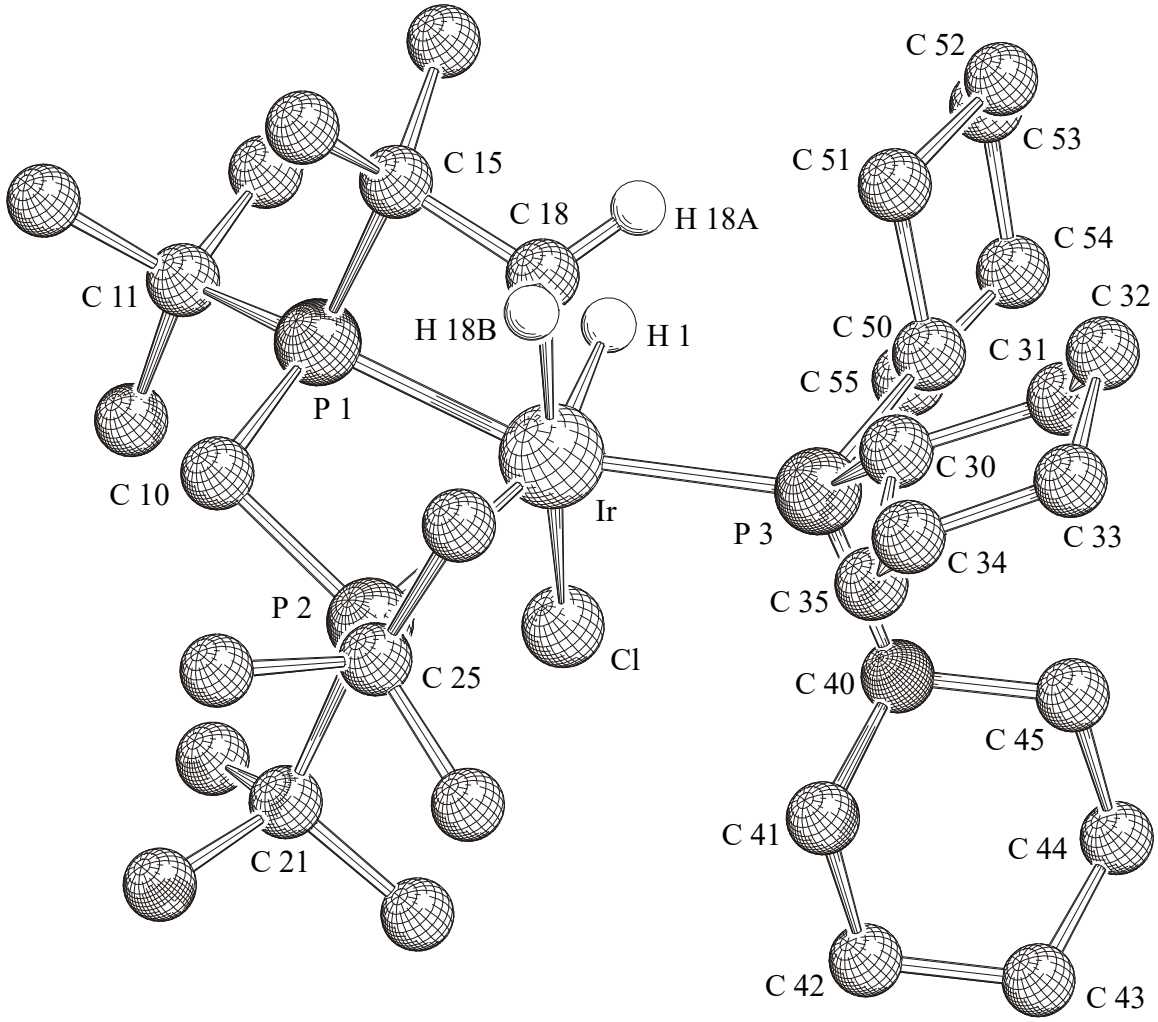


Abb. 62 Molekülstruktur von **27** im Kristall (SCHAKAL 92). Der Übersicht halber wurde auf die Darstellung aller nicht relevanten Wasserstoffatome sowie auf das im Kristall enthaltene Toluol verzichtet.

Tabelle 39 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **27**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Ir-Cl	2.4920(8)	P1-C15	1.878(3)
Ir-C18	2.126(3)	P2-C10	1.868(3)
Ir-H1	1.59(3)	P2-C21	1.914(4)
Ir-P1	2.2748(9)	P2-C25	1.915(4)
Ir-P2	2.5391(8)	P3-C30	1.871(3)
Ir-P3	2.3589(9)	P3-C40	1.856(3)
P1-C10	1.850(3)	P3-C50	1.866(3)
P1-C11	1.872(3)		

Tabelle 40 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **27**. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

P1-C10-P2	98.67(15)	C10-P2-C21	104.80(16)
P1-Ir-P2	71.51(3)	C10-P2-C25	103.38(16)
C10-P1-Ir	99.20(11)	C11-P1-C15	114.52(16)
C10-P2-Ir	90.04(10)	C11-P1-Ir	133.32(11)
Cl-Ir-H1	85(1)	C15-C18-Ir	105.3(2)

P1-Ir-Cl	107.54(3)	C15-P1-Ir	90.07(11)
P1-Ir-H1	88(1)	C18-Ir-Cl	167.79(11)
P1-Ir-P3	160.42(3)	C18-Ir-H1	84(1)
P2-Ir-Cl	96.50(3)	C18-Ir-P1	68.72(10)
P2-Ir-H1	159(1)	C18-Ir-P2	92.27(11)
P2-Ir-P3	118.69(3)	C18-Ir-P3	93.33(10)
P3-Ir-Cl	88.57(3)	C21-P2-C25	106.12(16)
P3-Ir-H1	82(1)	C21-P2-Ir	119.09(11)
C10-P1-C11	109.64(15)	C25-P2-Ir	127.56(12)
C10-P1-C15	106.53(16)		

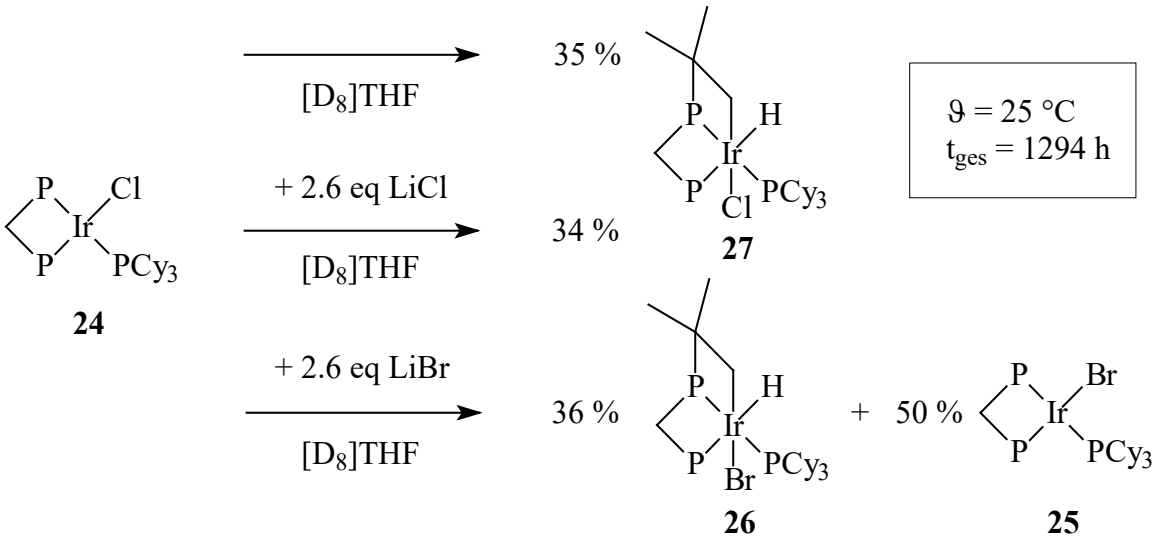
Der durch die Atome Ir-P1-C10-P2 gebildete Chelatring ist bei einer Innenwinkelsumme von 359.42° geringfügig gefaltet. Der Chelatring erzwingt den sehr kleinen Winkel P1-Ir-P2 von 71.5° am Metallzentrum. Der Winkel am Methylenkohlenstoffatom ist mit 98.67° relativ groß und wird bei den in dieser Arbeit diskutierten Komplexen nur von **26** um 0.53° überboten.

Ir-Cl-Bindungslängen liegen typischerweise zwischen 2.30 und 2.55 Å, der Ir-Cl-Abstand in **27** liegt mit 2.4920 Å also ungefähr im mittleren Bereich.[140, 141, 183, 184, 185] Er ist um 0.118 Å kürzer als der entsprechende Bromid-Abstand in **26**. Der Metall-Hydrid-Abstand konnte bei **27** mit größerer Genauigkeit ermittelt werden und wird mit 1.59 Å um 0.15 Å kürzer gefunden als bei **26**. Bindungsabstände und -winkel stimmen sonst in guter Näherung mit den Werten bei **26** überein. Auch die Abmessungen der Elementarzelle sind fast gleich, **26** und **27** können in diesem Zusammenhang als isomorph bezeichnet werden.[207]

Unter kristallographisch abgesicherten Strukturen sind die 1,3-Diphosphonia-4-metallabicyclo-[2.2.0]hexaneinheiten in **26** und **27** einzigartig. In der Literatur konnte nur ein Beispiel gefunden werden, wo eine ähnlich geartete Struktureinheit auftaucht. Es handelt sich um einen verbrückten Dieisenkomplex, der von Knox et al. ausgehend von μ-dppm-Vorläufern unter Erhitzen und *ortho*-Metallierung an einem Phenylring hergestellt wurde. Die zentrale Brücke zwischen dem einen Eisenzentrum und dem transanularen Phosphor ist allerdings gegenüber dem anderen Phosphor derart verlängert (2.767 *vs.* 2.224 Å), dass die Autoren nur von einem semi-verbrückenden Modus sprechen.[221]

3.4.2.5 Triebkraft und Kinetik der *cyclo*-Metallierungen

Die schlechte Reproduzierbarkeit der Reaktionsdauern bei den *cyclo*-Metallierungen gibt Anlass zu einer genaueren Untersuchung. Durch die Verwendung eines Thermostaten und von zugeschmolzenen NMR-Rohren sollen definierte Bedingungen geschaffen werden. Um Unterschiede in der Bildungsgeschwindigkeit von **26** und **27** eventuell auf die Anwesenheit des Lewis-sauren Li^+-Kations zurückführen zu können, wird in einer ersten Versuchsreihe ein Überschuss Lithiumchlorid in einem parallel geführten Ansatz hinzugefügt.



Nach 54 Tagen im Thermostaten bei 25 °C wird die Versuchsreihe abgebrochen. Eine *cyclo*-Metallierung hat bis dahin unabhängig vom Salzzusatz nur zu etwa einem Drittel stattgefunden. Per ^{1}H-NMR lassen sich zuverlässig die Konzentrationen c von Edukt und Produkt in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer t verfolgen. Am einfachsten gelingt dies anhand der Signale der Methylenbrücke des Chelatliganden **1** *(vide infra)*, wobei man sowohl die Abnahme des Edukts **24** als auch die Zunahme der Produkte getrennt voneinander auftragen kann. Angegeben sind die aus den Geradensteigungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k mit den dazugehörigen Regressionskoeffizienten R.

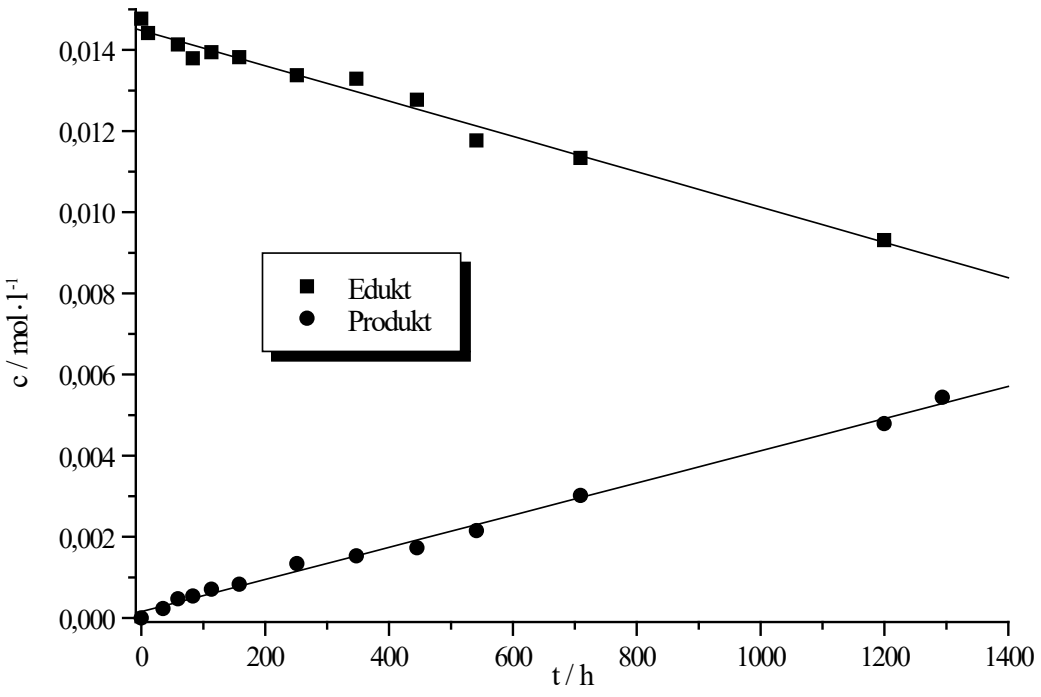
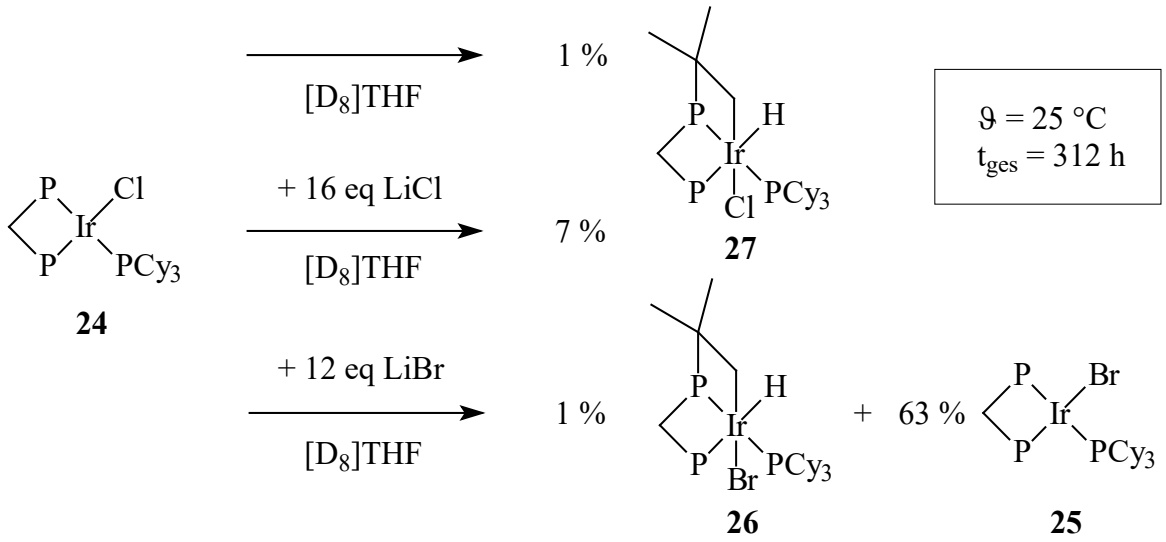


Abb. 63 Beispiel für den Kurvenverlauf c(t) für **24** in [D$_8$]THF bei 25 °C (Grafik ORIGIN 4.0). Edukt **24** (k = -3.9(2) · 10^{-6} mol l^{-1}h^{-1}, R = -0.9823), Produkt **27** (k = 3.97(9) · 10^{-6} mol l^{-1}h^{-1}, R = 0.9973).

Die Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall von **24** und die Bildung von **27** stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Dabei passen die Wertepaare besser zu einem Geschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung als zu einem Gesetz 1. Ordnung. Das ist ein überrraschendes Ergebnis, denn geht man von einer thermisch gesteuerten, intramolekularen Umlagerung aus, dann würde man eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des vorhandenen Edukts erwarten, also ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung mit $dc/dt = k \cdot c(\text{Edukt})$.[191]

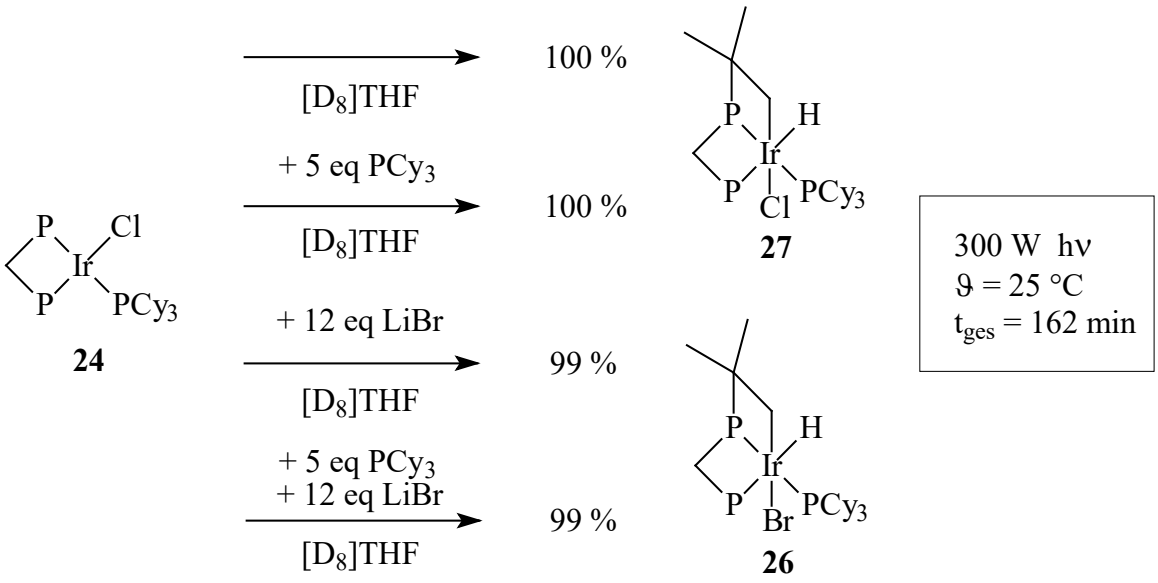
Die Unabhängigkeit von der Konzentration ist eine typische Eigenschaft von Photoreaktionen. Um diesen Verdacht zu erhärten, wird die o. a. Versuchsreihe wiederholt. Dabei wird der Salzzusatz erhöht, um sicherzustellen, dass ein eventuell doch vorhandener Effekt nicht wegen zu geringer Konzentrationen nicht bemerkt wird. Diese zweite Versuchsreihe wird doppelt durchgeführt, nämlich wie oben schon im Thermostaten bei 25 °C und parallel in einem ebenfalls auf 25 °C thermostatierten Becherglas, welches dem Tageslicht ausgesetzt wird.



Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe sind vergleichbar mit denen der ersten. Die einzige Reaktion, die bei den Ansätzen im Thermostaten nach dreizehn Tagen merklich stattgefunden hat, ist die Bildung des tetrakoordinierten Bromo-Komplexes **25** durch Halogenaustausch in **24**. Ganz anders verhalten sich die drei Ansätze im belichteten Becherglas: Nach zwei Tagen ist darin kein Edukt **24** mehr nachweisbar und es liegen laut ^{1}H-NMR zu jeweils 100 % die Produkte **27** bzw. **26** vor.

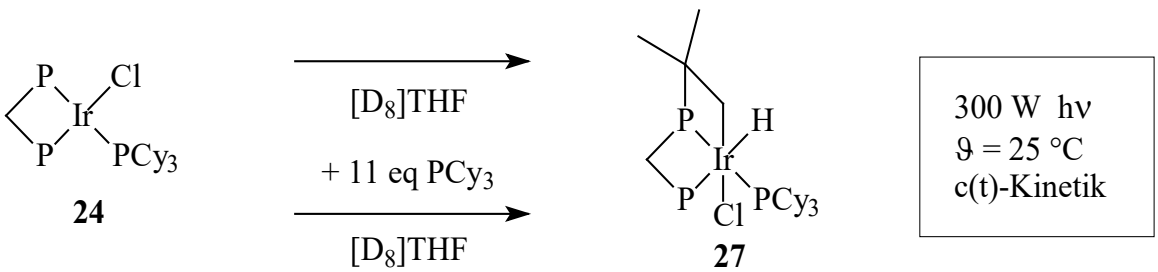
Planar koordinierte Komplexe des Typs d^8-ML_4 sind normalerweise nicht in der Lage, aliphatische C-H-Bindungen oxidativ zu addieren, im Gegensatz zu d^8-ML_3-Teilchen in T-Geometrie (Abschnitt 2.2). Die Vermutung liegt also nahe, dass der gelbe Komplex **24** so viel Lichtenergie aus dem sichtbaren Spektrum aufnimmt, dass ein Ligand vorübergehend dissoziiert. Die Abspaltung von Chlorid würde eine energetisch ungünstige Ladungstrennung, zumal in einem organischen Lösungsmittel, bedeuten und ist daher sehr unwahrscheinlich. Wenn es das sterisch an-

spruchsvolle Tricyclohexylphosphan ist, welches in einem geschwindigkeitsbestimmenden dissoziativen Schritt die *cyclo*-Metallierung einleitet, dann müsste nach dem Massenwirkungsgesetz ein Zusatz von überschüssigem PCy_3 für einen langsameren Verlauf sorgen.[207] Grubbs war in der Lage, durch Zugabe von 0.25–1.0 Äquivalenten des Monophosphans zu Carben-Komplexen des Typs $(PR_3)_2X_2Ru{=}CHCHCPh_2$ (R = Cy, Ph, *i*-Pr und X = Cl, Br, I) zwischen einem assoziativen und einem dissoziativen Reaktionsweg bei der ringschließenden Metathese (RCM) von α,ω-Dienen zu unterscheiden.[35, 203] In einer dritten Versuchsreihe werden also vier geeignete Ansätze parallel im thermostatierten Becherglas mit dem Licht einer 300 W starken Glühbirne belichtet.



Bereits nach 2.7 h haben alle Ansätze ihre ursprünglich orangegelbe Farbe verloren. NMR-spektroskopisch lässt sich **24** höchstens noch in geringen Spuren nachweisen. Es kann kein Effekt durch die Anwesenheit von Tricyclohexylphosphan beobachtet werden.

Im Rahmen einer vierten Versuchsreihe wird die c(t)-Kinetik für die Umwandlung von **24** in **27** aufgenommen. Im parallel geführten Ansatz mit Tricyclohexylphosphan wird der Überschuss auf elf Äquivalente erhöht, um sicherzustellen, dass ein eventuell doch vorhandener Effekt nicht wegen zu geringer Konzentrationen nicht bemerkt wird.



Bei der Auswertung der ^{1}H-NMR-Spektren werden die Intensitäten der Signale der Methylenbrücke des koordinierten Chelatliganden (**1**) quantitativ verfolgt, da diese Signalgruppen nicht nur eindeutig zuzuordnen sind, sondern auch scharf von allen anderen Resonanzen getrennt erscheinen. Das Auftauchen des Hydridsignals bei δ = -17.93 bietet sich als weitere Sonde für die Zunahme von **27** an, wobei das Signal aber nur halb so intensiv wie das der Methylenbrücke des Chelatliganden ist.

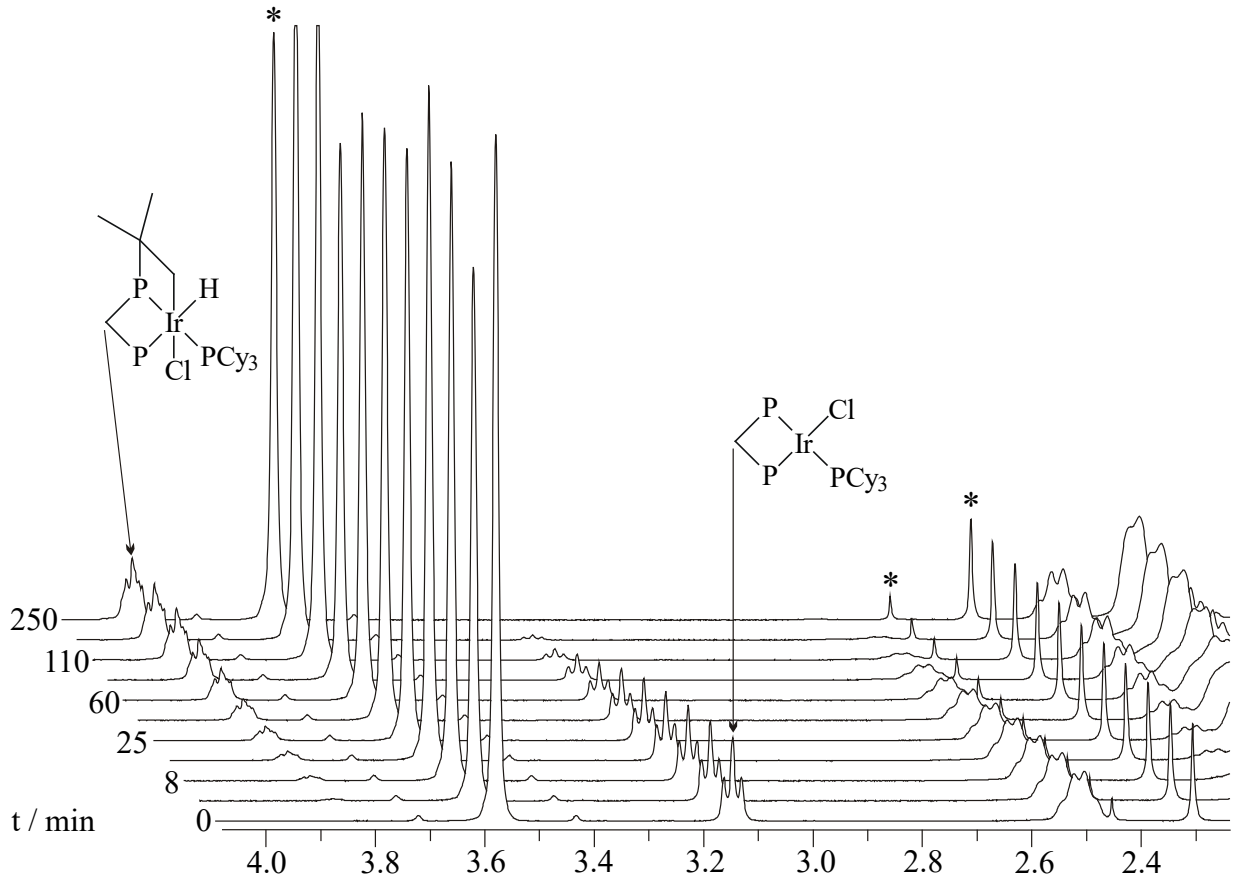


Abb. 64 Entwicklung der ^{1}H-NMR-Spektren für die Umlagerung von **24** in **27** in [D_8]THF in Abhängigkeit von der Zeit. Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern gekennzeichnet. Als konstante Referenz bei der quantitativen Auswertung dient das Intergral der Methylgruppe von Toluol bei δ = 2.31.

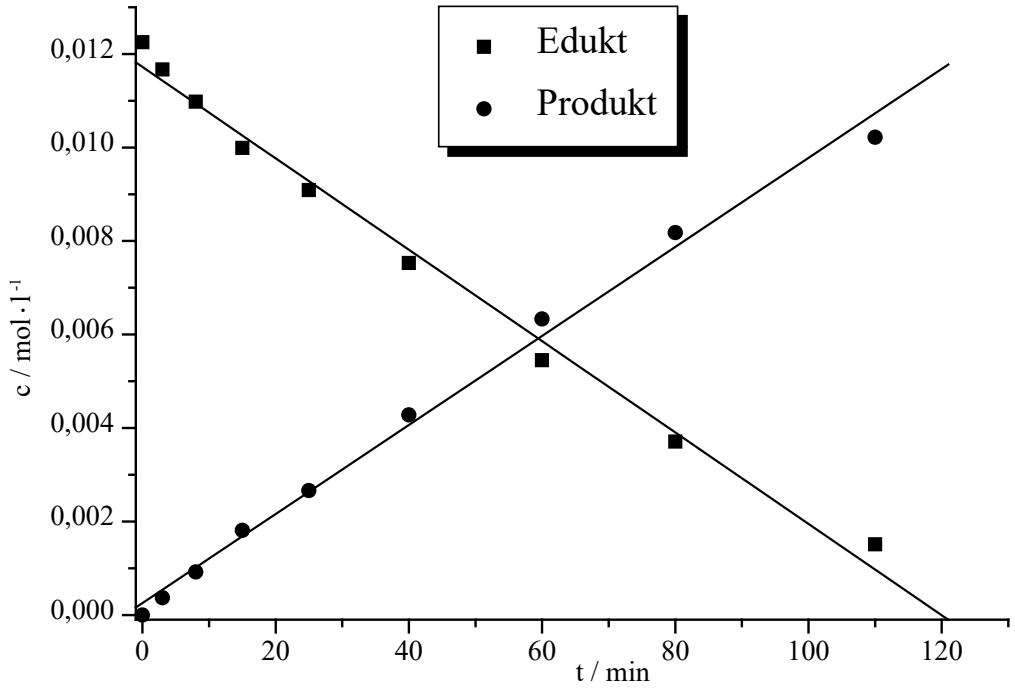


Abb. 65 c(t)-Verlauf ohne PCy_3 (Grafik ORIGIN 4.0). Edukt **24** ($k = -9.8(4) \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1}min^{-1}, R = -0.9955), Produkt **27** ($k = 9.5(3) \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1}min^{-1}, R = 0.9969).

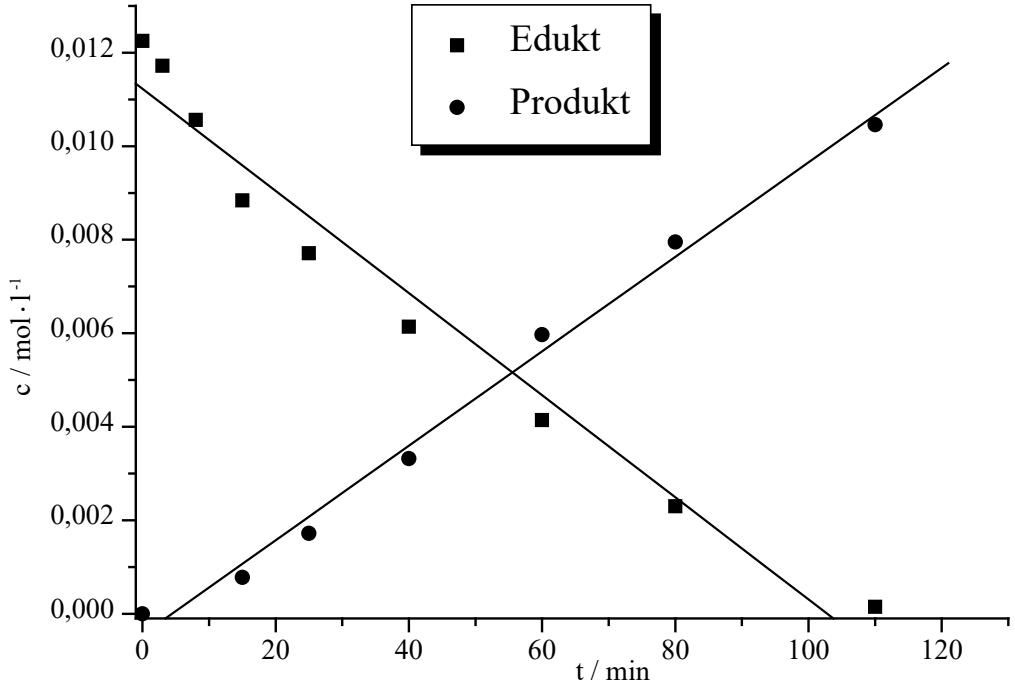


Abb. 66 c(t)-Verlauf mit 11 Äquivalenten PCy_3 (Grafik ORIGIN 4.0). Edukt **24** ($k = -1.01(8) \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1}min^{-1}, R = -0.9837), Produkt **27** ($k = 1.01(4) \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1}min^{-1}, R = 0.9959).

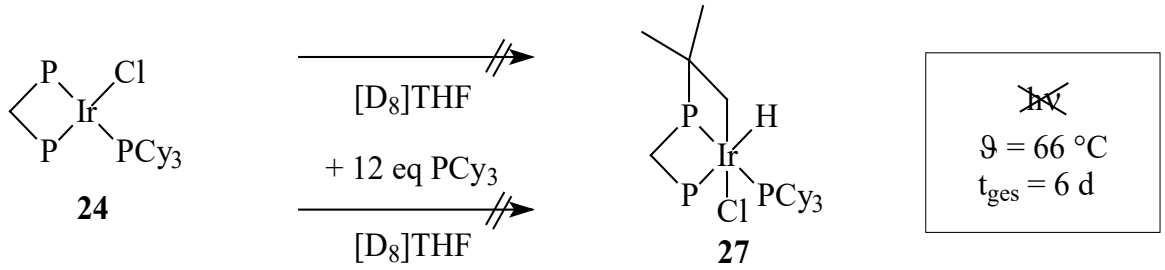
Wie in Abb. 63 passen die Wertepaare am besten zu einem Geschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung. Bei unimolekularen Photoreaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine Konstante, die neben der Lichtstärke und Wellenlängenverteilung nur von der Quantenausbeute Φ abhängig ist.[191]

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der umgesetzten Moleküle}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}}$$

$$\frac{dc}{dt} = k \quad \text{mit } k = k(\Phi)$$

$$c(t) = k \cdot t + c(0) \quad \text{mit } c(0) \approx 0.01225\ \text{mol}\,l^{-1} \text{ (}\mathbf{24}\text{) bzw. } 0 \text{ (}\mathbf{27}\text{)}$$

Alle vier gemessenen Geschwindigkeitskonstanten stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Auch der grosse Überschuss von Tricyclohexylphosphan hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der *cyclo*-Metallierung, das heißt die Dissoziation von PCy_3 in einem vorgelagerten geschwindigkeitsbestimmenden Gleichgewicht kann ausgeschlossen werden. In einer letzten Versuchsreihe soll der Einfluss der Temperatur auf das Reaktionsgeschehen abgeklärt werden. Dazu werden zwei Ansätze wie oben, jedoch unter Lichtausschluss auf 66 °C erwärmt.



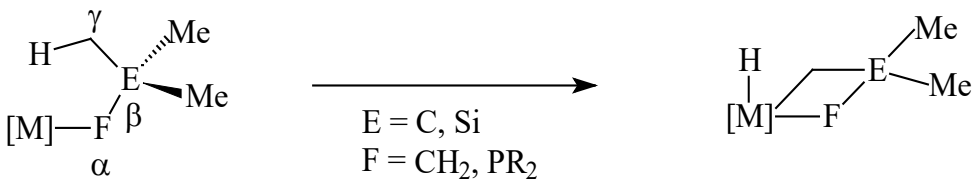
Auch nach sechs Tagen kann weder bei dem Ansatz mit, noch bei dem ohne PCy_3-Zusatz eine Reaktion beobachtet werden. Die *cyclo*-Metallierung wird also *ausschließlich* durch Lichtenergie getrieben. Die Umsetzungen in den ersten beiden Versuchsreihen liegen im experimentellen Vorgehen begründet: Die NMR-Rohre wurden dort durch einen Styroporblock in den Thermostaten gesteckt, so dass ein Lichteinfall durch das Glas der NMR-Rohre möglich war. In der letzten Versuchsreihe wurden die NMR-Rohre komplett im dunklen Öl eines Hochtemperatur-Thermostaten versenkt, der Deckel geschlossen und lichtdicht abgedeckt.

Schon 1977 stellte Blake bei *ortho*-Metallierungen von d^6-ML_5-Komplexen des Typs $IrClX(Me)(PPh_3)_2$ mit X = I, NCO, O_2CMe, NO_3, NO_2 eine ausgesprochene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und wahrscheinlich des Reaktionsverlaufs vom Sonnenlicht fest. Nur für X = Cl, Br unterstellte er eine thermische Steuerung, konnte die Reaktionsprodukte charakterisieren und kinetische Daten ermitteln.[217] Mit Sicherheit bleiben durch die Reaktionsführung in gläsernen Gefäßen viele photochemisch getriebene Umsetzungen als solche unerkannt. Nur durch Zufall oder wegen genauerer Untersuchungen aus oft anderen Gründen kommt die wahre Natur der Reaktion zum Vorschein.[120]

Für die C-H-Aktivierungen an Kohlenwasserstoffen mit dem Benzylkomplex **3**, die im Abschnitt 3.1 dieser Arbeit untersucht worden sind, kann ein photochemischer Verlauf ausgeschlossen werden. Reaktionsverläufe wurden in vielen Fällen von Anfang an im NMR-Gerät verfolgt, in dessen Probenkopf kaum Licht eindringen kann. Bei der C-H-Aktivierung von Cyclohepten wurden eigens zwei parallele Ansätze mit und ohne Tageslicht gefahren, wobei spektroskopisch keine Unterschiede im Verlauf detektiert werden konnten (Experimenteller Teil, Abschnitt 4.4.13a).

3.4.2.6 Zum Mechanismus der *cyclo*-Metallierungen

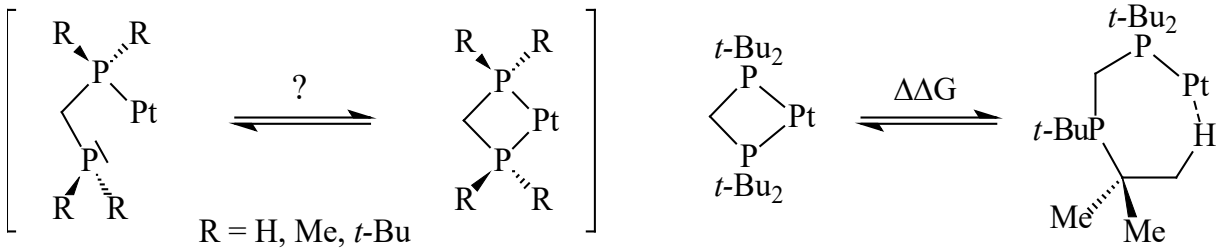
Neopentylliganden werden oft an Metallzentren eingeführt, um unerwünschte Reaktionen, insbesondere die β-Hydrideliminierungen in Alkylresten, zu vermeiden. Dessen ungeachtet gibt es Fälle, wo die Neopentylliganden der entsprechenden Komplexe *cyclo*-metalliert werden.[3] Insbesondere bei späten Übergangsmetallen kann dies als elegante Methode zur Erzeugung von 2,2-Dimethylmetallacyclobutanen verwendet werden.[22] Im Grunde handelt es sich dabei um die oxidative Addtion einer γ-ständigen C-H-Bindung an das Metallzentrum. Dabei ist das β-Kohlenstoffatom prinzipiell auch gegen Silicium austauchbar.[222] Tauscht man die α-Methylengruppe gegen ein Phosphorzentrum aus, so erhält man formal *t*-Butylphosphane.



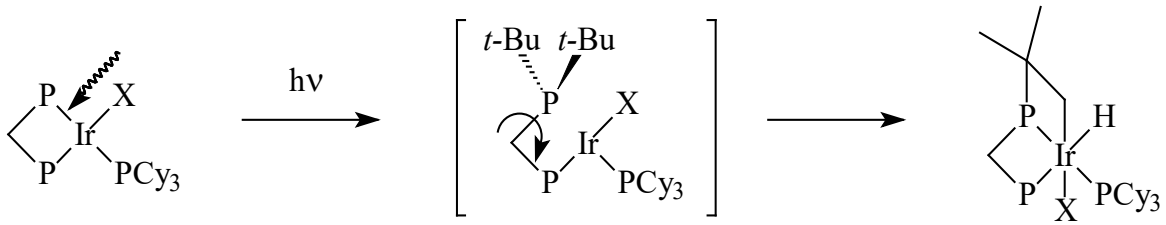
Dahlenburg postuliert anhand spektroskopischer Daten eine Reihe *cyclo*-metallierter Iridium-Hydride, die er nach Umsetzung von $\{(\eta^2\text{-coe})_2\text{IrCl}\}_2$ mit den Phosphanen $P(t\text{-Bu})_nNp_{3-n}$ in heißem Toluol erhalten hat. Dabei wird stets die Neopentylgruppe angegriffen, es handelt sich also um eine C-H-Aktivierung in δ-Stellung.[129] Ebenfalls in heißem Toluol erhält Caulton aus $IrFH_2L_2$ mit L = $P(t\text{-Bu})_2Ph$ ein Gemisch der *cyclo*-Metallierungsprodukte $IrFH\{\kappa^2\text{-}C_6H_4P(t\text{-Bu})_2\}L$ und $IrFH\{\kappa^2\text{-}CH_2CMe_2P(t\text{-Bu})Ph\}L$.[216] Man kann in diesen Fällen davon ausgehen, dass durch Energiezufuhr eine koordinativ ungesättigte Spezies geschaffen wird,[4b] die sich anschließend durch oxidative Addition einer C-H-Bindung stabilisiert.

Bei den *cyclo*-Metallierung in **24** und **25** wird die Energie in Form von Lichtquanten geliefert. Da bei den experimentellen Untersuchungen im vorangehenden Abschnitt keine Hinweise auf die Dissoziation von Tricyclohexylphosphan gefunden wurden, muss man die Öffnung des Chelatrings in Betracht ziehen. Eine Chelatringöffnung postuliert auch Eisenberg als ersten Schritt bei der photochemischen C-H-Aktivierung von Benzol durch $(\kappa^2\text{-dppe})IrH(CO)_2$.[10]

Auch bei anderen Übergangsmetall-Komplexen mit dem dtbpm-Liganden (**1**) gibt es Hinweise darauf, dass eine Öffnung des Chelatrings möglich ist. Im Rahmen quantenchemischer Modellstudien zu C-H-, C-C- und C-Si-Bindungsaktivierungen mit [(dtbpm)Pt(0)] als reaktiver Zwischenstufe diskutiert M. Metz zwei Koordinationsmodi:

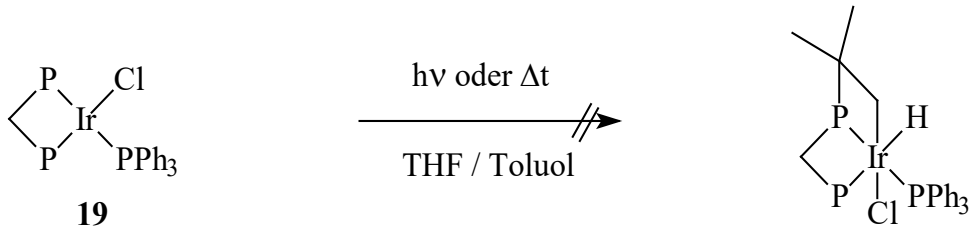


Für den dtbpm-Liganden (**1**) liegen nach DFT-Rechnungen bei Standardbedingungen die ringgeschlossene und die offene Struktur bei ähnlicher Energie, wobei in der offenen Struktur [(κ^1-dtbpm)Pt(0)] eine agostische Wechselwirkung einer *t*-Butylgruppe des freien Phosphors zum Platin auftritt.[224] Auch O. Steck interpretiert die gescheiterte C-C-Aktivierung bei der Bestrahlung von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(CO) (**17**) mit langwelligem UV-Licht so, dass statt der gewünschten Dissoziation des Carbonylliganden eine Iridium-Phosphor-Bindung gebrochen wird.[5]



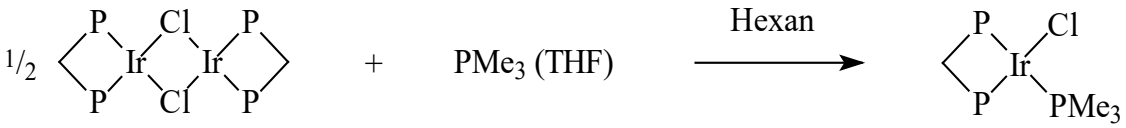
Tulip und Thorn haben 1981 über die *cyclo*-Metallierung in $Ir(CH_2EMe_3)(PMe_3)_3$ mit E = C, Si berichtet.[225] Flood konnte 1990 zeigen, dass für diese intramolekulare C-H-Aktivierung *keine* Phosphan-Dissoziation erforderlich ist. Es handelt sich dabei also um eine direkte oxidative Additon an einen 16-Valenzelektronen-Komplex.[222] **24** und **25** sind zwar als d^8-ML_4-Komplexe mit drei Phosphordonoren in gewisser Weise verwandt mit dem von Flood untersuchten System, aber der Bruch einer Ir-P-Bindung in **24** bzw. **25** würde nicht nur ein voraussichtlich zur Bindungsaktivierung fähiges d^8-ML_3-Fragment schaffen, sondern auch die optimale Orientierung einer *t*-Butylgruppe zum Metall erlauben. Von den zwei Iridium-Phosphor-Bindungen des Chelatliganden **1** sollte diejenige *trans* zu PCy_3 brechen, weil das Monophosphan einen stärkeren *trans*-Einfluss ausübt als der Chloridligand.[57] Tatsächlich findet man experimentell auch nur den Angriff auf eine der *t*-Butylgruppe am Phosphor *trans* zu PCy_3.

Eine Reorientierung der *t*-Butylgruppen am nicht koordinierten Phosphor könnte zuerst zu einer agostischen Wechselwirkung mit dem Metallzentrum führen,[130] wie sie auch von M. Metz in DFT-Modellstudien des Fragments [(κ^1-dtbpm)Pt(0)] in Betracht gezogen wird *(vide supra)*.[224] Caulton und Eisenstein haben u. a. anhand einer Röntgenstrukturanalyse des 14-Valenzelektronen-Kations $[IrH_2\{P(t\text{-}Bu)_2Ph\}_2]^+$ zeigen können, dass zumindest in ihrem Kation die *t*-Butylgruppen für eine agostische Stabilisierung besser geeignet sind als die C-H-Gruppen der Phenylringe.[212, 223] Die Wechselwirkung geht im Fall von **24** bzw. **25** aber über eine Agostik hinaus, denn das bindende σ-Molekülorbital der C-H-Bindung wird vollständig depopuliert und gleichzeitig das antibindende σ^*-Orbital populiert. Auf diese Weise können sich die neuen Ir-H- und Ir-Alkyl-Bindungen in *cis*-Stellung zueinander ausbilden.



19

Bei **19** wurden nie Hinweise auf irgendwelche Umlagerungen beobachet. Welche Rolle spielt das Monophosphan in **24** bzw. **25** bei der *cyclo*-Metallierung, wenn es nach den Beobachtungen im vorangehenden Abschnitt nicht selbst dissoziiert? Um diesbezüglich Hinweise zu sammeln, wird das Tricylohexylphosphan in **24** gegen das kleinere, bezüglich der Basizität aber vergleichbare Trimethylphosphan ausgetauscht.[4] Der entsprechende Komplex **28** ist erstmals von A. Maier aus dem Chlorodimer **2** synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert worden.[199]



2 **28**

Unter verschiedenen Bedingungen werden Lösungen von **28** mit sichtbarem Licht bestrahlt. Setzt man eine Lösung von **28** in [D_8]Toluol dem Sonnenlicht aus, dann beginnt sich die orange Lösung innerhalb von drei Wochen langsam zu entfärben. **28** lässt sich in den NMR-Spektren nicht mehr nachweisen, stattdessen tauchen Signale mit ähnlichen chemischen Verschiebungen und Kopplungen wie bei den Hydridokomplexen **26** und **27** auf.

[4] $pK_a(Me_3PH^+) = 8.7$, Kegelwinkel nach Tolman 118°, $pK_a(Cy_3PH^+) = 9.7$, Kegelwinkel nach Tolman 170°.[198]

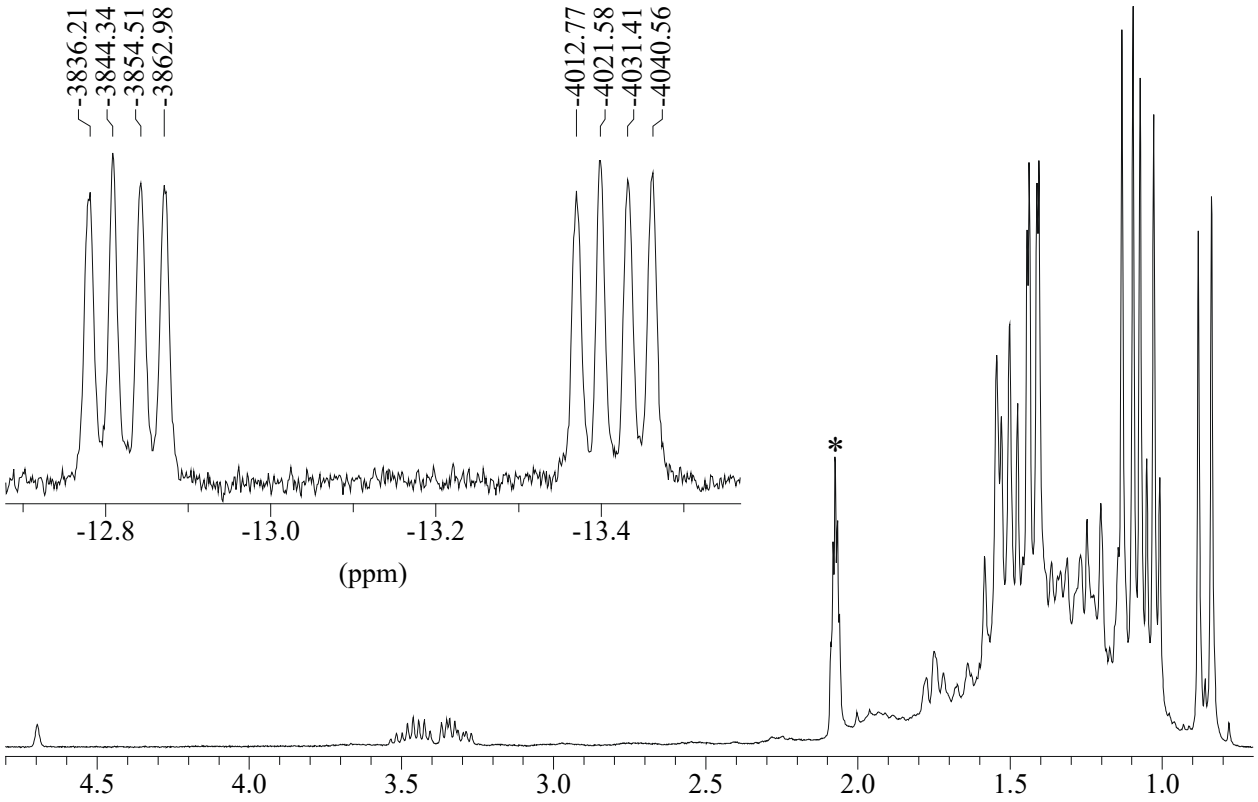


Abb. 67 ^{1}H-NMR-Spektrum von **28** in [D_8]Toluol nach drei Wochen im Sonnenlicht (300 MHz). Das Lösungsmittelsignal ist mit einem Stern gekennzeichnet. Abb. 83 im Anhang zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von reinem **28** ohne Bestrahlung.

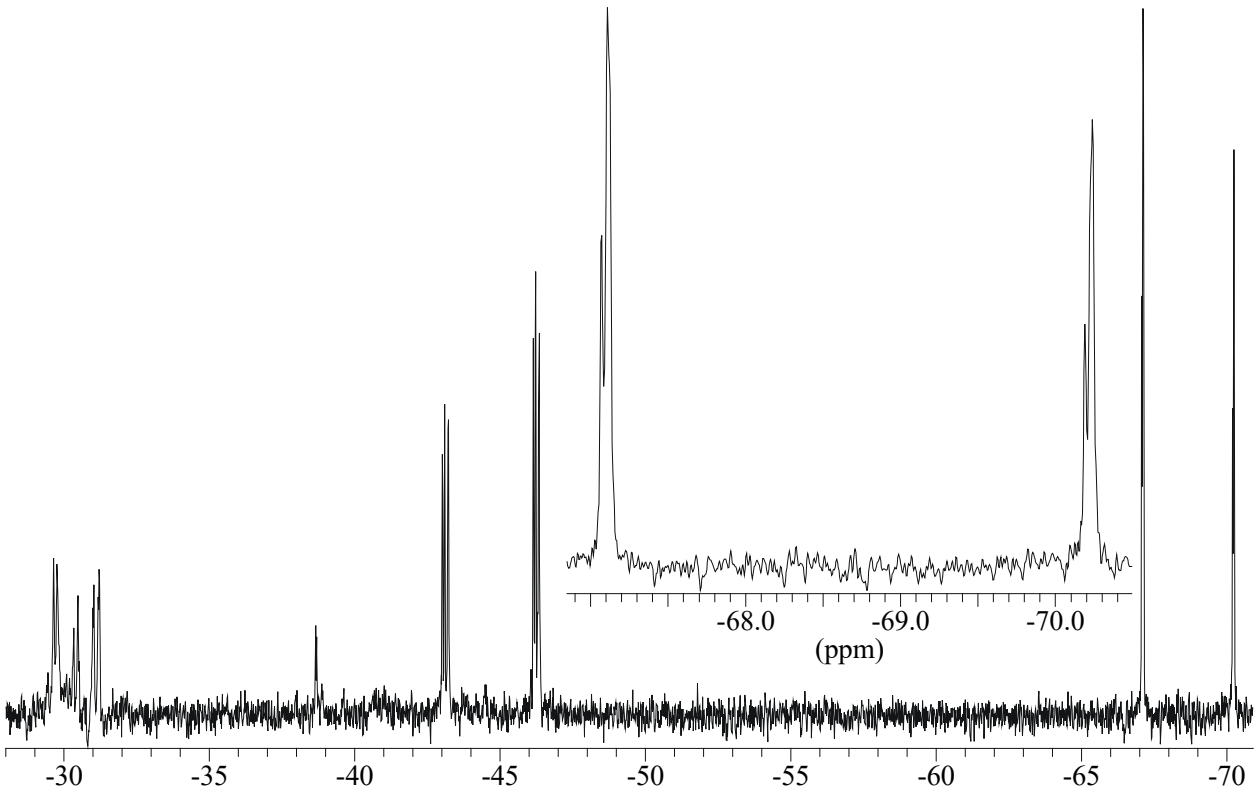
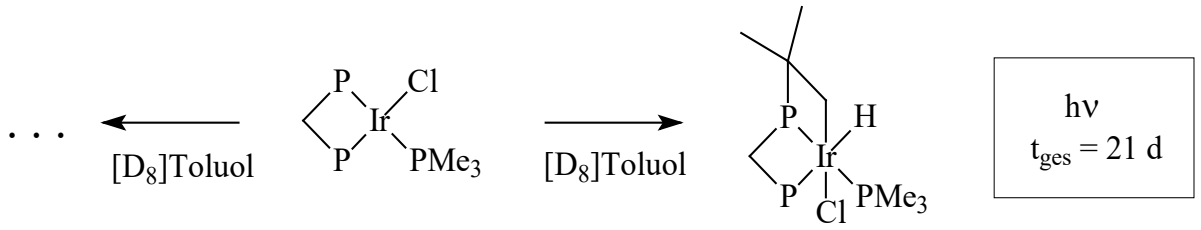


Abb. 68 ^{31}P-NMR-Spektrum von **28** in [D_8]Toluol nach drei Wochen im Sonnenlicht (121.5 MHz). Das Signal bei höchstem Feld ist vergrößert. Abb. 84 im Anhang zeigt das ^{31}P-NMR-Spektrum von reinem **28** ohne Bestrahlung.

Man kann die NMR-Spektren so interpretieren, dass bei **28** u. a. ebenfalls eine *cyclo*-Metallierung stattgefunden hat. Dem Hauptprodukt dieses Prozesses könnte in Analogie zu **26** und **27** die Struktur **29** zugeordnet werden. Da bisher nur orientierende Vorversuche unternommen wurden, können die vorliegenden Spektren jedoch nicht Grundlage zuverlässiger Strukturzuweisungen sein.

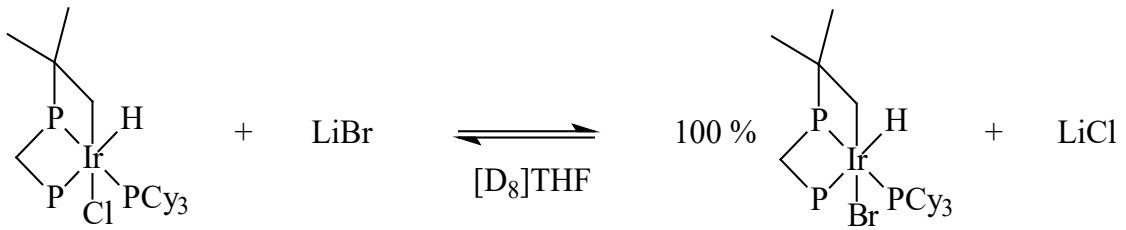


28 **29**

Aus den Experimenten der letzten Abschnitte ergibt sich zusammenfassend folgendes Bild: Tricyclohexylphosphan sorgt durch seine hohe Basizität für eine Schwächung der *trans*-ständigen Ir-P-Bindung. Durch seinen großen Raumbedarf ist es darüber hinaus noch in der Lage, die Rückseite des Komplexes während der Reaktion abzuschirmen, verhindert so intermolekulare Nebenreaktionen und ist demnach verantwortlich für die extreme Selektivität der *cyclo*-Metallierungen bei **24** und **25**.

Das etwas weniger basische Trimethylphosphan vermag immer noch genug Elektronendichte in Metallorbitale zu transferieren, die *cyclo*-Metallierung erfolgt aber deutlich langsamer. Wegen der schlechteren sterischen Abschirmung ist der Verlauf bei **28** auch nicht frei von Nebenreaktionen.

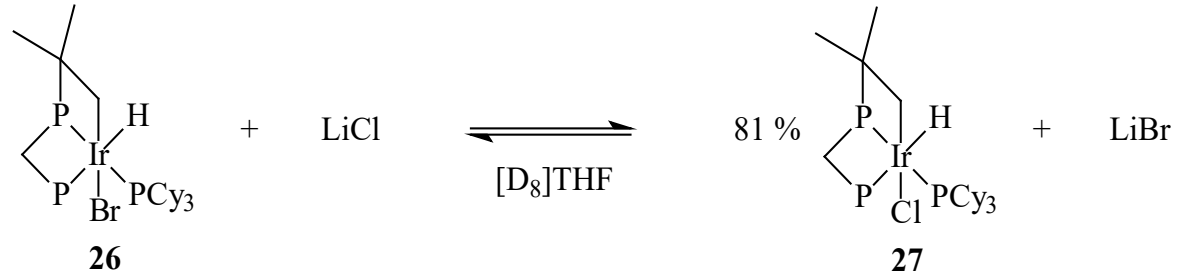
Mit Triphenylphosphan findet keine Reaktion statt. Die Elektronendichte am Metall reicht nicht mehr aus, um mit sichtbarem Licht eine Öffnung des Chelatrings in **19** zu bewirken, denn PPh_3 ist durch den -I-Effekt der Phenylringe besser zur Rückbindung befähigt als Trialkylphosphane.



27 **26**

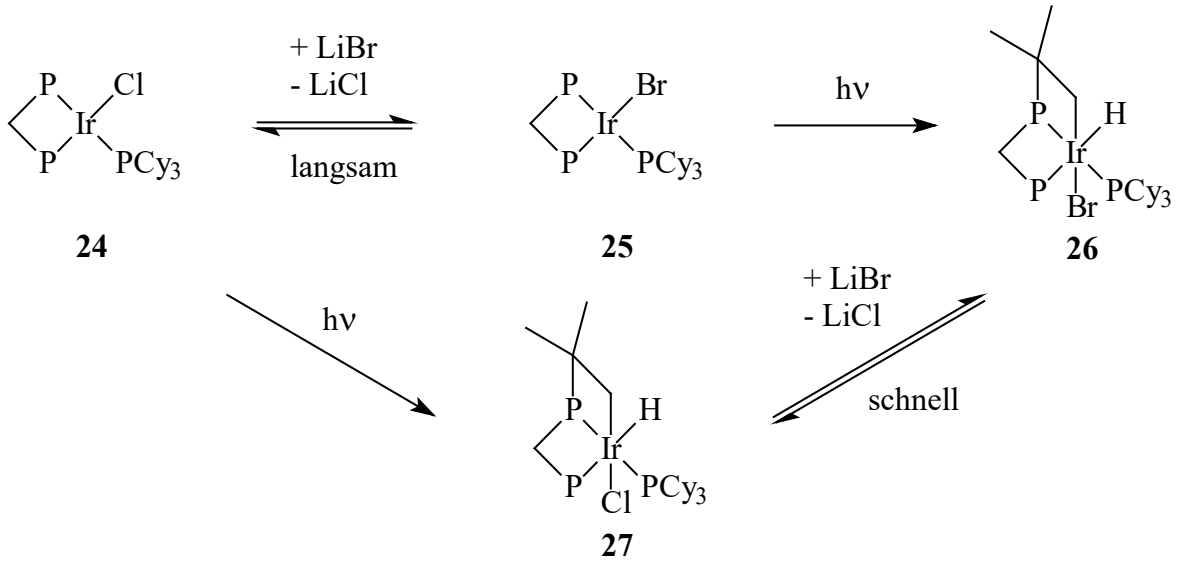
Versetzt man eine Lösung von **27** in $[D_8]$THF mit einem Überschuss von Lithiumbromid, findet in höchstens 15 Minuten unter Halogenaustausch eine vollständige Umwandlung in **26** statt. Auch der umgekehrte Vorgang ist möglich, verläuft aber nicht quantitativ: Versetzt man eine Lösung von **26** in $[D_8]$THF mit einem großen Überschuss von Lithiumchlorid, dann stellt sich in höchstens 15 Minuten ein Gleichgewichtsgemisch beider Komplexe ein. Unter den gewählten

Reaktionsbedingungen bleiben mit einem 53fachen Chloridüberschuss etwa 19 % **26** zurück und man detektiert eine Umsetzung zu etwa 81 % **27**.



26 **27**

Die beiden Versuche zeigen, dass der Halogenaustausch an den sechsfach koordinierten Iridium(III)-Komplexen **26** und **27** schnell und reversibel verläuft. Anders verhalten sich die vierfach koordinierten Iridium(I)-Komplexe **24** und **25**: Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe *(vide supra)* zeigen, dass sich mit einem Überschuss von Lithiumbromid aus **24** im Dunkeln innerhalb von dreizehn Tagen nur langsam 63 % des Bromokomplexes **25** bilden. Der Halogenaustausch an den planar-quadratischen Spezies verläuft also vergleichsweise langsam.



24 **25** **26**

27

Das hat Konsequenzen für den eingangs vorgeschlagenen Mechanismus für die Bildung des Bromokomplexes **26** (Abschnitt 3.4.2.1). **26** bildet sich demnach nicht nur über das vierfach koordinierte Zwischenprodukt **25**, sondern je nach Lichtintensität sogar vorwiegend durch schnellen Halogenaustausch aus dem *cyclo*-metallierten Chlorokomplex **27**.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Sämtliche präparative Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit Hilfe der Schlenk-Technik an einer Vacuum-Line durchgeführt.[226, 227] Die verwendeten Glasgeräte wurden vor der Benutzung mit einem Heißluftgebläse im Vakuum ausgeheizt. Die Handhabung der Feststoffe erfolgte in einer Glove-Box der Fa. M. Braun. Als Inertgas diente Argon 4.8 (> 99.998 %), welches durch einen CuO-Katalysator der Fa. BASF und Molekularsieb 4 Å nachgereinigt wurde.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, mit Argon gesättigt und vor dem Einsatz frisch destilliert.[52, 228] Sie wurden mit Hilfe der Septum-Kanülen-Technik transferiert oder im Vakuum einkondensiert.

Kohlenmonoxid 2.0 (> 99.0 %) stammte von der Fa. Messer Griesheim und wurde über Molekularsieb 4 Å nachgereinigt.[228]

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Umsetzungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Kristallisation der Verbindungen erfolgte, wenn nicht anders angegeben, durch Lösen der Substanzen bei Raumtemperatur und anschließendes schrittweises Abkühlen auf 4, -10, -20, -40 und -80 °C.[245] In der Regel wurde die Mutterlauge nach Entfernen der Kristalle im Vakuum eingeengt, um durch erneute Kristallisation noch ein bis zwei Nachfällungen zu erhalten. Die Metallkomplexe wurden, wenn nicht anders angegeben, über Nacht im Hochvakuum (10^{-6}–10^{-3} mbar) einer Öldiffusionspumpe getrocknet. Löslichkeitsangaben beziehen sich auf Raumtemperatur.

4.2 Methoden der Charakterisierung

4.2.1 Elementaranalysen

Alle Feststoffe wurden in der Glove-Box eingewogen und luftdicht verpackt. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt. Iridiumwerte konnten mangels Routinemethode nicht bestimmt werden. Die Angaben verstehen sich in Massenprozent. Chargen wurden als analysenrein betrachtet, wenn die Abweichung des gefundenen vom theoretischen Wert bei weniger als 0.3 %-Punkten lag.

4.2.2 Schmelzpunkte

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden, wenn nicht anders angegeben, in einer mit Fett provisorisch abgedichteten Glaskapillare unter Verwendung einer Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli gemessen. Sie sind nicht korrigiert.

4.2.3 Infrarotspektren

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Equinox 55 der Fa. Bruker Analytik aufgenommen. Zur Herstellung der KBr-Presslinge wurde die jeweilige Substanz in der Glove-Box mit Kaliumbromid verrieben und in das Presswerkzeug gefüllt. Flüssige Proben wurden in der Glove-Box zwischen NaCl-Fenster pipettiert. Die Ausschleusung der vorbereiteten Proben erfolgte im abgedichteten Zustand.

4.2.4 UV/Vis-Spektren

UV/Vis-Spektren wurden an einem UV/Vis-Spektralphotometer HP8453 der Fa. Hewlett-Packard mit Diodenarraytechnik, Wellenlängenbereich 190–1100 nm, in 1 cm Quarzglasküvetten gemessen. Der molare Extinktionskoeffizient ε ist in $dm^3\,mol^{-1}\,cm^{-1} = 1000\,cm^2\,mol^{-1}$ angegeben.

4.2.5 Massenspektren

Die Proben wurden in der Glove-Box selbst abgefüllt und bis zur Messung unter Schutzgas gehalten. EI-Massenspektren wurden an einem ZAB-2F-Sektorfeldgerät der Fa. VG-Micromass aufgenommen (70 eV), CI- (150 eV, Isobutan) und LT-FAB-Spektren an der MStation JMS-700 der Fa. Jeol. In den Auswertungen beziehen sich Zuordnungen jeweils auf das Isotop ^{193}Ir.

4.2.6 Kernresonanzspektren

Kernresonanzspektren der frisch vorbereiteten Proben wurden an FT-NMR-Spektrometern AC200 (Aspekt 2000-Computer) bzw. DRX300 und DRX500 (Silicon Graphics-Workstations) der Fa. Bruker selbst gemessen und zwar bei 25 °C, wenn nicht anders angegeben. Zur Temperaturkontrolle standen Eurotherm Temperatur-Kontroll-Einheiten zur Verfügung, deren Anzeigen bei tiefen Temperaturen mit Hilfe kalibrierter Methanol-Standards abgeglichen wurden. ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren sind Breitband-^{1}H-entkoppelt gemessen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben, wobei tieffeldverschobene Signale positive Vorzeichen haben.[53, 191, 85]

^{1}H-NMR: Messfrequenz 200, 300 bzw. 500 MHz, interner Standard durch die Lösungsmittel [D_6]Benzol 7.16, $CDCl_3$ 7.24, CD_2Cl_2 5.32, [D_8]THF 3.58 bzw. [D_8]Toluol 7.00 (mittleres Aromatensignal) relativ zu Tetramethylsilan. Die Verschiebungswerte stehen für den nicht deuterierten Anteil der Solventien.

^{13}C{^{1}H}-NMR: Messfrequenz 75.5 bzw. 125.8 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel [D_6]Benzol 128.0, $CDCl_3$ 77.0, CD_2Cl_2 53.5, [D_8]THF 67.7 bzw. [D_8]Toluol 128.0 (m-C) relativ zu Tetramethylsilan. Die Wartezeit zwischen zwei Pulsen betrug D1 = 2 s. Wo vermerkt, wurden zur Absicherung von Zuordnungen zusätzlich DEPT 135-Experimente durchgeführt.[53, 85]

^{31}P{^{1}H}-NMR: Messfrequenz 81.0, 121.5 bzw. 202.5 MHz, Standard extern durch 85%ige Phosphorsäure in D_2O.[53, 85] Die Wartezeit zwischen zwei Pulsen betrug D1 = 2 s. Durch Vergleich mit zugehörigen ^{1}H-NMR-Spektren konnte gezeigt werden, dass dann die Integration der Signale Ergebnisse liefert, die einen mengenmäßigen Vergleich ansiochroner Phosphorzentren in Komplexen erlaubt. Die Problematik der Relaxation des ^{31}P-Kerns ist an anderer Stelle diskutiert worden.[54]

Angegeben sind nur die Beträge der Konstanten *J*, *N*. Bei Spektren höherer Ordnung beschreiben die angegebenen Signalformen das Aussehen der Signale und geben nicht unbedingt deren wahre Multiplizität wieder. Stehen die Beschreibungen der Signale in Anführungszeichen, dann entspricht die Intensitätsverteilung der Linien der Feinstruktur nicht dem üblichen Muster. Die Konstante *N* gibt dann den Abstand der äußeren Linien und nicht unbedingt die Summe der wahren Kopplungskonstanten des Spinsystems an.

4.3 Ausgangsverbindungen und Reagenzien

Folgende Metallkomplexe wurden nach Literaturvorschriften dargestellt (in alphabetischer Reihenfolge, gegebenenfalls mit ergänzenden spektroskopischen Daten):

- **(η^3-Allyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (14)**:[25] **^{1}H-NMR** (500 MHz, [D_8]Toluol): δ = 1.21 (d + S_C, $^{3}J_{PH}$ = 12.5 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.30 (d + S_C, $^{3}J_{PH}$ = 12.5 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 2.24 (dd, $^{2}J_{HH}$ = 9.9 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H, H_{anti}), 3.50 („quin“, *N* = 31.9 Hz, 1H, PCH_2P), 3.69 („quin“, *N* = 31.6 Hz, 1H, PCH_2P), 4.15–4.24 (m, 3H, H_{syn}, H_{meso}); **^{31}P{^{1}H}-NMR** (202.5 MHz, [D_8]Toluol): δ = 15.2 (s); **UV/Vis** (*n*-Hexan): λ_{max} (ε) = 487 (1492), 467 (1495), 414 (4997), 294 (8683), 204 (45785).
- **(η^3-Allyl)carbonyl[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (18)** [5]
- **(η^3-Benzyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (3)**:[5] **Zersetzungspunkt:** 155 °C (ab 107 °C Verfärbung); **^{1}H-NMR** (300 MHz, [D_8]THF): δ = 1.19 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.3 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.36 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.8 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 2.19 (d, $^{2}J_{PH}$ = 6.4 Hz, 2H, CH_2Ph), 3.69 (t, $^{2}J_{PH}$ = 7.9 Hz, 2H, PCH_2P), 5.66 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, H_{ortho}), 6.26 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, H_{para}), 7.15 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, H_{meta}); **^{31}P{^{1}H}-NMR** (121.5 MHz, [D_8]THF): δ = 13.6 (d, $^{2}J_{PP}$ = 8.2 Hz), 16.7 (d, $^{2}J_{PP}$ = 8.2 Hz); **UV/Vis** (*n*-Pentan): λ_{max} (ε) = 407 (3595), 291 (17135), 220 (32426).
- **Carbonylchloro[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (15):**[31] **^{1}H-NMR** ([D_8]-THF, [D_8]Toluol); **^{31}P{^{1}H}-NMR** ([D_8]Toluol).[37]

- **Carbonylcyclopropyl[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (17)** [5] ist schwer löslich in Pentan, schwer bis mäßig löslich in *t*-Butylmethylether und Diethylether, mäßig löslich in Benzol und Toluol, und löslich in Aceton, Dichlormethan und THF.
- **Chloro(trimethylylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) 28**:[199] **^{1}H-NMR** (500 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = 1.22 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 1.36 (dd, $^2J_{PH}$ = 7.9 Hz, $^4J_{PH}$ = 1.7 Hz, 9H, P(CH$_3$)$_3$), 1.43 (d, $^3J_{PH}$ = 12.9 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 2.92 (t, *N* = 15.7 Hz, 2H, PCH$_2$P); **^{31}P{^{1}H}-NMR** (202.5 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = -22.4 (dd, $^2J_{PP}$ = 373.7 Hz, 21.6 Hz), -11.1 (dd, $^2J_{PP}$ = 373.7 Hz, 29.3 Hz), -8.0 (dd, $^2J_{PP}$ = 29.3 Hz, 21.6 Hz).
- **Di-μ-chlorotetrakis(η²-cycloocten)diiridium(I)** [229]
- **Di-μ-chlorobis[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]diiridium(I) (2)** [30]

Folgende Reagenzien wurden nach Literaturvorschriften dargestellt (in alphabetischer Reihenfolge, gegebenenfalls mit ergänzenden spektroskopischen Daten):

- **Allylmagnesiumchlorid** in THF [233]
- **Benzylmagnesiumchlorid** [233]
- **Bis(di-*t*-butylphosphino)methan, dtbpm (1)** [230]
- **(±)-3-Bromcyclohepten**:[153] **^{1}H-NMR** (300 MHz, CDCl$_3$): δ = 1.41–1.53, 1.70–2.36 (m, 8H, H4–7), 4.93 („quin“, *N* = 12.9 Hz, 1H, H3), 5.69–5.95 (m, 2H, H1–2); **^{13}C{^{1}H}-NMR** [DEPT 135] (75 MHz, CDCl$_3$): δ = 26.4 (s [CH$_2$]), 26.7 (s [CH$_2$]), 28.3 (s, C4 [CH$_2$]), 36.3 (s, C7 [CH$_2$]), 53.8 (s, C3 [CH, CH$_3$]), 132.3 (s [CH, CH$_3$]), 135.5 (s [CH, CH$_3$]).
- **(±)-3-Bromcyclohexen**:[153, 232] **^{1}H-NMR** (300 MHz, CDCl$_3$): δ = 1.60–1.73, 1.84–2.28 (m, 6H, H4–6), 4.82 (d, $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz, 1H, H3), 5.74–5.84 (dt, $^3J_{HHcis}$ = 10.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz, 1H, H2), 5.84–5.94 (dt, $^3J_{HHcis}$ = 10.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H, H1); **^{13}C{^{1}H}-NMR** (75 MHz, CDCl$_3$): δ = 18.5 (s, C5), 24.6 (s, C4), 32.6 (s, C6), 49.0 (s, C3), 128.8 (s), 131.0 (s); **GC-MS** (EI): m/z (%) = 159.8 (2) [M$^+$: korrektes Isotopenmuster], 80.9 (100) [M$^+$ - Br, Br], 79.9 (13) [HBr], 78.8 (60) [Br], 76.8 (19) [C$_6$H$_5^+$], 64.9 (6) [C$_5$H$_5^+$], 52.9 (21) [C$_4$H$_5^+$], 51.9 (8) [C$_4$H$_4^+$].
- **2-Butenylmagnesiumchlorid (Crotylmagnesiumchlorid)** [233]
- **Cyclopropyllithium** [201]
- **Cyclohepten**:[234] **^{1}H-NMR** (300 MHz, CDCl$_3$): δ = 1.40–1.55 (m, 4H), 1.64–1.78 (m, 2H), 2.03–2.18 (m, 4H, H3, H7), 5.71–5.84 (m, 2H, H1, H2); **^{13}C{^{1}H}-NMR** [DEPT 135] (75.5 MHz, CDCl$_3$):[235] δ = 27.4 (s, C3, C7 [CH$_2$]), 28.6 (s, C4, C6 [CH$_2$]), 29.1 (s, C5 [CH$_2$]), 132.4 (s, C1, C2 [CH, CH$_3$]).
- **1,3-Cyclohexadien**,[52] Destillation über Natrium und Rektifikation über eine 60 cm Vigreux-Kolonne: **^{1}H-NMR** (300 MHz, CDCl$_3$): δ = 2.12 („t“, *N* = 3.9 Hz, 4H, H5–6), 5.76–5.89 (m,

H1–4); **^{13}C{^{1}H}-NMR** (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.1 (s, C5–6), 124.3 (s, C1, C4), 126.3 (s, C2–3); **^{1}H-NMR** (200 MHz, [D$_8$]THF): δ = 2.10–2.11 (m, 4H, H5–6), 5.69–5.87 (m, H1–4), 7.30 (s, 0.2 % Benzol); **^{13}C{^{1}H}-NMR** (50 MHz, [D$_8$]THF): δ = 23.2 (s, C5–6), 125.5 (s, C1, C4), 127.0 (s, C2–3), 129.3 (s, Benzol).

- **Lithiumfluorenid**:[236] **^{1}H-NMR;**[237] **^{13}C{^{1}H}-NMR**.[94]
- **Lithiumindenid**:[238] **^{1}H-NMR** (300 MHz, [D$_8$]THF):[239] δ = 5.90 (d, $^{3}J_{HH}$ = 3.2 Hz, 2H, H1, H3), 6.43 (dd, J_{HH} = 6.0 Hz, J_{HH} = 3.2 Hz, 2H, H5, H6), 6.52 (t, $^{3}J_{HH}$ = 3.2 Hz, 1H, H2), 7.31 (dd, J_{HH} = 6.0 Hz, J_{HH} = 3.2 Hz, 2H, H4, H7), Verhältnis C_9H_7Li : Inden = 97 : 3; **^{13}C{^{1}H}-NMR** (75.5 MHz, [D$_8$]THF): δ = 92.0 (s, C1, C3), 114.4 (s, C5, C6), 116.0 (s, C2), 120.0 (s, C4, C7), 130.2 (s, C8, C9).
- **1-Methylallylmagnesiumchlorid (α-Methylallylmagnesiumchlorid)** [233]
- **Natriumcyclopentadienid**,[227] umkristallisiert aus THF bei -40 °C: **^{1}H-NMR** (300 MHz, [D$_8$]THF): δ = 5.66 (s); **^{13}C{^{1}H}-NMR** (75.5 MHz, [D$_8$]THF): δ = 103.2 (s).
- **Norcaran (Bicyclo[4.1.0]heptan)**:[241] **^{1}H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.03 („q“, *N* = 14.9 Hz, 1H, H7), 0.49 (m, *N* = 22.1 Hz, 1H, H7), 0.82 (m, *N* = 34.9 Hz, 2H), 1.17 (m, *N* = 73.7 Hz, 4H), 1.54 (m, *N* = 38.8 Hz, 2H), 1.79 (m, *N* = 34.0 Hz, 2H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.4 (s, C7), 10.2 (s, C1, C6), 21.4 (s), 23.9 (s); **GC-MS** (EI): m/z (% = 95.9 (24) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 80.9 (100) [$C_6H_9^+$], 67.9 (66) [$C_5H_8^+$], 66.9 (97) [$C_5H_7^+$], 54.9 (64) [$C_4H_7^+$], 53.9 (88) [$C_4H_6^+$], 52.9 (32) [$C_4H_5^+$].

$IrCl_3 \cdot xH_2O$ wurde freundlicherweise von der Fa. Degussa (Frankfurt am Main) und der Fa. BASF (Ludwigshafen) zur Verfügung gestellt. Die anderen Chemikalien waren handelsüblich und wurden im Falle von Flüssigkeiten über Molekularsieb 4 Å getrocknet, im Vakuum entgast, umkondensiert und mit Argon gesättigt oder unter Argon destilliert. Vor dem Einsatz wurde die Reinheit aller Reagenzien durch GC-MS- oder NMR-Untersuchung überprüft. Der Gehalt von lithiumorganischen oder Grignard-Lösungen wurde durch doppelte Titration nach Gilman bestimmt.[108, 240]

4.4 Arbeitsvorschriften und Charakterisierung

4.4.1 Di-μ-chlorobis[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]diiridium(I) (2)

Zersetzungspunkt: 248 °C (ab 225 °C Verfärbung, Messung in abgeschmolzener Glaskapillare)
^{1}H-NMR (300 MHz, [D$_8$]THF): δ = 1.44 („t“, *N* = 12.6 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 3.20 (t, $^{2}J_{PH}$ = 8.6 Hz, 2H, PCH_2P).
^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, [D$_8$]THF): δ = -17.1 (s).

^{1}H-NMR (200 MHz, [D_8]Toluol): δ = 1.41 („t“, *J* = 12.8 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 2.87 (t, $^{2}J_{PH}$ = 8.5 Hz, 2H, PCH_2P).

^{31}P{^{1}H}-NMR (81 MHz, [D_8]Toluol): δ = -17.5 (s).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 2986 (m, CH), 2948 (s, CH), 2895 (s, CH), 2870 (s, CH), 1475 (m), 1389 (m), 1366 (m), 1175 (m), 1109 (w), 1074 (m), 1055 (w), 1021 (m), 936 (w), 811 (m), 732 (m), 700 (w), 653 (w), 607(w), 570(w), 528 (w), 500 (m), 476 (w), 456 (w).

MS (CI), **UV/Vis** (Benzol, Hexan) und **^{13}C-NMR** (68 MHz, [D_6]Benzol) bei A. Maier.[31]

4.4.2 Verhalten von Di-μ-chlorobis[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]diiridium(I) (2) in Cyclopenten

6 mg (0.006 mmol) **2** werden in ein abschmelzbares NMR-Rohr eingewogen und mit einer zugeschmolzenen Kapillare mit [D_8]THF versehen. Im Vakuum werden 0.4 ml Cyclopenten aufkondensiert und der gefrorene Ansatz unter Vakuum abgeschmolzen. Man lässt den Ansatz auf -60 °C aufwärmen und erhält eine Suspension des gelben Komplexes in der farblosen Flüssigkeit.

Tabelle 41 VT-^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, Cyclpenten): ϑ_1 = Lagertemperatur, t = Wartezeit, ϑ_2 = Messtemperatur. Die letzte Spalte gibt den integrierten Mengenanteil von **2** an.

ϑ_1 [°C]	t	ϑ_2 [°C]	Aussehen	δ	**2** [%]
-60	2 h	-60	verdünnte gelbe Suspension	-21.0 (s).	100
-40	2 h	-40	gelbe Suspension	-20.7 (s).	100
-20	2 h	-20	gelbe Suspension	-20.4 (s).	100
0	1 h	0	feine gelbe Suspension	-20.1 (s).	100
20	2 h	20	gelbe Lösung mit Flöckchen	-17.8 (s).	100
20	9 d	20	farbloser Niederschlag	-17.6 (s), -1.8 (s).	79
45	3 d	20	gelbe trübe Lösung	-17.3 (s), -1.4 (s).	71
60	2 d	20	wenig grauer Niederschlag	-17.9 (s), -2.1 (s).	49

4.4.3 Di-μ-iodobis[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]diiridium(I) (4)

In einem Schlenkrohr werden 352 mg (0.330 mmol) **2** und 463 mg (3.456 mmol, 10 eq) wasserfreies Lithiumiodid (Fa. Aldrich 99.99 %) in 25 ml Toluol suspendiert. Der Ansatz wird mit einem Kühlfinger mit Schutzgashahn verschlossen. Unter Rühren wird die orange Suspension gegen ein Überdruckventil 40 h unter Rückfluss erhitzt. Man lässt absitzen, kanüliert die orange Lösung vom Bodensatz ab und gibt erneut 202 mg (1.509 mmol, 5 eq) Lithiumiodid zur Lösung. Das Volumen wird mit Toluol auf 25 ml ergänzt und die gerührte Suspension nochmals 64 h unter Rückfluss erhitzt. Die orange Suspension wird warm durch eine Kanüle mit Filterpapier filtriert und das orange Filtrat in der Kälte zur Kristallisation gestellt. Man erhält 301 mg

(0.241 mmol, 73 % der Theorie) eines hygroskopischen orangegelben feinkristallinen Niederschlags.

Der Komplex ist mäßig löslich in Benzol und Dichlormethan, die Löslichkeit in Toluol beträgt maximal 35 mg ml^{-1}. Um Spuren von Toluol vollständig zu entfernen, kann man aus THF umkristallisieren.

Elementaranalyse:	$C_{34}H_{76}I_2Ir_2P_2$	(1247.12)			
	berechnet	C 32.75	H 6.14	I 20.35	P 9.93
	gefunden	C 32.85	H 6.36	I 20.28	P 9.89

Zersetzungspunkt: 330 °C (ab 220 °C Verfärbung, Messung in abgeschmolzener Glaskapillare)

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]Benzol): δ = 1.43 („t“, *N* = 12.8 Hz, 72H, $C(CH_3)_3$), 2.99 (t, $^3J_{PH}$ = 8.5 Hz, 4H, PCH_2P).

^{13}C{^{1}H}-NMR [DEPT 135] (125.8 Hz, [D_6]Benzol): δ = 31.4 (s, $C(\underline{C}H_3)_3$ [CH, CH_3]), 35.7 (m, $\underline{C}(CH_3)_3$ [fehlt]), 44.8 (m, $P\underline{C}H_2P$).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_6]Benzol): δ = -21.1 (s).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.42 („t“, *N* = 12.6 Hz, 72H, $C(CH_3)_3$), 3.26 (t, $^3J_{PH}$ = 8.6 Hz, 4H, PCH_2P).

^{13}C{^{1}H}-NMR ([DEPT 135], 125.8 Hz, CD_2Cl_2): δ = 31.1 (s, $C(\underline{C}H_3)_3$ [CH, CH_3]), 35.7 (m, $\underline{C}(CH_3)_3$ [fehlt]), 39.6 (m, PCH_2P).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -21.1 (s).

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]THF): δ = 1.42 („t“, *N* = 12.6 Hz, 72H, $C(CH_3)_3$), 3.31 (t, $^3J_{PH}$ = 8.7 Hz, 4H, PCH_2P).

^{13}C{^{1}H}-NMR ([DEPT 135], 125.8 Hz, [D_8]THF): δ = 31.9 (s, $C(\underline{C}H_3)_3$ [CH, CH_3]), 36.5 (t, $^1J_{PC}$ = 9.9 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$ [fehlt]), 45.8 (t, $P\underline{C}H_2P$ [CH_2]).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, [D_8]THF): δ = -21.6 (s).

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]Toluol): δ = 1.40 („t“, *N* = 12.2 Hz, 72H, $C(CH_3)_3$), 2.99 (t, $^3J_{PH}$ = 8.5 Hz, 4H, PCH_2P).

^{13}C{^{1}H}-NMR ([DEPT 135], 125.8 Hz, [D_8]Toluol): δ = 31.5 (s, $C(\underline{C}H_3)_3$ [CH, CH_3]), 45.0 (t, $^1J_{PC}$ = 16.4 Hz, $P\underline{C}H_2P$).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_8]Toluol): δ = -20.9 (s).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (s, CH), 2901 (s, CH), 2871 (s, CH), 1475 (m), 1397 (m), 1369 (m), 1262 (w), 1165 (m), 1104 (m), 1024 (m), 937 (w), 814 (m), 734 (m), 695 (w), 601(w), 497 (w), 476 (w), 452 (w).

MS (EI): m/z (%) = 1246.2 (15) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 1189.2 (4) [M^+ - C_4H_9], 1132.1 (11) [M^+ - $2C_4H_9$], 1075 (5) [M^+ - $3C_4H_9$], 960.9 (12) [M^+ - $5C_4H_9$], 904.8 (10) [M^+ - $5C_4H_9$ -

C_4H_8], 848.8 (7) [M^+ - $5C_4H_9$ - $2C_4H_8$], 623.2 (10) [$(M/2)^+$], 567.1 (5) [$(M/2)^+$ - C_4H_8], 509.1 (8) [$(M/2)^+$ - $2C_4H_9$], 455.0 (13) [$(M/2)^+$ - $3C_4H_8$], 57.1 (100) [C_4H_9], 41 (65) [$C_3H_5^+$].

4.4.4 (η^5-Cyclopentadienyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (5)

a) 28 mg (0.048 mmol) **3** werden in ein Schlenkrohr mit Teflonspindelventil eingewogen. Im Vakuum werden 5 ml frisch destilliertes Cylopentadien aufkondensiert. Unter Rühren lässt man auf -50 °C kommen und erhält zuerst eine rote Suspension. Nach 15 min erhält man eine orange Lösung, nach 30 min bei einer Temperatur von nunmehr -45 °C eine orangegelbe Lösung. Dann lässt man im Verlauf weiterer 3 h auf -15 °C kommen, entfernt überschüssiges Cyclopentadien im Vakuum und trocknet den öligen Rückstand über Nacht im Hochvakuum.

^{1}H-NMR (300 MHz, [D_8]Toluol): δ = 1.15 (d, $^3J_{PH}$ = 10.4 Hz, $C(CH_3)_3$), 1.25 (s, $C(CH_3)_3$), 1.28 (s, $C(CH_3)_3$), 1.30 (s, $C(CH_3)_3$), 1.31 (s, $C(CH_3)_3$), 1.36 (s, $C(CH_3)_3$), 2.02 (s), 2.07 (m), 2.64 (s), 2.72 (s), 3.25 (t, $^2J_{PH}$ = 9.0 Hz, 2H, PCH_2P), 3.45–3.60 (m), 4.71 (s, 2H, (Cp_2)?), 5.01 (s, 5H, C_5H_5), 5.44 (s, 2H, (Cp_2)?), 5.89 (s), 6.90 (t), 7.14 (t), 7.30 (d).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, [D_8]Toluol): δ = 2.5 (s), 31.5 (d, *N* =23.8 Hz), 45.4 (d, *N* = 25.2 Hz).

b) In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.188 mmol) **2** und 36 mg (0.413 mmol, 2.2 eq) Natriumcyclopentadienid in 20 ml THF gelöst. Der Ansatz wird mit einem Kühlfinger mit Schutzgashahn verschlossen und unter Rühren 4 h gegen ein Überdruckventil unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Die orange Lösung wird im Vakuum auf ein Drittel eingeengt und bei tiefer Temperatur zur Kristallisation gestellt. Man erhält 139 mg (0.247 mmol, 66 % der Theorie) gelbe Nadeln.

Elementaranalyse:	$C_{22}H_{43}P_2Ir$	(561.75)		
	berechnet	C 47.04	H 7.72	P 11.03
	gefunden	C 47.20	H 7.52	P 10.87

Schmelzpunkt: 210 °C (ab 205 °C Zersetzung)

^{1}H-NMR (300 MHz, [D_8]Toluol): δ = 1.22 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 12.8 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 3.24 (t, $^2J_{PH}$ = 9.0 Hz, 2H, PCH_2P), 5.01 (s, 5H, C_5H_5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, [D_8]Toluol): δ = 31.5 (t, $^2J_{PC}$ = 5.4 Hz, $C(\underline{C}H_3)$), 36.0 (t, $^1J_{PC}$ = 18.9 Hz, $\underline{C}(CH_3)$), 42.7 (t, $^1J_{PC}$ = 17.1 Hz, $P\underline{C}H_2P$), 75.5 (t, $^2J_{PC}$ = 2.8 Hz, $\underline{C}_5H_5$).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, [D_8]Toluol): δ = -0.9 (s).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 3095 (m, CH), 3009 (m, CH), 2989 (m, CH), 2945 (s, CH), 2891 (s, CH), 2863 (s, CH), 1479 (m), 1458 (m), 1449 (m), 1386 (m), 1364 (m), 1356 (m), 1175 (m), 1091

(m), 1020 (m), 998 (w), 934 (m), 809 (m), 774 (s), 744 (m), 706 (s), 663 (m), 607 (m), 565 (m), 499 (m).

MS (EI): m/z (%) = 562.2 (15) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 505.2 (93) [$M^+ - C_4H_9$], 449.1 (16) [$M^+ - C_4H_9 - C_4H_8$], 393.0 (41) [$M^+ - C_4H_9 - 2C_4H_8$], 333.0 (100) [$M^+ - 4C_4H_9 - H$], 57.1 (74) [$C_4H_9^+$], 56.1 (17) [$C_4H_8^+$], 45.0 (19) [CH_2P^+], 43.0 (18) [$C_3H_7^+$], 42 (13) [$C_3H_6^+$], 41.0 (70) [$C_3H_5^+$], 39.0 (20) [$C_3H_3^+$], 29.0 (42) [$C_2H_5^+$].

4.4.5 (η^5-Indenyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (6)

a) 15 mg (0.026 mmol) **3** und 0.1 ml (0.85 mmol, 34 eq) zweifach destilliertes Inden werden in 4 ml Pentan gelöst. Die zunächst hellrote Lösung wird spontan dunkler und hellt sich später wieder auf, wobei ein ockerfarbener Niederschlag ausfällt. Nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur wird die überstehende Lösung abkanüliert, im Vakuum eingeengt und das dunkelrote feinkristalline Produkt über Nacht im Hochvakuum getrocknet.

^{1}H-NMR wie bei (b) mit Spuren von Inden**, ^{31}P{^{1}H}-NMR** wie bei (b).

b) 125 mg (0.117 mmol) **2** und 35 mg (0.288 mmol, 2.5 eq) Lithiumindenid (97 %) werden in 20 ml Pentan suspendiert. Unter einem Kühlfinger mit Überdruckventil wird die kanariengelbe Suspension 16 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält eine orangegelbe Lösung über einem beige Bodensatz. Der Ansatz wird über Kieselgur filtriert und einmal mit Pentan nachgewaschen. Das goldgelbe Filtrat wird in der Kälte zur Kristallisation gestellt. Man erhält 114 mg (0.186 mmol, 80 % der Theorie) kanariengelbe Nadeln. Das Produkt ist löslich in Aceton und THF.

Elementaranalyse:	$C_{26}H_{45}IrP_2$	(611.81)		
	berechnet	C 51.04	H 7.41	P 10.13
	gefunden	C 51.01	H 7.44	P 10.04

Schmelzpunkt: 230 °C (ab 226 °C Zersetzung)

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]THF): δ = 1.20 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 12.8 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 3.50 (t, $^2J_{PH}$ = 8.6 Hz, 2H, PCH_2P), 5.34 (d, ^3J = 1.0 Hz, 2H, H1, H3), 5.40 (t, ^3J = 2.7 Hz, 1H, H2), 6.69 (dd, $^4J_{HH}$ = 3.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, 2H), 6.96 (dd, $^4J_{HH}$ = 3.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, 2H).

^{13}C{^{1}H}-NMR [DEPT 135] (125.8 MHz, [D_8]THF): δ = 31.8 (s, $C(\underline{C}H_3)_3$ [CH, CH_3]), 38.2 (t, $^1J_{PC}$ = 19.4 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$ [fehlt]), 44.2 (t, $^1J_{PC}$ = 9.7 Hz, $P\underline{C}H_2P$ [CH_2]), 63.0 (t, $^2J_{PC}$ = 6.5 Hz, $\underline{C}$1, $\underline{C}$3 [CH, CH_3]), 85.8 (s, $\underline{C}$2 [CH, CH_3]), 112.4 (s, $\underline{C}$8, $\underline{C}$9 [fehlt]), 118.2 (s [CH, CH_3]), 120.0 (s [CH, CH_3]).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_8]THF): δ = -2.5 (s)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 3057 (w, CH), 2987 (s, CH), 2950 (s, CH), 2897 (s, CH), 2868 (s, CH), 1630 (m), 1600 (m), 1473 (m), 1388 (m), 1365 (m), 1319 (m), 1176 (m), 1088 (m), 1022 (m), 810 (m), 791 (w), 731 (s), 700 (w), 602 (m), 497 (m).

MS (EI): m/z (%) = 612.4 (22) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 555.3 (100) [M^+ - C_4H_9], 499.3 (9) [M^+ - C_4H_9 - C_4H_8], 443.2 (34) [M^+ - C_4H_9 - $2C_4H_8$], 383.1 (95) [M^+ - $4C_4H_9$ - H], 370.0 (13), 323.0 (11), 115.1 (7) [$C_9H_7^+$], 57.1 (10) [$C_4H_9^+$], 41.0 (13) [$C_3H_5^+$].

c) In einem abschmelzbarem NMR-Rohr werden 12 mg (0.020 mmol) **3** und 46 µl (46 mg, 0.40 mmol, 20 eq) Inden in 0.4 ml [D_8]THF gelöst. Die Lösung wird im Vakuum entgast und das NMR-Rohr unter Vakuum abgeschmolzen. Nach 24 h bei Raumtemperatur wird die Probe vermessen. Dann wird das Rohr in der Glove-Box aufgebrochen, eine Spatelspitze **6** aus (b) zugegeben und die Probe erneut gemessen. ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR vor und nach Zugabe wie bei (b), ^{1}H-NMR mit Inden-Signalen.

4.4.6 Umsetzung von (η³-Benzyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (3) mit Indan

a) 18 mg (0.031 mmol) **3** und 0.1 ml (0.81 mmol, 26 eq) destilliertes Indan werden in 5 ml Pentan gelöst. Während des Rührens wird die zunächst hellrote Lösung langsam dunkler. Nach 2 d bei Raumtemperatur erhält man eine trübe rote Lösung. Man engt im Vakuum ein und trocknet den braunen Rückstand 2 d im Hochvakuum.

^{1}H-NMR (200 MHz, [D_8]THF): δ = 1.19 (d , $^3J_{PH}$ = 12.9 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 1.38–1.47 (m), 2.02 (quin, *N* = 29.6 Hz, H2, Indan), 2.87 (t, $^2J_{PH}$ = 7.4 Hz, H1, H3, Indan), 3.50 (t, $^2J_{PH}$ = 8.6 Hz, 2H, PCH_2P), 5.34 (m, 2H, H1, H3), 5.40 (m, 1H, H2), 6.69 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 3.1 Hz, 2H), 6.97 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 3.0 Hz, 2H), 7.05–7.10 (m), 7.10–7.25 (m, H4–H7, Indan).

^{31}P{^{1}H}-NMR (81 MHz, [D_8]THF): δ = -15.0 (s), -12.1 (d, $J_{PP'}$ = 21.9 Hz), -9.9 (d, $J_{PP'}$ = 21.8 Hz), -8.0 (t, *J* = 7.3 Hz), -7.0 (d, $J_{PP'}$ = 16.7 Hz), -3.3 (s), -0.6 (d, $J_{PP'}$ = 15.3 Hz), 4.5 (d, $J_{PP'}$ = 13.8 Hz), 15.2 (dd, *N* = 16.7 Hz, *N'* = 4.4 Hz), 15.4 (s).

b) In einem abschmelzbarem NMR-Rohr werden 14 mg (0.02 mmol) **3** und 50 µl (48 mg, 0.41 mmol, 20 eq) Indan in 0.4 ml [D_8]THF gelöst. Die Lösung wird im Vakuum entgast und das NMR-Rohr unter Vakuum abgeschmolzen. Es wird 24 h bei Raumtemperatur gelagert und dann NMR-Spektren vor und nach Zugabe einer Spatelspitze **6** (Abschnitt 4.4.5) gemessen.
Die Spektren vor und nach der Zugabe zeigen die gleichen Signale:

^{1}H-NMR ([D_8]THF, 300 MHz): δ = 1.08 (d, *N* = 12.4 Hz), 1.20 (d, $^3J_{PH}$ = 12.6 Hz, $C(CH_3)_3$), 1.35–1.47 (m), 2.02 (quin, *N* = 29.6 Hz, 2H, H2, Indan), 2.14 (s), 2.23 (s), 2.30 (s), 2.86 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 4H, H1, H3, Indan), 3.48 (t, $^2J_{PH}$ = 8.7 Hz, PCH_2P),6.68–6.72 (m), 6.91 (s), 6.95–6.99 (m), 7.02–7.05 (m, Indan), 7.13–7.17 (m, Indan).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, [D_8]THF): δ = -17.6 (s), -8.2 (s), -3.5 (s), 5.8 (m, *N* = 80 Hz), 12.6 (m, *N* = 42 Hz), 15.1 (s).

4.4.7 (η^5-Fluorenyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (7)

a) 15 mg (0.026 mmol) **3** werden in 4 ml Pentan gelöst und 130 mg (0.782 mmol, 31 eq) sublimiertes Fluoren hinzugegeben. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das dunkelrote Produkt 2 d im Hochvakuum getrocknet.

^{1}H-NMR (200 MHz, [D_8]THF): δ = 1.08 (d, $^3J_{PH}$ = 13.0 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 3.26 (t, $^2J_{PH}$ = 8.7 Hz, 2H, PCH_2P), 3.86 (s, H9, Fluoren), 5.74 (s, 1H, H9), 6.78–6.88 (m, 4H, H2, H3, H6, H7), 7.14–7.25 (m, *N* = 8.7 Hz, 2H, H4, H5), 7.57–7.64 (m, *N* = 9.2 Hz, 2H, H1, H8).

^{31}P{^{1}H}-NMR (81 MHz, [D_8]THF): δ = 0.0 (s, br).

b) 136 mg (0.231 mmol) **3** und 96 mg (0.578 mmol, 2 eq) sublimiertes Fluoren werden in 20 ml Pentan gelöst. Die rote Lösung wird über Nacht gerührt, wobei ein orangegelber Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird über eine G3-Fritte filtriert, wobei im Filtrat sofort wieder ein orangegelber Niederschlag ausfällt. Die vereinigten Niederschläge werden in Toluol aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Durch zweifache Kristallisation bei tiefer Temperatur erhält man orangerote Kristalle, die zur vollständigen Entfernung von Fluorenspuren je 2 d im Hochvakuum getrocknet werden.

Der Komplex ist schwer löslich in Hexan und mäßig löslich in Aceton, THF und Benzol. Die Löslichkeit in Toluol beträgt etwa 7 mg ml^{-1}.

^{1}H-NMR (200 MHz, [D_6]Benzol): δ = 1.02 (d, $^3J_{PH}$ = 13.0 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 2.90 (t, $^2J_{PH}$ = 8.6 Hz, 2H, PCH_2P), 5.72 (s, 1H, H9), 7.02–7.12 (m, 4H, H2, H3, H6, H7), 7.38 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 3.1 Hz, 2H, H4, H5), 7.69 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 3.1 Hz, 2H, H1, H8).

^{31}P{^{1}H}-NMR (81 MHz, [D_6]Benzol): δ = -2.6 (s, br).

^{1}H-NMR (300 MHz, [D_8]Toluol): δ = 0.99 (d, $^3J_{PH}$ = 13.0 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 2.90 (t, $^2J_{PH}$ = 8.6 Hz, 2H, PCH_2P), 5.64 (s, 1H, H9), 6.99 (m, verdeckt, H2, H3, H6, H7), 7.26–7.35 (m, 2H, H4, H5), 7.60 („t“, *N* = 9.1 Hz, 2H, H1, H8).

^{31}P-NMR (121.5 MHz, [D_8]Toluol): δ = -1.7 (s, br).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 3060 (m, CH), 2989 (m, CH), 2954 (m, CH), 2896 (s, CH), 2865 (m, CH), 1475 (m), 1466 (m), 1451 (m), 1390 (m), 1364 (m), 1262 (m), 1206 (w), 1193 (m), 1178 (m), 1087 (m), 1019 (m), 936 (w), 803 (m), 732 (s), 700 (w), 660 (w), 602 (m), 497 (m).

MS (EI): m/z (%) = 662.3 (22) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 605.2 (71) [$M^+ - C_4H_9$], 549.2 (30) [$M^+ - C_4H_9 - C_4H_8$], 493.1 (39) [$M^+ - C_4H_9 - 2C_4H_8$], 435.1 (24) [$M^+ - 3C_4H_9 - C_4H_8$], 433.0 (54) [$M^+ - 4C_4H_9 - H$], 421.0 (17), 381.1 (32) [$M^+ - 2C_4H_9 - C_{13}H_{10} - H$], 323.0 (26), 166.1 (68) [$C_{13}H_{10}^+$], 165.1 (100) [$C_{13}H_9^+$], 92.1 (8) [$C_7H_8^+$], 91.1 (13) [$C_7H_7^+$], 57.1 (14) [$C_4H_9^+$], 56.1 (11) [$C_4H_8^+$], 41.0 (13.2) [$C_3H_5^+$].

c) 188 mg (0.176 mmol) **2** und 87 mg (0.423 mmol, 2.4 eq) einer 84%igen Charge von Lithiumfluorenid werden in 20 ml THF gelöst. Man erhitzt 3 h unter Rückfluss und rührt die orangerote Lösung über Nacht bei Raumtemperatur. Im Vakuum entfernt man flüchtige Bestandteile, extrahiert den Rückstand mehrfach mit Toluol und filtriert über Kieselgur. Das rote Filtrat wird bei tiefer Temperatur zur Kristallisation gebracht. Nach Entfernen der Mutterlauge trocknet man 2 d im Hochvakuum und erhält 73 mg (0.111 mmol, 30 % der Theorie) orangerote Kristalle.

Der Komplex erweist sich als unlöslich in Nitromethan und Dimethylsulfoxid und als schwer löslich in Nitrobenzol und Methylcyclohexan. In $CDCl_3$ geht er in Lösung, innerhalb von Minuten ist Zersetzung nachweisbar. Die Löslichkeit in CD_2Cl_2 beträgt etwa 20 mg ml^{-1}.

Elementaranalyse:	$C_{30}H_{47}P_2Ir$	(661.87)		
	berechnet	C 54.44	H 7.16	P 9.36
	gefunden	C 54.43	H 7.20	P 9.11

Schmelzpunkt: 255 °C (ab 240 °C Zersetzung)

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.05 (d, $^3J_{PH}$ = 8.2 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 3.19 (t, $^2J_{PH}$ = 8.7 Hz, 2H, PCH_2P), 5.75 (s, 1H, H9), 6.86–6.91 (m, 4H, H2, H3, H6, H7), 7.38 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 3.1 Hz, 2H, H4, H5), 7.69 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 3.1 Hz, 2H, H1, H8).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 30.5 (d, $^3J_{PC}$ = 5.1 Hz, $C(CH_3)_3$), 37.9 (dd, $^1J_{PC}$ = 15.3 Hz, $^3J_{PC}$ = 4.2 Hz, $C(CH_3)_3$), 43.2 (t, $^1J_{PC}$ = 16.6 Hz, PCH_2P), 51.5 (t, $^2J_{PC}$ = 7.9 Hz, C10, C13), 97.7 (t, $^2J_{PC}$ = 3.2 Hz, C9), 109.9 (s, C11, C12), 117.7 (s), 118.3 (s), 120.2 (s), 121.0 (s).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -2.6 (d, br, $N \approx 1327$ Hz).

4.4.8 Umsetzung von (η^3-Benzyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (3) mit Cyclopenten

a) 15 mg (0.026 mmol) **3** werden in 4 ml Pentan gelöst. Dann gibt man 0.1 ml (77 mg, 1.14 mmol, 44 eq) Cyclopenten (> 99 %) hinzu und kann eine Farbaufhellung von dunkel- nach hellrot beobachten. Nach Rühren über Nacht wird die orangerote Lösung im Vakuum eingeengt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

^{1}H-NMR (200 MHz, [D$_8$]THF): δ = 1.27 (dd, *J* = 12.7 Hz, *J´* = 10.3 Hz, C(CH$_3$)$_3$ + CH$_2$), 3.47 (t, $^2J_{PH}$ = 9.0 Hz, PCH$_2$P), 3.55 (t, $^2J_{PH}$ = 9.0 Hz, 2H, PCH$_2$P), 4.73 (s), 4.89 (s), 5.17 (s).
^{31}P-NMR (81 MHz, [D$_8$]THF): δ = -3.7 (s), -1.5 (s, **5**).

b) 186 mg (0.316 mmol) **3** werden in 25 ml Pentan gelöst. Man gibt 0.6 ml (464 mg, 6.8 mmol, 22 eq) Cyclopenten hinzu und lässt 3 h bei Raumtemperatur rühren. Die hellrote, leicht trübe Lösung wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Der orange Rückstand wird in 20 ml Pentan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das rote Filtrat wird in der Kälte zur Kristallisation gebracht, wobei man orangerote kissenförmige Kristalle erhält.

Schmelzpunkt:[5] 195 °C (ab 105 °C Zersetzung)
IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 3031 (w, CH), 3015 (w, CH), 2986 (m, CH), 2946 (s, CH), 2895 (s, CH), 2863 (s, CH), 1474 (m), 1459 (m), 1388 (m), 1365 (m), 1175 (m), 1094 (m), 1015 (m), 936 (w), 808 (m), 589 (m), 565 (w).
MS (EI, hochauflösend):[243] m/z (%) = 630.3168 (2) [M$^+$ - 2.0084], 573.2386 (25) [M$^+$ - 2H - C$_4$H$_9$], 562.2445 (19) [M$^+$ - 2H - C$_5$H$_8$ = C$_{22}$H$_{43}$P$_2$Ir], 505.1781 (100) [M$^+$ - 2H - C$_4$H$_9$ - C$_5$H$_8$], 449.1146 (12) [M$^+$ - 2H - C$_4$H$_9$ - C$_5$H$_8$ - C$_4$H$_8$], 393.0511 (29) [M$^+$ - 2H - C$_4$H$_9$ - C$_5$H$_8$ - 2C$_4$H$_8$], 57.0675 (24) [C$_4$H$_9^+$], 56.0602 (18) [C$_4$H$_8^+$], 42.0469 (26) [C$_3$H$_6^+$], 41.0405 (35) [C$_3$H$_5^+$].
MS (CI): m/z (%) = 630.8 (20) [M$^+$ - 2H: korrektes Isotopenmuster], 562.7 (100) [M$^+$ - 2H - C$_5$H$_8$ = C$_{22}$H$_{43}$P$_2$Ir], 505.6 (32) [M$^+$ - 2H - C$_4$H$_9$ - C$_5$H$_8$].

c) 10 mg (0.017 mmol) **3** werden in ein abschmelzbares NMR-Rohr eingewogen und mit einer zugeschmolzenen Kapillare mit [D$_8$]THF versehen. Im Vakuum werden 0.5 ml Cyclopenten aufkondensiert und der gefrorene Ansatz unter Vakuum abgeschmolzen. Man lässt auf -60 °C aufwärmen und erhält eine rote Suspension.

Tabelle 42 VT-^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, Cyclpenten): ϑ = Messtemperatur, 1.5 h Wartezeit bei ϑ vor jeder Messung. Die letzte Spalte gibt den integrierten Mengenanteil von **3** an. Die intensivsten Signale sind unterstrichen.

ϑ [°C]	δ	**3** [%]
-60	<u>-18.6</u> (d, *J* = 33.8 Hz), <u>-17.8</u> (d, *J* = 34.2 Hz), -16.9 (d, *J* = 32.8 Hz), -13.7 (d, *J* = 33.3), 12.6 (d, $^3J_{PP'}$ = 8.3 Hz, **3**), 16.7 (d, $^3J_{PP'}$ = 8.3 Hz, **3**).	≥ 66
-40	<u>-17.7</u> (d, *J* = 33.8 Hz), <u>-16.9</u> (d, *J* = 33.8 Hz), -15.9 (d, *J* = 32.8 Hz), -12.8 (d, *J* = 32.8), 13.6 (d, $^3J_{PP'}$ = 8.3 Hz, **3**), 17.4 (d, $^3J_{PP'}$ = 8.3 Hz, **3**).	35
-20	<u>-15.7</u> (d, *J* = 32.4 Hz), -15.4 (d, *J* = 9.3 Hz), -15.2 (d, *J* = 9.3 Hz), <u>-12.8</u> (d, *J* = 32.4), 13.8 (d, $^3J_{PP'}$ = 7.9 Hz, **3**), 17.4 (d, $^3J_{PP'}$ = 7.9 Hz, **3**), 28.0 (d, *J* = 25.0 Hz, v).	5

[5] Für eine Elementaranalyse konnten nicht ausreichend viele reine Kristalle isoliert werden.

0	-17.0 (d, J = 32.4 Hz), -16.5 (d, J = 7.9 Hz), -16.4 (d, J = 7.9 Hz), -14.2 (d, J = 31.9 Hz), -1.9 (s, **5**), 27.0 (d, J = 24.0 Hz, v).	0
25	-16.2 (d, J = 31.4 Hz), -13.5 (d, J = 31.0 Hz), -1.3 (s, **5**), 28.0 (d, J = 27.3 Hz, v).	0

4.4.9 2-Cyclohexenylmagnesiumbromid

8.0 g (0.329 mol, 7.7 eq) Magnesium werden 3 d unter Argon mechanisch aktiviert.[233] Aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich wird so viel Diethylether zugegeben, dass das Magnesium bedeckt ist. Im Tropftrichter werden in 90 ml Diethylether 5.0 ml (6.93 g, 0.043 mol) (±)-3-Bromcyclohexen gelöst. Bei Raumtemperatur werden bis zum Anspringen der Reaktion 30 Tropfen der etherischen Lösung zugegeben. Die restliche Lösung wird innerhalb von 2.5 h unter Eiskühlung eingetropft und der Ansatz noch 1 h unter Eiskühlung gerührt. Die schwarze Suspension wird über Kieselgur filtriert und das hellgelbe Filtrat auf die Hälfte eingeengt. Man erhält 76 ml (0.011 mol, 25 % der Theorie) einer 0.14 M Lösung, die bei 4 °C nur begrenzt haltbar ist.

4.4.10 (η^4-1,3-Cyclohexadien)hydridobis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (9)

a) 6 mg (0.010 mmol) **3** werden in ein abschmelzbares NMR-Rohr eingewogen und mit einer zugeschmolzenen Kapillare mit [D_8]THF versehen. Im Vakuum werden 0.5 ml Cyclohexen aufkondensiert und der gefrorene Ansatz unter Vakuum abgeschmolzen. Man lässt bei -40 °C auftauen und erhält eine Suspension des roten Komplexes in der farblosen Flüssigkeit.

Tabelle 43 VT-NMR (Cyclohexen): ϑ = Messtemperatur, t = Wartezeit bei ϑ. Die letzte Spalte gibt den Mengenanteil von **3** nach $^{31}P\{^1H\}$-NMR an. Intensive Signale sind unterstrichen.

ϑ [°C]	t [h]	**^{1}H-NMR** (500 MHz)	**$^{31}P\{^1H\}$-NMR** (202.5 MHz)	**3** [%]
-40	24	–	13.6 (d, $^2J_{PP}$ = 7.4 Hz, **3**), 17.4 (d, $^2J_{PP}$ = 7.4 Hz, **3**).	100
-20	2	–	12.3 (d, $^2J_{PP}$ = 7.5 Hz, **3**), 15.9 (d, $^2J_{PP}$ = 7.5 Hz, **3**).	100
0	1.5	–	-14.0 (s), -13.5 (s), -12.7 (s), -4.8 (s), 12.9 (d, $^2J_{PP}$ = 7.4 Hz, **3**), 16.3 (d, $^2J_{PP}$ = 7.4 Hz, **3**).	93
10	1.5	–	-13.8 (s), -13.4 (s), -12.6 (s), -9.6 (s), -4.6 (s), 13.2 (d, $^2J_{PP}$ = 7.3 Hz, **3**), 16.4 (d, $^2J_{PP}$ = 7.3 Hz, **3**).	77
25	1	-10.2 (s, br), 7.1–7.3 (m, Toluol).	-14.0 (s), -13.5 (s), -12.3 (s), -9.2 (s, br), -4.3 (s), 13.7 (d, $^2J_{PP}$ = 7.3 Hz, **3**), 16.7 (d, $^2J_{PP}$ = 7.3 Hz, **3**).	25
25	6	-10.8 (s, br), 7.1–7.3 (m, Toluol).	-14.1 (s), -13.8 (s), -12.9 (s), -9.8 (s, br), -4.9 (s).	0

Nach der letzten Messung wird das NMR-Rohr aufgebrochen und eine Spatelspitze **9** aus (b) zugegeben. Mit identischen Parametern wird erneut gemessen. Nur δ = -9.8 wächst an, alle anderen Signale bleiben in chemischer Verschiebung und Intensität unverändert.

b) 157 mg (0.148 mmol) **2** werden in 35 ml Pentan suspendiert. Dazu werden unter Eiskühlung 0.7 ml (0.339 mmol, 2.3 eq) einer 0.48 M etherischen Lösung von (±)-2-Cyclohexenylmagnesiumbromid gegeben. Man lässt 30 min unter Eiskühlung und weitere 30 min bei Raumtemperatur rühren. Die beige Suspension wird über Kieselgur filtriert und das Filtrat so weit eingeengt, bis farblose Flocken ausfallen. Nach Kristallisation in der Kälte erhält man 145 mg (0.251 mmol, 85 % der Theorie farblose Nadeln.

Der Komplex kann mit 74%iger Ausbeute aus Toluol umkristallisiert werden. In Pentan oder Hexan lösen sich etwa 8 mg ml^{-1}, in Toluol 100 mg ml. Die Löslichkeit in Aceton und THF ist gut.

Elementaranalyse:	$C_{23}H_{47}P_2Ir$	(577.79)		
	berechnet	C 47.81	H 8.20	P 10.72
	gefunden	C 48.04	H 8.17	P 10.52

Schmelzpunkt: 176 °C (ab 150 °C Rotfärbung)

Tabelle 44 VT-NMR ([D_8]THF): ϑ = Messtemperatur.

ϑ [°C]	**^{1}H** (500 MHz)	**^{31}P{^{1}H}**
25	-10.86 (s, br, 1H, IrH), 1.23 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.28–1.35 (m, 2H, H5–6), 1.44 (d, $^3J_{PH}$ = 12.6 Hz, 20H, $C(CH_3)_3$ + H5–6), 2.59 (s, br, 2H, H1, H4), 3.56–3.65 (m, 1H, PCH_2P), 3.74 („quin“, *N* = 30.9 Hz, 1H, PCH_2P), 5.08 (s, 2H, H2–3).	-9.3 (s)
15	-10.85 („s“, br, 1H, IrH), 1.23 (d, $^3J_{PH}$ = 12.0 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.28–1.35 (m, 2H, H5–6), 1.44 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 20H, $C(CH_3)_3$ + H5–6), 2.58 (s, br, 2H, H1, H4), 3.59–3.65 (m, 1H, PCH_2P), 3.74 („quin“, *N* = 29.2 Hz, 1H, PCH_2P), 5.08 (s, 2H, H2–3).	-11.3 (s)
10	-10.86 („t“, $^2J_{PH}$ ≈ 12.8 Hz, 1H, IrH), 1.23 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.28–1.35 (m, 2H, H5–6), 1.44 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$ + H5–6), 2.59 (s, br, 2H, H1, H4), 3.55–3.63 (m, 1H, PCH_2P), 3.75 („quin“, *N* = 30.9 Hz, 1H, PCH_2P), 5.08 (s, 2H, H2–3).	-11.5 (s)
0	-10.87 (t, $^2J_{PH}$ = 13.1 Hz, 1H, IrH), 1.22 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.28–1.35 (m, 2H, H5–6), 1.43 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 20H, $C(CH_3)_3$ + H5–6), 2.54 (s, br, 2H, H1, H4), 3.53–3.62 (m, 1H, PCH_2P), 3.78 („quin“, *N* = 31.5 Hz, 1H, PCH_2P), 5.08 (s, 2H, H2–3).	-9.8 (s)
-20	-10.88 (t, $^2J_{PH}$ = 13.2 Hz, 1H, IrH), 1.22 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.25–1.35 (m, 2H, H5–6), 1.45 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 20H, $C(CH_3)_3$ + H5–6), 2.56 (s, br, 2H, H1, H4), 3.57 („quin“, *N* = 31.2 Hz, 1H, PCH_2P), 3.78 („quin“, *N* = 31.5 Hz, 1H, PCH_2P), 5.08 (s, 2H, H2–3).	–
-40	-10.91 (t, $^2J_{PH}$ = 13.1 Hz, 1H, IrH), 1.21 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.25–1.35 (m, 2H, H5–6), 1.43 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 20H, $C(CH_3)_3$ + H5–6), 2.52 (s, br, 2H, H1, H4), 3.57 („quin“, *N* = 31.5 Hz, 1H, PCH_2P), 3.81 („quin“, *N* ≈ 30.0 Hz, 1H, PCH_2P), 5.07 („d“, *N* ≈ 5.4 Hz, 2H, H2–3).	–

-60	-10.92 (t, $^2J_{PH}$ = 13.1 Hz, 1H, IrH), 1.21 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), -10.7 (s) 1.24–1.34 (m, 2H, H5–6), 1.43 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, 20H, $C(CH_3)_3$ + H5–6), 2.50 (s, br, 2H, H1, H4), 3.57 („quin“, *N* = 30.9 Hz, 1H, PCH_2P), 3.86 („quin“, *N* = 31.2 Hz, 1H, PCH_2P), 5.07 („d“, *N* ≈ 3.8 Hz, 2H, H2–3).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (125.8 MHz, [D_8]THF): δ = 28.7 (s, C5-6), 31.6 (d, $^2J_{PC}$ = 3.8 Hz, $C(CH_3)$), 32.0 (d, $^2J_{PC}$ = 6.4 Hz, $C(CH_3)$), 36.9–37.4 (m, *N* = 18.7 Hz, $C(CH_3)$), 37.0 (s, C1, C4), 37.1 (t?, *N* = 18.7 Hz, PCH_2P), 79.1 (s, C2–3).

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]Benzol): δ = -10.53 (s, br, 1H, IrH), 1.06 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 11.5 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.38 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 11.5 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.82–1.92 (m, br, 2H, H5–6) 1.98 (s, 2H, H5–6), 2.97 (s, 2H, H1, H4), 3.23 („d“, br, *N* = 26.8 Hz, 2H, PCH_2P), 5.33 (s, 2H, H2–3).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR [DEPT 135] (125.8 MHz, [D_6]Benzol): δ = 28.3 (s, C5–6 [CH_2]), 31.0 (d, $^2J_{PC}$ = 3.4 Hz, $C(CH_3)$ [CH, CH_3]), 31.3 (d, $^2J_{PC}$ = 5.9 Hz, $C(CH_3)$ [CH, CH_3]), 35.9 (s, $C(CH_3)$ [fehlt]), 36.2 (t, $^1J_{PC}$ = 9.3 Hz, $C(CH_3)$ [fehlt]), 38.4 (d, br, *N* = 44.1 Hz, C1, C4), 40.7 (s, br, PCH_2P), 78.7 (s, C2–3 [CH, CH_3]).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR ([D_6]Benzol, 202.5 MHz): δ = -9.6 (s).

^{1}H-NMR (300 MHz, [D_8]Toluol): δ = -10.64 (s, br, 1H, IrH), 1.06 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.34 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 12.5 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.72–1.91 (m, br, 4H, H5–6) 2.87 (s, br, 2H, H1, H4), 3.11–3.34 (m, 2H, PCH_2P), 5.24 („t“, *N* = 6.1 Hz, 2H, H2–3).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR [DEPT 135] (75.5 MHz, [D_8]Toluol): δ = 28.4 (d, br, $^2J_{PC}$ ≈ 3.1 Hz, C5–6 [CH_2]), 31.0 (d, $^2J_{PC}$ = 3.5 Hz, $C(CH_3)$ [CH, CH_3]), 31.4 (d, $^2J_{PC}$ = 6.1 Hz, $C(CH_3)$ [CH, CH_3]), 36.0 (t, $^1J_{PC}$ = 2.8 Hz, $C(CH_3)$ [fehlt]), 36.3 („t“, *N* = 19.2 Hz, $C(CH_3)$ [fehlt]), 38.5 (d, br, *N* = 47.2 Hz, C1, C4 [CH, CH_3]), 40.9 (t, br, $^1J_{PC}$ = 10.5 Hz, PCH_2P [CH_2]), 78.7 (s, C2–3 [CH, CH_3]).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR ([D_8]Toluol, 202.5 MHz): δ = -9.1 (s).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 3032 (w, CH), 3017 (m, CH), 2968 (s, CH), 2951 (s, CH), 2903 (s, CH), 2872 (s, CH), 2839 (m, CH), 2814 (m, CH), 2059 (m, kleine Schulter, IrH), 1473 (m), 1389 (m), 1364 (m), 1174 (m), 1082 (w), 1020 (w), 936 (w), 809 (m), 722 (m), 704 (m), 594 (w), 487 (w).

MS (EI): m/z (%) = 578.4 (21) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 519.3 (93) [M^+ - C_4H_9 - 2H], 463.3 (6) [M^+ - $2C_4H_9$ - H], 439.2 (36), 405.2 (10) [M^+ - $3C_4H_9$ - 2H], 381.2 (48), 347.1 (5) [M^+ - $4C_4H_9$ - 3H], 323.1 (47), 78.1 (28) [$C_6H_6^+$], 57.1 (77) [$C_4H_9^+$], 56.1 (33) [$C_4H_8^+$], 55.1 (16) [$C_4H_7^+$], 52.1 (7) [$C_4H_4^+$], 51.0 (10) [$C_4H_3^+$], 42.1 (16) [$C_3H_6^+$], 41.1 (100) [$C_3H_5^+$], 39.0 (47) [$C_3H_3^+$], 29.1 (34) [$C_2H_5^+$].

4.4.11 Umsetzung von (η⁴-1,3-Cyclohexadien)hydrido[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (9) mit Kohlenmonoxid

15 mg (0.026 mmol) **9** werden in einem verschraubbaren NMR-Rohr in 0.4 ml [D_8]THF gelöst. Die Lösung wird mehrfach im Vakuum entgast und der gefrorene Ansatz mit 1.1 bar (0.08 mmol, 3 eq bei einem Gasvolumen von 1.8 ml im NMR-Rohr) CO begast. Gegen ein Überdruckventil lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur kommen und erhält eine nahezu farblose Lösung. Nach 18 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz NMR-spektroskopisch untersucht: 58 % **10**,[31] 41 % unbekanntes Nebenprodukt. {**^{31}P{^{1}H}-NMR** ([D_8]THF, 202.5 MHz): δ = -18.1 (d, $^{2}J_{PP}$ = 5.0 Hz), -12.8 (d, $^{2}J_{PP}$ = 5.0 Hz)}, 1 % **1**. Nach 2 d und nach Entgasen im Vakuum nach 7 d bleibt die Produktverteilung unverändert.

4.4.12 2-Cycloheptenylmagnesiumbromid

8.0 g (0.329 mol, 13 eq) Magnesium werden unter Argon 14 d mechanisch aktiviert.[233] Aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich wird so viel Diethylether zugegeben, dass das Magnesium bedeckt ist. Im Tropftrichter werden in 35 ml Diethylether 4.6 g (0.026 mol) (±)-3-Bromcycloheptен gelöst. Bei Raumtemperatur werden bis zum Anspringen der Reaktion 30 Tropfen der etherischen Lösung zugegeben. Die restliche Lösung wird innerhalb von 45 min unter Eiskühlung zugetropft. Den Ansatz lässt man auf Raumtemperatur kommen und rührt dabei noch 1.5 h. Die dunkelgraue Suspension wird über Kieselgur filtriert und das gelbe Filtrat auf ein Drittel eingeengt. Man erhält 22 ml (2.4 mmol, 9 % der Theorie) einer 0.11 M Lösung, die bei 4 °C nur begrenzt haltbar ist.

4.4.13 (η⁴-1,3-Cycloheptadien)hydridobis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (11)

a) 10 mg (0.017 mmol) **3** werden in einem NMR-Rohr in 0.4 ml [D_8]THF gelöst. Per Mikroliterspritze werden 25 µl (30 mg, 0.315 mmol, 18 eq) Cyclohepten zudosiert. Von zwei Ansätzen wird einer bei Tageslicht, der andere von Anfang an unter strengem Lichtausschluss gelagert. Mehrfache ^{1}H/^{31}P{^{1}H}-NMR-Messungen zeigen keine Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Messung nach 25 h:

^{1}H-NMR (300 MHz, [D_8]THF): δ = -10.69 (t, $^{2}J_{PH}$ ≈ 14 Hz, 1H, IrH), 1.24 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.2 Hz, $C(CH_3)_3$), 2.95 (s, br, 2H), 5.15 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.7 Hz, 2H), Signale von Cyclohepten.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, [D_8]THF): δ = -19.1 (s, 2 %), -18.8 (s, 4 %), -17.6(s, 1 %), -16.0 (s, 74 %, **11**), -9.7 (s, 3 %), -5.7 (s, 3 %), 2.2 (s, 2 %), 14.9 (s, 3 %), 19.8 (d, *N* = 5.4 Hz, 4 %), 21.7 (s, 1 %, **1**), 30.3 (s, 3 %).

b) 255 mg (0.240 mmol) **2** werden in 50 ml Pentan suspendiert. Dazu werden 4.8 ml (0.527 mmol, 2.2 eq) einer 0.11 M etherischen Lösung von 2-Cycloheptenylmagnesiumbromid pipettiert. Nach Rühren über Nacht wird die Suspension über Kieselgur filtriert und der Rückstand mit 5 ml Pentan nachgewaschen. Das orange Filtrat wird so weit eingeengt, bis Kristallabscheidung einsetzt. Nach kalt Stellen erhält man 144 mg (0.243 mmol, 51 % der Theorie farblose Kristalle.

Der Komplex kann mit 77%iger Ausbeute aus Toluol umkristallisiert werden, die Löslichkeit beträgt etwa 23 mg ml^{-1}. Die Löslichkeit in Aceton und THF ist gut.

Elementaranalyse:	$C_{24}H_{49}P_2Ir$	(591.82)		
	berechnet	C 48.71	H 8.35	P 10.47
	gefunden	C 48.91	H 8.41	P 10.38

Schmelzpunkt: 197 °C (ab 180 °C Rotfärbung)

Tabelle 45 VT-^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]THF): ϑ = Messtemperatur.

ϑ [°C]	δ
60	-10.64 („t“, $^2J_{PH}$ ≈ 14 Hz, 1H, IrH), 0.69 („q“, *N* ≈ 33 Hz, 2H), 1.03–1.13 (m, 1H), 1.24 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 19H, $C(CH_3)_3$), 1.44 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.47–1.56 (m, 2H), 2.97 (s, br, 2H, H1, H4), 3.48–3.57 (m, 1H, PCH_2P), 3.59–3.68 (m, 1H, PCH_2P), 5.15 (s, br, 2H, H2–3).
40	-10.66 (t, $^2J_{PH}$ = 14.0 Hz, 1H, IrH), 0.69 (q, *N* = 36.0 Hz, 2H), 1.02–1.13 (m, 1H), 1.24 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 19H, $C(CH_3)_3$), 1.44 (d, $^3J_{PH}$ = 12.6 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.47–1.54 (m, 2H), 2.95 (s, br, 2H, H1, H4), 3.52 („quin“, *N* = 31.0 Hz, 1H, PCH_2P), 3.64 („quin“, *N* = 31.4 Hz, 1H, PCH_2P), 5.15 (d, $^3J_{HH}$ = 5.0 Hz, 2H, H2–3).
25	-10.69 (t, $^2J_{PH}$ = 14.2 Hz, 1H, IrH), 0.67 (q, *N* = 36.3 Hz, 2H), 1.02–1.13 (m, 1H), 1.24 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.26–1.34 (m, 1H), 1.44 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.47–1.54 (m, 2H), 2.95 (s, br, 2H, H1, H4), 3.51 („quin“, *N* = 31.0 Hz, 1H, PCH_2P), 3.65 („quin“, *N* = 31.4 Hz, 1H, PCH_2P), 5.15 (d, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 2H, H2–3).
-10	-10.74 (t, $^2J_{PH}$ = 14.0 Hz, 1H, IrH), 0.62 (q, *N* ≈ 33 Hz, 2H), 0.97–1.08 (m, 1H), 1.23 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 19H, $C(CH_3)_3$), 1.44 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.46–1.53 (m, 2H), 2.93 (s, br, 2H, H1, H4), 3.50 („quin“, *N* = 30.6 Hz, 1H, PCH_2P), 3.68 („quin“, *N* = 31.0 Hz, 1H, PCH_2P), 5.15 (s, br, 2H, H2–3).
-40	-10.74 („t“, 1H, IrH), 0.55 (s, br, 2H), 0.99 (s, br, 1H), 1.23 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 19H, $C(CH_3)_3$), 1.43 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 20H, $C(CH_3)_3$), 2.91 (s, br, 2H, H1, H4), 3.49 („quin“, *N* = 30.6 Hz, 1H, PCH_2P), 3.72 („quin“, *N* = 31.4 Hz, 1H, PCH_2P), 5.15 (d, $^3J_{HH}$ = 5.4 Hz, 2H, H2–3).
-66	-10.88 (s, br, 1H, IrH), 0.37 (s, br, 2H), 0.99 (s, br, 1H), 1.22 (d, $^3J_{PH}$ = 11.9 Hz, 19H, $C(CH_3)_3$), 1.43 (d, $^3J_{PH}$ = 11.9 Hz, 20H, $C(CH_3)_3$), 2.89 (s, br, 2H, H1, H4), 3.44–3.54 (m, 1H, PCH_2P), 3.71–3.82 (m, 1H, PCH_2P), 5.14 (s, br, 2H, H2–3).
-87	-10.98 (s, 1H, IrH), -10.10 (s, br), 0.29 (s, br, 2H), 0.87 (s, br, 1H), 1.22 (d, $^3J_{PH}$ = 11.5 Hz, 19H, $C(CH_3)_3$), 1.43 (d, $^3J_{PH}$ = 11.5 Hz, 20H, $C(CH_3)_3$), 2.88 (s, br, 2H, H1, H4), 3.51 (s, br, 1H, PCH_2P), 3.80 (s, br, 1H, PCH_2P), 5.15 (s, br, 2H, H2–3).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR [DEPT 135] (125.8 MHz, [D_8]THF): δ = 27.0 (s, [CH, CH_3]), 31.6 (s, C5, C7) [CH_2]), 32.2 („t“, *N* = 5.8 Hz, C(CH_3) [CH, CH_3]), 36.3 (t, *N* = 3.8 Hz, [CH_2]), 37.2 („t“, *N* = 18.4 Hz, C(CH_3) [fehlt]), 37.4 (s, [fehlt]), 37.8 (d, *N* = 4.0 Hz [CH_2]), 38.2 (d, *N* = 4.0 Hz [CH, CH_3]), 41.0 (t, $^1J_{PC}$ = 13.7 Hz, PCH_2P [CH_2]), 84.1 (s, C2–3 [CH, CH_3]).

Tabelle 46 VT-$^{31}P\{^1H\}$-NMR (202.5 MHz, [D_8]THF): ϑ = Messtemperatur, K = Gleichgewichtskonstante bei ϑ.

ϑ [°C]	δ	K = c(Produkt) · c(**11**)$^{-1}$	-ln K
60	-14.7 (s, **11**, 96.8 %), 15.7 (s, 3.2 %).	$3.3067 \cdot 10^{-2}$	3.40920
40	-15.2 (s, **11**, 98.0 %), 15.3 (s, 2.0 %).	$2.0085 \cdot 10^{-2}$	4.61678
25	-15.6 (s, **11**, 98.8 %), 14.9 (s, 1.2 %).	$1.2204 \cdot 10^{-2}$	4.38673
-10	-16.3 (s, **11**, 99.6 %), 14.0 (s, 0.4 %).	$4.4901 \cdot 10^{-3}$	5.40589
-40	-16.8 (s, **11**, 99.9 %), 13.2 (s, 0.1 %).	$3.3111 \cdot 10^{-4}$	8.01306
-66	-16.9 (s, **11**, 100 %), 12.7 (s, 0 %).	$3.1000 \cdot 10^{-5}$	10.38152
-87	.-21.3 (s, br, 10.0 %), -18.8 (s, **11**, 90.0 %).	$1.0000 \cdot 10^{-6}$	13.81551

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 3015 (m, CH), 2994 (m, CH), 2945 (s, CH), 2915 (s, CH), 2895 (s, CH), 2827 (m, CH), 2806 (m, CH), 2084 (w, IrH), 2046 (m, IrH), 1475 (m), 1467 (m), 1391 (m), 1364 (m), 1319 (w), 1262 (w), 1177 (m), 1086 (w), 1017 (w), 928 (w), 810 (m), 723 (m), 708 (m), 633 (m), 579 (w), 488 (w).

MS (EI): m/z (%) = 592.0 (30) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 532.9 (100) [M^+ - C_4H_9 - H], 474.9 (11) [M^+ - 2C_4H_9 - 3H], 434.9 (13), 418.8 (15) [M^+ - 3C_4H_9 - 3H], 392.9 (23), 380.9 (24) [M^+ - 2C_4H_9 - 3H - C_7H_{10}], 94.0 (5) [$C_7H_{10}^+$], 91.0 (40) [$C_7H_7^+$], 77.0 (9) [$C_6H_5^+$], 57.1 (69) [$C_4H_9^+$], 56.1 (10) [$C_4H_8^+$], 41.0 (43) [$C_3H_5^+$], 39.0 (17) [$C_3H_3^+$], 29.1 (18) [$C_2H_5^+$].

c) 82 mg **3** werden mit 2 ml Norcaran versetzt. Die rote Lösung wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der rotbraune Rückstand zweimal mit 5 ml Pentan extrahiert. Das Extrakt wird über Kieselgur filtriert, das Lösungsmittel wieder entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Rohausbeute nach **^1H**- und **$^{31}P\{^1H\}$-NMR** 67 % der Theorie.

MS (CI): m/z (%) = 592.4 (100) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 535.3 (10) [M^+ - C_4H_9].

4.4.14 Umsetzung von (η³-Benzyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (3) mit 1-Hexen

a) 6 mg (0.010 mmol) **3** werden in ein abschmelzbares NMR-Rohr eingewogen und mit einer abgeschmolzenen Kapillare mit [D_8]THF versehen. Durch eine Kondensationsbrücke werden im Vakuum 0.5 ml 1-Hexen (> 99 %) überkondensiert. Das NMR-Rohr wird unter Vakuum abgeschmolzen und über Nacht bei -80 °C gelagert.

Tabelle 47 VT-NMR (1-Hexen): ϑ = Messtemperatur, t = Wartezeit bei ϑ. Die letzte Spalte gibt den Mengenanteil des Primärprodukts **P** nach $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR an.

ϑ [°C]	t [h]	**^{1}H-NMR** (300 MHz, Hochfeld)	**$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR** (121.5 MHz)	**P** [%]
-60	1	–	–	0
-40	1	–	-25.5 (d, $J \approx 3$ Hz, **P**), -11.9 (d, $J \approx 4$ Hz, **P**).	100
-20	2	-10.24 (t, $^{2}J_{PH} = 12.8$ Hz)	-24.3 (d, $J = 4.8$ Hz, **P**), -23.2 (s), -14.1 (s), -11.8 (d, $J = 4.8$ Hz, **P**).	54
0	1	-10.23 (t, $^{2}J_{PH} = 12.8$ Hz)	-21.3 (d, $J = 5.4$ Hz, **P**), -20.6 (s), -11.9 (s), -9.7 (d, $J = 5.7$ Hz, **P**).	12
25	1, 32	-10.24 (t, $^{2}J_{PH} = 12.8$ Hz)	11.8 (s), 12.2 (d, $N = 4.5$ Hz), 12.6 (d, $N = 7$ Hz), 13.6 (s), 14.5 (d, $N = 2.9$ Hz), 15.7 (s).	0

b) 42 mg (0.071 mmol) **3** werden in ein Schlenkrohr mit Teflonspindelventil eingewogen. Im Vakuum werden 3 ml 1-Hexen aufkondensiert. Unter Rühren lässt man auf -45 °C kommen und erhält eine rote Suspension. Innerhalb von 2 h lässt man auf -10 °C erwärmen. Die hellrote Lösung wird schließlich noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, im Vakuum eingeengt und der zähe Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

^{1}H-NMR (300 MHz, [D$_8$]THF): δ = 0.95 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, CH_3), 1.12 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7 Hz, CH_3), 1.29 (d, J = 1.1 Hz, $C(CH_3)_3$), 1.33 (d, J = 0.8 Hz, $C(CH_3)_3$), 1.34–1.46 (m, CH_2), 1.79 (d), 2.20 (td), 3.60–4.40 (m, PCH_2P).

^{31}P-NMR (121.5 MHz, [D$_8$]THF): δ = 13.0 (s), 13.4 (d, $^{2}J_{PP'}$ = 3.3 Hz), 13.9 (d, $^{2}J_{PP'}$ = 3.3 Hz), 14.8 (s), 16.9 (s).

4.4.15 (η^4-Butadien)hydrido[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (12) und (η^3-2-Butenyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (13)

a) 6 mg (0.010 mmol) **3** werden in ein abschmelzbares NMR-Rohr eingewogen und mit einer abgeschmolzenen Kapillare mit [D$_8$]THF versehen. Über ein T-Stück wird das NMR-Rohr direkt mit dem Nadelventil der Lecture-Bottle und der Vacuum-Line verbunden. Das System wird zweimal evakuiert und mit 1-Buten gespült. Unter Flüssigstickstoffkühlung werden im Vakuum durch wiederholtes Öffnen und Schließen des Nadelventils 0.4 ml 1-Buten (> 99 %) einkondensiert. Das NMR-Rohr wird unter Vakuum abgeschmolzen und über Nacht bei -80 °C gelagert. Bei 20 °C beträgt der Dampfdruck von 1-Buten 1.5(2) bar nach eigener Messung, daher kann bei entsprechend vorsichtiger Handhabung auf ein Druck-NMR-Rohr und auf Überdruckventile verzichtet werden.

Tabelle 48 VT-NMR (1-Buten): ϑ = Messtemperatur, t = Wartezeit bei ϑ vor der Messung.

ϑ [°C]	t [h]	**^{1}H-NMR** (300 MHz)	**^{31}P{^{1}H}-NMR** (121.5 MHz)
-80	23	–	-25.6 (s), -10.2 (s).
-60	1	–	-26.5 (d, $N \approx 1$ Hz), -11.9 (d, $N \approx 3$ Hz).
-40	1	–	-25.4 (s), -11.7 (d, $N \approx 3$ Hz).
-20	2	-10.16 (t, $^2J_{PH}$ = 13.1 Hz).	-24.3 (d, J = 4.5 Hz), -22.3 (s), -13.7 (s), -11.6 (d, J = 4.5 Hz), 11.0 (s, schwach).
0	1	-10.15 (t, $^2J_{PH}$ = 13.4 Hz).	-23.0 (d, J = 5.1 Hz), -21.5 (s), -13.1 (s), -11.3 (d, J = 5.1 Hz), 11.6 (s, schwach).
25	1	-10.78 (t, $^2J_{PH}$ = 13.2 Hz).	-13.4 (s), 12.3 (s), 14.0 (s), 16.3 (s), 16.4 (s).

b) 281 mg (0.0264 mmol) **2** werden in 70 ml Pentan suspendiert. Dazu werden unter Eiskühlung 0.94 ml (0.58 mmol, 2.2 eq) einer 0.62 M etherischen Lösung von 1-Methylallylmagnesiumchlorid pipettiert. Innerhalb von 5 min wird die anfangs gelbe Suspension orange. Man rührt 5 h unter Eiskühlung und lässt ganz am Schluss auf Raumtemperatur kommen. Man filtriert über Kieselgur und wäscht den Rückstand dreimal mit 5 ml Pentan bis er hellgrau erscheint. Das rote Filtrat wird bei tiefer Temperatur zur Kristallisation gestellt. Man erhält Fächer haarfeiner Nadeln, die von der Mutterlauge befreit und im Vakuum getrocknet werden. Nach Kristallisation aus Toluol erhält man 147 mg (0.267 mmol, 51 % der Theorie) orangerote Büschel von Kristallen.

Elementaranalyse:	$C_{21}H_{45}P_2Ir$	(551.76)		
(Isomerengemisch)	berechnet	C 45.71	H 8.22	P 11.23
	gefunden	C 45.68	H 7.98	P 11.05

Schmelzpunkt (Isomerengemisch): 193 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_8$]THF): δ =-10.90 (t, $^2J_{PH}$ = 13.2 Hz, 1H, IrH, **12**), -0.27 (s, 2H, C_4H_6, **12**), 1.15 (s, br, CH_3, **13**), 1.24 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 1.30 (d, $^3J_{PH}$ = 12.7 Hz, $C(CH_3)_3$, **13s**), 1.35 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, $C(CH_3)_3$, **13a**), 1.43 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 2.23 (t, $^3J_{HH}$ = 4.7 Hz, C_4H_7, **13s**), 3.55–3.65 (m, PCH_2P, **12**), 3.81 („quin“, $N \approx 31.6$ Hz, PCH_2P), 3.83–3.98 (m, PCH_2P, **13**), 4.54 (m, **13a**), 4.96 (s, 2H, C_4H_6, **12**).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]THF): δ = -13.2 (s, **12**, 79.8 %), 12.3 (s, **13s**, 5.6 %), 14.0 (s, **13a**, 4.3 %), 16.3 (s, **13a**, 4.5 %), 16.5 (s, **13s**, 5.8 %).

Tabelle 49 VT-^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]Toluol): ϑ = Messtemperatur, t = Wartezeit bei ϑ vor der Messung.

ϑ [°C]	t [h]	δ
-60	1	-10.51 (t, $^{2}J_{PH}$ = 12.7 Hz, 1H, IrH, **12**), 0.21 (s, C_4H_7, **13a**), 0.28 (s, 2H, C_4H_7, **13s**), 0.50 (s, C_4H_6, **12**), 0.93 (d, $^{3}J_{PH}$ = 11.2 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 1.10–1.22 (m, $C(CH_3)_3$, **13**), 1.27 (d, $^{3}J_{PH}$ = 11.2 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 1.96 (s, 2H, C_4H_6, **12**), 2.55 (s, H_{anti}, **13s**), 2.78 (s, br, PCH_2P, **12**), 4.08 (d, **13a**), 4.32–4.43 (m, **13**), 5.25 (s, 2H, C_4H_6, **12**).
-20	1	-10.56 (t, $^{2}J_{PH}$ = 12.8 Hz, 1H, IrH, **12**), 0.26 (s, C_4H_7, **13s**), 0.39 (s, 2H, C_4H_6, **12**), 0.52 (s, C_4H_7, **13a**), 0.99 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.0 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 1.17–1.30 (m, $C(CH_3)_3$, **13**), 1.30 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.0 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 1.88 (s, 2H, C_4H_6, **12**), 2.12–2.23 (m, **13**), 2.49 (s, H_{anti}, **13s**), 2.97–3.13 (m, PCH_2P, **12**), 3.14–3.25 (m, PCH_2P, **12**), 3.36 („quin“, *N* = 31.2 Hz, PCH_2P), 3.11–3.54 (m, PCH_2P), 3.96 (d, *N* = 5.6 Hz, **13**), 4.01 (d, **13a**), 4.22–4.38 (m, **13**), 5.19 (s, 2H, C_4H_6, **12**).
25	1	-10.59 (t, $^{2}J_{PH}$ = 12.8 Hz, 1H, IrH, **12**), 0.25 (s, C_4H_7, **13s**), 0.32 (s, 2H, C_4H_6, **12**), 0.43 (s, C_4H_7, **13a**), 1.05 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.0 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 1.17–1.30 (m, $C(CH_3)_3$, **13**), 1.33 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.0 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 1.83 (s, 2H, C_4H_6, **12**), 2.10 (s, C_4H_7, **13a**), 2.19–2.23 (m, **13**), 2.44 (m, H_{anti}, **13s**), 3.11–3.26 (m, PCH_2P, **12**), 3.46 („quin“, *N* ≈ 31.2 Hz, PCH_2P), 3.54–3.62 (m, PCH_2P, **13**), 3.89 (d, *N* = 6.4 Hz, **13**), 4.01 (d, *N* = 6.4 Hz, **13**), 4.81 (m, **13a**), 5.15 (s, 2H, C_4H_6, **12**).
50	0.75	-10.60 (s, br, 1H, IrH, **12**), 0.25 (s, C_4H_7, **13s**), 0.29 (s, 2H, C_4H_6, **12**), 1.09 (d, $^{3}J_{PH}$ = 11.2 Hz, $C(CH_3)_3$), 1.17–1.31 (m, $C(CH_3)_3$, **13**), 1.34 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.0 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 1.82 (s, 2H, C_4H_6, **12**), 2.08–2.11 (m, C_4H_7, **13a**), 2.19–2.23 (m, **13**), 2.44 (s, H_{anti}, **13s**), 3.08–3.14 (m, PCH_2P, **13**), 3.30 (s, br, PCH_2P, **12**), 3.50 („quin“, *N* = 31.2 Hz, PCH_2P), 3.55–3.69 (m, PCH_2P, **13**), 3.86 (d, *N* = 6.4 Hz, **13**), 3.98 (s, br, **13**), 4.17–4.33 (m, **13**), 4.81 (m, **13a**), 5.14 (s, 2H, C_4H_6, **12**).
80	0.75	-10.81 (s, br, 1H, IrH, **12**), 0.25 (s, 2H, C_4H_6, **12**), 1.17 (s, br, $C(CH_3)_3$), 1.26–1.31 (m, $C(CH_3)_3$, **13**), 1.36 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.0 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 1.81 (s, br, C_4H_6, **12**), 2.03 (m, C_4H_7, **13a**), 2.41 (s, 2H), 3.09 (s, br, PCH_2P, **13**), 3.41 (s, br, PCH_2P, **12**), 3.56 (m, PCH_2P), 3.67 (m, PCH_2P, **13**), 3.83 (m, **13**), 4.20 (m, **13**), 4.82 (m, br, **13a**), 5.11 (s, 2H, C_4H_6, **12**).

Tabelle 50 VT-^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_8]Toluol): ϑ = Messtemperatur, t = Wartezeit bei ϑ vor der Messung.

ϑ [°C]	t [h]	Aussehen	δ(**12**)	δ(**13s**)	δ(**13a**)
-60	1	verdünnte orange Lösung über Nadeln	-14.5 (s, 80.4 %)	10.3 (s, 9.3 %), 15.2 (s, 9.3 %)	12.4 (s, 0.5 %), 14.7 (s, 0.5 %).
-20	1	orange Lösung über Nadeln	-13.9 (s, 79.7 %)	11.2 (s, 8.7 %), 15.9 (s, 8.7 %)	13.2 (s, 1.5 %), 15.5 (s, 1.5 %).
25	1 und 9	orange Lösung	-13.1 (s, 68.7 %)	12.3 (s, 8.9 %), 16.7 (s, 8.8 %)	14.1 (s, 6.7 %), 16.5 (s, 6.9 %).
50	0.75	orange Lösung	-12.6 (s, 58.9 %)	13.0 (s, 9.4 %), 17.2 (s, ≈ 9.3 %)	14.7 (s, 11.2 %), 17.1 (s, ≈ 11.1 %).

80	0.75	orange Lösung	-11.8 (s, br, 40.7 %)	13.7 (s, 14.3 %), 17.7 (s, ≈ 14.6 %)	15.3 (s, 15.1 %), 17.7 (s, ≈ 15.4 %).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ =-10.89 (t, $^{2}J_{PH}$ = 13.4 Hz, 1H, IrH, **12**), -0.35 (s, 2H, C_4H_6 **12**), 1.22 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.4 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 1.42 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.4 Hz, $C(CH_3)_3$, **12**), 3.45–3.68 (m, PCH_2P, **12**), 5.02 (s, 2H, C_4H_6, **12**).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -13.2 (s, **12**, 91.6 %), 11.5 (s, **13s**, 2.1 %), 13.2 (s, **13a**, 2.0 %), 15.5 (s, **13a**, 2.1 %), 15.8 (s, **13s**, 2.2 %).

In [D_2]Dichlormethan tritt nach 2 h Zersetzung u. a. zu **2** ein.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 2989 (m, CH), 2952 (s, CH), 2900 (s, CH), 2870 (s, CH), 2091 (w, IrH, **12**), 2073 (w, IrH, **12**), 1475 (m), 1366 (m), 1261 (w), 1174 (m), 1091 (m), 1020 (m), 812 (m), 727 (w), 702 (w), 675 (w), 585 (w), 489 (w).

IR (0.1 M in Toluol, d = 0.2 mm): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 2905 (s, CH), 2868 (s, CH), 2073 (m, br, IrH, **12**), 1482 (m), 1458 (w), 1389 (m), 1365 (m), 1178 (m), 1089 (w), 1019 (m), 932 (w), 809 (m), 724 (w), 704 (w), 676 (w), 584 (w), 519 (w), 489 (w).

MS (EI): m/z (%) = 552.5 (94) [M^+], 495.4 (100) [$M^+ - C_4H_9$], 439.3 (33) [$M^+ - C_4H_9 - C_4H_8$], 435.3 (43), 381.2 (99) [$M^+ - 3C_4H_9$], 325.2 (50) [$M^+ - 3C_4H_9 - C_4H_8$], 323.1 (67) [$M^+ - 4C_4H_9 - H$], 305.1 (6) [dtbpmH^+], 57.1 (50) [$C_4H_9^+$], 41.0 (34) [$C_3H_5^+$], 29.1 (31) [$C_2H_5^+$].

MS (CI): m/z (%) = 552.5 (100) [M^+], 495.4 (8) [$M^+ - C_4H_9$], 305.1 (6) [dtbpmH^+], 177.3 (63).

MS (LT-FAB, Toluol): m/z (%) = 551.3 (9) [$M^+ - H$], 495.2 (7) [$M^+ - C_4H_9$], 435.1 (4) [$M^+ - 2C_4H_9 - 3H$], 381.0 (9) [$M^+ - 3C_4H_9$], 325.0 (16) [$M^+ - 3C_4H_9 - C_4H_8$], 323.0 (14) [$M^+ - 4C_4H_9 - H$].

MS (LT-FAB, THF): m/z (%) = 551.1 (5) [$M^+ - H$], 513.1 (2), 495.1 (2) [$M^+ - C_4H_9$].

4.4.16 Cyclopropylmagnesiumbromid

Trockener Di-*n*-butylether wird über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert (Siedepunkt$_{80\ mbar}$ = 69 °C). 0.98 g (0.040 mol) Magnesiumspäne werden über Nacht in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter unter Argon gerührt.[233] Man überschichtet mit 20 ml Di-*n*-butylether, erwärmt auf 55°C und tropft Bromcyclopropan (> 98 %) hinzu, bis der Start der Reaktion durch eine Trübung angezeigt wird. Dann verdünnt man mit 20 ml Di-*n*-butylether und tropft den Rest der insgesamt 3.3 ml (5.0 g, 0.041 mol) Bromcyclopropan während 2 h ein. Dabei fällt das Produkt zum Großteil als farbloser Feststoff aus. Die Hydrolyse und Titration von 1 ml der aufgeschlämmten Suspension mit 0.1 M Salzsäure liefert einen Gehalt von 0.46 M.[242]

4.4.17 Bromocarbonyl[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (16)

117 mg (0.208 mmol) **15** und 181 mg (2.080 mmol, 10 eq) wasserfreies Lithiumbromid werden in 35 ml THF gelöst. Die gelborange Lösung wird 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand 2 h im Vakuum getrocknet und dann mit Dichlormethan extrahiert bis er farblos erscheint. Das orange Extrakt wird über eine G4-Fritte filtriert, im Vakuum auf 3 ml eingeengt und zur Kristallisation gestellt. Nach Trocknen über Nacht im Hochvakuum erhält man 124 mg (0.206 mmol, 99 % der Theorie) orange nadelförmige Kristalle.

Die Löslichkeit in THF beträgt etwa 18 mg ml^{-1}.

Elementaranalyse:	$C_{18}H_{38}BrIrOP_2$	(604.57)			
	berechnet	C 35.76	H 6.34	Br 13.22	P 10.25
	gefunden	C 35.76	H 6.16	Br 13.18	P 9.99

Schmelzpunkt: 196 °C (Zersetzung, ab 185 °C Entfärbung)

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_8$]THF): δ =1.42 (d + S$_C$, $^3J_{PH}$ = 14.1 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 1.48 (d + S$_C$, $^3J_{PH}$ = 13.7 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$) 3.60 (t, partiell bedeckt, $^2J_{PH}$ = 8.4 Hz, 2H, PCH$_2$P).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]THF): δ = -15.8 (d, $^2J_{PP}$ = 27.0 Hz), -4.3 (d, $^2J_{PP}$ = 27.0 Hz).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD$_2$Cl$_2$): δ =1.41 (d + S$_C$, $^3J_{PH}$ = 14.4 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 1.46 (d + S$_C$, $^3J_{PH}$ = 13.8 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$) 3.49 (t + S$_C$, $^2J_{PH}$ = 8.5 Hz, 2H, PCH$_2$P).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.8 MHz, CD$_2$Cl$_2$): δ = 30.4 (d, $^2J_{PC}$ = 4.0 Hz, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$), 31.0 (d, $^2J_{PC}$ = 4.4 Hz, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$), 33.4 (t, $^1J_{PC}$ = 18.1 Hz, P<u>C</u>H$_2$P), 36.2 (dd, $^1J_{PC}$ = 22.8 Hz, $^3J_{PC}$ = 2.4 Hz, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$), 36.7 (dd, $^1J_{PC}$ = 11.1 Hz, $^3J_{PC}$ = 3.1 Hz, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$), 183.3 (dd, $^2J_{PC}$ = 118.8 Hz, 10.0 Hz, <u>C</u>O).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, CD$_2$Cl$_2$): δ = -13.8 (d, $^2J_{PP}$ = 27.0 Hz), -2.5 (d, $^2J_{PP}$ = 27.0 Hz).

IR (KBr) $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 3008 (m, CH), 2990 (m, CH), 2958 (m, CH), 2905 (m, CH), 2868 (m, CH), 1957 (s, CO), 1471 (m), 1393 (m), 1369 (m), 1335 (w), 1262 (w), 1180 (m), 1107 (w), 1021 (m), 935 (w), 812 (m), 692 (m), 682 (m), 571 (m), 504–489 (m).

MS (EI): m/z (%) = 604.1 (22) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 576.2 (25) [M^+ - CO], 520.1 (19) [M^+ - CO - C_4H_8], 464.0 (33) [M^+ - CO - 2C_4H_8], 406.9 (30) [M^+ - CO - 2C_4H_8 - C_4H_9], 381.0 (14), 350.9 (5) [M^+ - CO - 3C_4H_8 - C_4H_9], 81.9 (1) [HBr^+], 79.9 (1) [HBr^+], 57.1 (100) [$C_4H_9^+$], 56.1 (8) [$C_4H_8^+$], 42 (6) [$C_3H_6^+$], 41.0 (90) [$C_3H_5^+$], 39.0 (17) [$C_3H_3^+$], 29.0 (86) [$C_2H_5^+$].

4.4.18 (η^3-Allyl)carbonyl[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (18)

128 mg (0.228 mmol) **15** werden in 10 ml THF gelöst (bzw. in 20 ml Hexan suspendiert). Dazu werden 0.5 ml (0.340 mmol, 1.5 eq) einer 0.68 M Lösung von Allylmagnesiumbromid in THF pipettiert. Nach 30 min erhält man eine orange Lösung, die 2 d bei Raumtemperatur gerührt

wird. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether und einigen Tropfen sauerstofffreiem Wasser versetzt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der rote Rückstand im Vakuum getrocknet.

^{1}H-NMR (300 MHz, [D$_8$]THF): δ = 1.32 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.4 Hz, 36H, C(CH$_3$)$_3$), 1.74 (d, *N* = 6.0 Hz, 4H, H$_{syn}$, H$_{anti}$), 3.82 (t, $^{2}J_{PH}$ = 7.7 Hz, 2H, PCH$_2$P), 4.01 („Dezett“, *N* = 26.9 Hz, 1H, H$_{meso}$).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, [D$_8$]THF): δ = -17.6 (s).

Daneben werden Signale von **1** und **15** detektiert.

MS (EI): m/z (%) = 565.7 (1) [M$^+$: korrektes Isotopenmuster], 537.7 (38) [M$^+$ - CO], 480.7 (13) [M$^+$ - CO - C$_4$H$_9$], 438.7 (13) [M$^+$ - CO - C$_4$H$_9$ - C$_3$H$_6$], 423.7 (5) [M$^+$ - CO - 2C$_4$H$_9$], 382.7 (35) [M$^+$ - CO - 2C$_4$H$_9$ - C$_3$H$_5$], 366.6 (9) [M$^+$ - CO - 3C$_4$H$_9$], 304.6 (10) [dtbpmH$^+$], 57.0 (100) [C$_4$H$_9^+$], 41.0 (70) [C$_3$H$_5^+$].

4.4.19 Chloro(triphenylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (19)

600 mg (0.564 mmol) **2** und 345 mg (1.316 mmol, 2.3 eq) Triphenylphosphankristalle werden in 30 ml Hexan suspendiert. Die hellgelbe Suspension verfärbt sich langsam orangegelb, während sie 24 h bei Raumtemperatur heftig gerührt wird. Man lässt absitzen und entfernt die überstehende Lösung per Filterkanüle. Der blassorange Rückstand wird dreimal mit 3 ml Hexan gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 765 mg (0.962 mmol, 85 % der Theorie) eines orangegelben Pulvers.[199]

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_6$]Benzol): δ = 1.04 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.6 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 1.57 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.8 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 2.93 (t, $^{2}J_{PH}$ = 8.0 Hz, 2H, PCH$_2$P), 7.02 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, *p*-H), 7.12 („t“, *N* = 15.0 Hz, 6H, *m*-H), 8.19 („t“, *N* = 17.6 Hz, 6H, *o*-H).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 Hz, [D$_6$]Benzol): δ = -14.5 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 368.0 Hz, 31.6 Hz), -12.2 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 31.6 Hz, 18.8 Hz), 24.2 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 368.0 Hz, 18.8 Hz).

^{13}C{^{1}H}-NMR [DEPT 135] (125.8 MHz, [D$_6$]Benzol): δ = 31.2 (d, $^{2}J_{PC}$ = 4.7 Hz, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$ [CH, CH$_3$]), 31.5 (d, $^{2}J_{PC}$ = 3.8 Hz, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$ [CH, CH$_3$]), 34.1 (dd, $^{1}J_{PC}$ = 16.1 Hz, $^{3}J_{PC}$ = 3.0 Hz, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$ [fehlt]), 36.0 („dt“, $^{1}J_{PC}$ = 12.7 Hz, N_t = 6.6 Hz, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$ [fehlt]), 39.3 („t“, *N* = 34.3 Hz, P<u>C</u>H$_2$P, [CH$_2$]), 127.4 (d, *J* = 9.3 Hz, *m*-<u>C</u> [CH, CH$_3$]), 128.7 (d, $^{4}J_{PC}$ = 108.1 Hz, *p*-<u>C</u> [CH, CH$_3$]), 136.5 (d, *J* = 11.5 Hz, *o*-<u>C</u> [CH, CH$_3$]), 138.5 (d, $^{1}J_{PC}$ = 39.8 Hz, *i*-<u>C</u> [fehlt]).

^{1}H-NMR (300 MHz, [D$_8$]THF): δ = 1.08 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.8 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 1.57 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.6 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 3.29 (t, $^{2}J_{PH}$ = 8.1 Hz, 2H, PCH$_2$P), 7.21–7.29 (m, 9H, *m*- ,*p*-H), 7.86–7.96 (m, 6H, *o*-H).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.5 Hz, [D_8]THF): δ = -16.1 (dd, $^2J_{PP}$ = 367.5 Hz, 31.2 Hz), -13.3 (dd, $^2J_{PP'}$ = 31.2 Hz, 17.8 Hz), 22.7 (dd, $^2J_{PP}$ = 367.5 Hz, 17.8 Hz).

MS (LT-FAB, Toluol): m/z (%) = 794.3 (16) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 759.3 (3) [M^+ - Cl], 737.2 (3) [M^+ - C_4H_9], 681.1 (1) [M^+ - C_4H_9 - C_4H_6].

4.4.20 Cyclopropyl(triphenylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (20)

365 mg (0.459 mmol) **19** und 80 mg (0.597 mmol, 1.3 eq) festes *cyclo*-C_3H_5 · LiBr werden in ein Schlenkrohr mit Rührkern eingewogen und mit 55 ml Pentan versetzt. Die orange Suspension wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und über Kieselgur filtriert. Der nahezu farblose Rückstand wird mit Pentan nachgewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Man erhält ein leuchtend rotes Pulver, welches an Luft innerhalb von Minuten zu einem grüngrauen Pulver zerfällt. Nach Kristallsation aus Toluol (Löslichkeit ≈ 50 mg ml^{-1}) erhält man 362 mg (0.406 mmol, 88 % der Theorie) rubinrote Quader mit 1 eq Toluol im Kristall.

Schmelzpunkt: 164 °C

MS (LT-FAB, Toluol): m/z (%) = 800.3 (4) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 759.3 (1) [M^+ - C_3H_5], 741.2 (2) [M^+ - C_4H_{10}], 703.2 (1) [M^+ - C_3H_5 - C_4H_8].

Um eine Kristallmodifikation frei von Toluol zu erhalten, wird die Substanz aus Hexan umkristallisiert (Löslichkeit ≈ 9 mg ml). Man erhält rubinrote rautenförmige Kristalle.

Elementaranalyse:	$C_{38}H_{58}IrP_3$	(800.02)		
	berechnet	C 57.05	H 7.31	P 11.61
	gefunden	C 56.77	H 7.34	P 11.40

Schmelzpunkt: 167 °C

^1H-NMR (500 MHz, [D_8]THF): δ = -0.40 (t, J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, $(CH_2)_2$), -0.18 (q, J_{HH} = 9.5 Hz, 3.2 Hz, 2H, $(CH_2)_2$), 0.82 (q, *J* = 8.6 Hz, 1H), 1.01 (d, $^3J_{PH}$ = 11.7 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.09 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 1.57 (d, $^3J_{PH}$ = 11.9 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 3.29 (t, $^2J_{PH}$ = 7.4 Hz, 2H, PCH_2P), 7.21 (s, 9H, Ph), 7.87–7.91 (m, 6H, Ph).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR [DEPT 135] (125.8 MHz, [D_8]THF): δ = -3.5 („t“, $^2J_{PC}$ = 85.8 Hz, N_{cis} = 22.3 Hz, Ir<u>C</u>H [CH, CH_3]), 12.7 (s, $(\underline{C}H_2)_2$ [CH_2]), 31.9 (d, $^2J_{PC}$ = 6.2 Hz, $C(\underline{C}H_3)_3$ [CH, CH_3]), 32.3 (d, $^2J_{PC}$ = 4.9 Hz, $C(\underline{C}H_3)_3$ [CH, CH_3]), 33.9 („t“, *N* = 8.4 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$ [fehlt]), 35.5–35.7 (m, *N* = 18.1 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$ [fehlt]), 41.3 („t“, *N* = 24.5 Hz, $P\underline{C}H_2P$ [CH_2]), 127.7 (d, *J* = 11.9 Hz, *m*-<u>C</u> [CH, CH_3]), 129.6 (d, *J* = 11.5 Hz, *p*-<u>C</u> [CH, CH_3]), 136.8 (d, *J* = 11.5 Hz, *o*-<u>C</u> [CH, CH_3]), 141.2 (d, $^1J_{PC}$ = 39.4 Hz, *i*-<u>C</u> [fehlt]).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]THF): δ = -11.8 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 367.4 Hz, 7.3 Hz), -4.0 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 19.3 Hz, 7.3 Hz), 29.1 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 367.4 Hz, 19.3 Hz).

^{1}H-NMR (300 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = 0.04 („t“, *N* = 14.3 Hz, 2H, (CH$_2$)$_2$), 0.33 (dd, J_{HH} = 9.4 Hz, 3.3 Hz, 2H, (CH$_2$)$_2$), 1.02 (d, $^{3}J_{PH}$ = 11.8 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 1.10–1.26 (m, 1H, IrCH), 1.52 (d, $^{3}J_{PH}$ = 11.9 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 3.06 (t, $^{2}J_{PH}$ = 7.6 Hz, 2H, PCH$_2$P), 6.95–7.11 (m, 9H, Ph), 8.02–8.08 (m, 6H, Ph).

^{13}C{^{1}H}-NMR [DEPT 135] (75.5 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = -3.6 (d„t“, $^{2}J_{PC}$ = 86.4 Hz, N_{cis} = 22.7 Hz, IrCH [CH, CH$_3$]), 12.7 (s, (CH$_2$)$_2$ [CH$_2$]), 31.3 (d, $^{2}J_{PC}$ = 6.6 Hz, C(CH$_3$)$_3$ [CH, CH$_3$]), 31.7 (d, $^{2}J_{PC}$ = 5.1 Hz, C(CH$_3$)$_3$ [CH, CH$_3$]), 33.1 („t“, *N* = 8.6 Hz, C(CH$_3$)$_3$ [fehlt]), 34.7–34.8 (m, *N* = 18.2 Hz, C(CH$_3$)$_3$ [fehlt]), 40.5 („t“, *N* = 30.8 Hz, PCH$_2$P [CH$_2$]), 127.1 (d, *J* = 9.6 Hz, *m*-C [CH, CH$_3$]), 128.9 (d, *J* = 2.2 Hz, *p*-C [CH, CH$_3$]), 136.1 (d, *J* = 11.6 Hz, *o*-C [CH, CH$_3$]), 140.5 (d, $^{1}J_{PC}$ = 39.4 Hz, *i*-C [fehlt]).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = -11.4 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 367.7 Hz, 7.3 Hz),-3.5 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 19.1 Hz, 7.3 Hz), 29.6 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 367.7 Hz, 19.1 Hz).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 3050 (m, CH), 2959 (s, CH), 2900 (s, CH), 2870 (s, CH), 1480 (m, CH), 1472 (m, CH), 1435 (m), 1394 (w), 1366 (m), 1261 (w), 1178 (m), 1118 (m), 1088 (m), 1026 (m), 936 (w), 812 (m), 744 (m), 722 (m), 697 (s), 541 (m), 507 (m), 491 (w).

UV/Vis (*n*-Hexan): λ_{max} (ε) = 487 (1756), 421 (4714), 308 (12346), 197 (110888).

4.4.21 Verhalten von (η^3-Allyl)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (14) gegenüber Tricyclohexylphosphan

14 mg (0.026 mmol) rote Kristalle von **14** und 9 mg (0.031 mmol, 1.2 eq) farbloses Tricyclohexylphosphan werden in ein abschmelzbares NMR-Rohr eingewogen. Das Gemisch wird in 0.4 ml [D$_8$]Toluol aufgenommen, die rote Lösung eingefroren und das NMR-Rohr abgeschmolzen. NMR-Spektren werden nach 15 min und nach 2 d Lagerung bei Raumtemperatur aufgenommen.

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = 1.10–1.35 (m, PCy$_3$), 1.21 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.5 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 1.30 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.5 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 1.62 („dt“, *N* = 26.0 Hz, 6H, PCy$_3$), 1.72 („d“, *N* = 11.5 Hz, 6H, PCy$_3$), 1.83 („d“, *N* = 11.8 Hz, 6H, PCy$_3$), 2.24 (dd, $^{2}J_{HH}$ = 9.9 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H, H$_{anti}$), 3.50 („quin“, *N* = 31.9 Hz, 1H, PCH$_2$P), 3.69 („quin“, *N* = 31.6 Hz, 1H, PCH$_2$P), 4.15–4.24 (m, 3H, H$_{syn}$, H$_{meso}$).

^{31}P-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = 10.4 (s, PCy$_3$, 45 %), 15.2 (s, **14**, 55 %).

Der Ansatz wird 9 h auf 80 °C erwärmt.

^{31}P-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = 10.4 (s, PCy$_3$, 39 %), 15.2 (s, **14**, 54 %), 22.0 (s, **1**, 1 %), weitere Signale mit insgesamt 6 % Gesamtintensität.

Nach 14 h bei 110 °C finden sich weitere Signale, wobei die oben angegebenen weiterhin dominieren.

4.4.22 (η^3-Allyl)(triphenylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (21)

a) 10 mg (0.018 mmol) rote Kristalle von **14** und 6 mg (0.021 mmol, 1.2 eq) farbloses Triphenylphosphan werden in ein abschmelzbares NMR-Rohr eingewogen. Das Gemisch wird mit 0.4 ml [D_8]Toluol versetzt, die orangerote Lösung eingefroren und das NMR-Rohr abgeschmolzen. Erst nach kurzer Behandlung mit Ultraschall bei 40 °C geht der Bodensatz vollständig in Lösung. Bei -80 °C wird die Lösung reversibel hellgelb.

Tabelle 51 VT-^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]Toluol): ϑ = Messtemperatur, t = Wartezeit bei ϑ vor der Messung.

ϑ [°C]	t [h]	δ
25	1	1.20 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 3.51 (s, br, 2H, PCH_2P), 4.19 („quin“, *N* = 38.2 Hz, 1H), 6.92–7.04 (m, CH, PPh_3), 7.32 (s, br, PPh_3).
60	0.1	1.22 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 12.4 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 3.60 (s, br, 2H, PCH_2P), 4.11 („quin“, *N* = 38.0 Hz, 1H), 6.91–7.02 (m, PPh_3), 7.32 („dt“, *N* = 16.9 Hz, PPh_3).
0	0.1	1.17 (d, *N* = 5.4 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 3.36 (s, br, 2H, PCH_2P), 4.31 (s, br, 1H), 6.95–7.08 (m, PPh_3), 7.31–7.74 (m, br, PPh_3).
-20	0.1	1.14 (d, *N* = 9.6 Hz, 36H, $C(CH_3)_3$), 3.26 (s, 2H, PCH_2P), 4.44 (s, 1H), 6.97–7.10 (m, PPh_3), 7.31 (s, PPh_3), 7.82 (s, PPh_3).
-78	99	-0.38 (s, br), 1.17 (m, br, 36H, $C(CH_3)_3$), 3.09 (m, br, PCH_2P), 3.24 (s, br, PCH_2P), 4.59 (s, 1H), 6.92–7.11 (m, Ph), 7.27 (m, Ph), 7.90 (s, br, Ph).
-41	0.1	-0.46 (d, br, *N* = 20.3 Hz), 1.11 (s, br, 36H, $C(CH_3)_3$), 2.99 (m, br, PCH_2P), 3.27 (s, br, PCH_2P), 4.48 (s, 1H), 6.94–7.09 (m, Ph), 7.24–7.30 (m, Ph), 7.82 (s, br, Ph).

Tabelle 52 VT-$^{31}P\{^1H\}$-NMR (202.5 MHz, [D_8]Toluol): ϑ = Messtemperatur, t = Wartezeit bei ϑ vor der Messung.

ϑ [°C]	t [h]	δ
25	1	-5.1 (s, br, PPh_3), 14.4 (s, br, **14**).
60	0.1	-4.6 (s, PPh_3), 14.5 (s, **14**).
0	0.1	-18.8 (s, br), -5.6 (s, br, PPh_3), 10.1 (s, br), 14.2 (s, br, **14**).
-20	0.1	-19.5 (d, $^2J_{PP}$ = 40 Hz, 52 %), -6.2 (s, PPh_3, 13 %), 10.3 (t, $^2J_{PP}$ = 40 Hz, 27 %), 13.8 (s, **14**, 8 %).
-78	99	-28.0 (s, br, 28 %), -15.1 (s, br, 29 %), -7.7 (s, PPh_3, 11 %), 10.9 (t, $^2J_{PP}$ = 39.7 Hz, 32 %).
-41	0.1	-20.4 (s, br, 57 %), -6.8 (s, PPh_3, 10 %), 10.5 (t, $^2J_{PP}$ = 40.5 Hz, 33 %), 18.3 (s, **14**, 1 %).

b) 160 mg (0.298 mmol) rotes **14** und 82 mg (0.312 mmol, 1.05 eq) feinkristallines Triphenylphosphan werden mit 7 ml Toluol versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur, um das PPh_3 in Lösung zu bringen, haben sich bereits gelbe Kriställchen abgeschieden. Nach Auffüllen auf 12 ml liegt eine homogene rote Lösung vor, die sukzessive bei tiefer Temperatur zur Kristallisation gestellt wird. Man erhält136 mg (0.170 mmol, 57 % der Theorie) gelbe Kristalle, die mit 80 % Ausbeute aus Toluol umkristallisiert werden.

Die isolierten, trockenen Kristalle sind für kurze Zeit an der Luft stabil. Sie sind schwer löslich in Hexan, nur sehr mäßig in Aceton und mäßig löslich in THF. Die Löslichkeit in Toluol beträgt etwa 20 mg ml^{-1}.

Elementaranalyse:[6]	$C_{38}H_{58}IrP_3$	(800.02)		
	berechnet	C 57.05	H 7.31	P 11.61
	gefunden	C 57.88	H 7.55	P 11.23

Schmelzpunkt: um 130 °C (ab 100 °C Farbvertiefung, ab 120 °C Rotfärbung)[7]

Tabelle 53 VT-^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]Toluol):

ϑ [°C]	δ
-40	-0.48 (s, br), 1.11 (s, br, 36H, $C(CH_3)_3$), 1.17 (d, $^3J_{PH}$ = 12.4 Hz, $C(CH_3)_3$, **14**), 1.24 (d, $^3J_{PH}$ = 12.3 Hz, $C(CH_3)_3$, **14**), 2.37 (s, br), 2.99 (m, br, PCH_2P), 4.30 (s), 4.46 (s), 6.93–7.08 (m, Ph), 7.24–7.30 (m, Ph), 7.81 (s, br, Ph).
-20	1.12 (s, br, $C(CH_3)_3$), 1.17 (d, $^3J_{PH}$ = 11.8 Hz, $C(CH_3)_3$, **14**), 1.26 (d, $^3J_{PH}$ = 11.5 Hz, $C(CH_3)_3$, **14**), 2.32 (s, br), 3.18–3.56 (m, PCH_2P), 4.26 (s), 4.42 (s), 6.94–7.08 (m, Ph),

[6] Ein genaueres Ergebnis konnte aufgrund der Temperaturempfindlichkeit der Substanz nicht erhalten werden. Sobald der Komplex in Lösung über etwa -60 °C erwärmt wird, beginnt er zu zerfallen.

[7] Der Farbveränderung nach zu urteilen verliert die Additionsverbindung zuerst PPh_3. Demnach würde man das Schmelzen eines Gemisches von **14** und PPh_3 beobachten.

7.24–7.30 (m, Ph), 7.80 (s, br, Ph).

Tabelle 54 VT-^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_8]Toluol):

ϑ [°C]	δ
-40	-20.3 (s, br, 51 %), -6.7 (s, PPh_3, 9 %), 10.5 (t, $^2J_{PP}$ = 40.1 Hz, 26 %), 13.4 (s, **14**, 14 %).
-30	-19.8 (d, br, *N* = 34.7 Hz, 38 %), -6.4 (s, PPh_3, 15 %), 10.5 (t, $^2J_{PP}$ = 40.1 Hz, 20 %), 13.4 (s, **14**, 27 %).
-20	-19.5 (d, br, *N* = 38.5 Hz, 36 %), -6.2 (s, PPh_3, 16 %), 10.5 (t, $^2J_{PP}$ = 40.8 Hz, 18 %), 13.8 (s, **14**, 30 %).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 3049 (m, CH), 3010 (m, CH), 2992 (m, CH), 2952 (s, CH), 2901 (s, CH), 2870 (s, CH), 1479 (m), 1435 (m), 1367 (m), 1262 (w), 1167 (m), 1092 (m), 1026 (m), 998 (m), 813 (m), 747 (m), 739 (w), 698 (s), 529 (m), 509 (m), 483 (w), 458 (w).

MS (LT-FAB, Toluol): m/z (%) = 800.5 (6) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 759.5 (6) [M^+ - C_3H_5], 743.5 (2) [M^+ - C_4H_9], 703.4 (1) [M^+ - C_4H_8 - C_3H_5], 663.5 (2), 570.4 (20), 538.4 (100) [M^+ - PPh_3], 481.3 (10) [M^+ - PPh_3 - C_4H_9].

UV/Vis (*n*-Hexan): λ_{max} (ε) = 487 (889), 415 (3225), 260 (17418), 198 (100182).

4.4.23 Umsetzung von Cyclopropyl(triphenylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (20) mit Trimethylaluminium

In der Glovebox werden 20 mg (0.025 mmol) **20** in einem Gläschen in 0.4 ml [D_8]Toluol gelöst. Mit einer Mikroliter-Spritze werden 14 µl (0.028 mmol, 1.1 eq) einer 2 M Lösung von Trimethylaluminium in Hexan direkt in die rote Lösung gegeben. Die Spritze sollte vor Benutzung mit der Hexan-Lösung gespült und nach Benutzung noch in der Glovebox mit Toluol gereinigt werden. Der Ansatz wird in ein NMR-Rohr pipettiert, dicht verschlossen und nach 30 min NMR-spektroskopisch untersucht.

^{1}H-NMR (300 MHz, [D_8]Toluol): δ = -0.21 (s, CH_3, **22**), 0.79–1.83 (m, Hexan), 2.24 (s, br, 2H, H_{anti}, **14**), 3.50 („quin“, *N* ≈ 29 Hz, 1H, PCH_2P, **14**), 3.69 („quin“, *N* ≈ 29 Hz, 1H, PCH_2P, **14**), 4.10–4.30 (m, 3H, H_{syn}, H_{meso}, **14**), 6.90–7.13 (m, 9H, Ph, **22**), 7.34–7.49 (m, 6H, Ph, **22**), 7.96–8.05 (m, Ph, **20**).

^{31}P{^{1}H}-NMR (300 MHz, [D_8]Toluol): δ = -8.3 (s **22**), 14.8 (s, **14**), Signale von **20** mit sehr geringer Intensität.

Nach 22 h misst man identische Spektren, ebenso bei Variation des Überschusses an Trimethylaluminium um ± 0.1 eq. Nach Zugabe von unabhängig synthetisiertem **14** wachsen nur die entsprechend zugeordneten Signale an.

4.4.24 (Triphenylphosphonio)trimethylalanat (22)

In einem NMR-Rohr werden 5 mg (0.019 mmol) Triphenylphosphan unter Schütteln in 0.4 ml [D_8]Toluol gelöst.

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]Toluol):[53] δ = 6.95–7.10 (m, 9H), 7.27–7.35 (m, 6H).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_8]Toluol):[5, 53, 54] δ = -4.9 (s).

In der Glovebox werden zu dieser Lösung von PPh_3 9.4 µl einer 2 M Lösung von Trimethylaluminium in Hexan zugegeben und der Ansatz nach 30 min NMR-spektroskopisch untersucht.

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]Toluol):[204, 205] δ = -0.21 (s, CH_3), 0.79–1.83 (m, Hexan), 6.94–7.10 (m, 9H, Ph), 7.34–7.42 (m, 6H, Ph).

^{13}C{^{1}H}-NMR [DEPT 135] (125.8 MHz, [D_8]Toluol):[205] δ = -7.4 (s, $\underline{C}H_3$ [CH, CH_3]), 129.1 (d, $^3J_{PC}$ = 8.9 Hz, *m*-$\underline{C}$ [CH, CH_3]), 130.2 (s, *p*-$\underline{C}$ [CH, CH_3]), 132.5 (d, $^1J_{PC}$ = 15.6 Hz, *i*-$\underline{C}$ [fehlt]), 134.1 (d, $^2J_{PC}$ = 14.7 Hz, *o*-$\underline{C}$ [CH, CH_3]), Signale von Hexan.

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_8]Toluol):[205] δ = -7.1 (s).

4.4.25 [2-(Diphenylphosphino-κ*P*)phenyl-κ*C*^{1}][bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (23)

a) 25 mg (0.031 mmol) toluolfreie Kristalle von **20** werden in einem abschmelzbaren NMR-Rohr in 0.4 ml [D_8]Toluol gelöst. Der Ansatz wird eingefroren und abgeschmolzen. In einem PVC-Schlauch als Schutzhülle wird das freie untere Ende des NMR-Rohrs 2 h auf 110 °C erhitzt.

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]Toluol): δ = 0.13 (s, ≈ 6H, *cyclo*-C_3H_6), 1.19 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 11.9 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.45 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 12.5 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 3.54 (t, *N* = 14.5 Hz, 2H, PCH_2P), 4.70 (s), 6.96–7.14 (m, 8H), 7.20–7.28 (m, 1H, Ph), 7.86–8.13 (m, 5H, Ph).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, [D_8]Toluol): δ = -57.9 (dd, $^2J_{PP}$ = 338.6 Hz, 15.6 Hz, 30 %), -2.0 (dd, $^2J_{PP}$ = 338.6 Hz, 3.0 Hz, 34 %), 1.0 (dd, $^2J_{PP}$ = 15.6 Hz, 3.0 Hz, 35 %), 13.8 (s, **14**, 1 %).

Nach Zugabe einer Spatelspitze von unabhängig synthetisiertem **14** wächst nur das Singulett bei δ = 13.8.

b) In einem Schlenkrohr mit Rührkern werden 172 mg **20** in 14 ml Toluol gelöst. Der Ansatz wird mit einem Kühlfinger mit Überdruckventil verschlossen und bei 125 °C Ölbadtemperatur 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert die rote Lösung über eine Kanüle mit Filterpapier. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Unter heftigem Rühren wird der Rückstand mit insgesamt etwa 30 ml Pentan extrahiert und über Kieselgur filtriert. Bereits bei Raumtemperatur setzt Kris-

tallisation ein, die durch kalt Stellen unterstützt wird. Man erhält 57 mg (0.075 mmol, 35 % der Theorie) rotviolette Kristalle.

Elementaranalyse:	$C_{35}H_{52}IrP_3$	(757.94)		
	berechnet	C 55.46	H 6.92	P 12.26
	gefunden	C 55.37	H 7.12	P 12.02

Schmelzpunkt: 200 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]Benzol): δ = 1.23 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 11.8 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.48 (d + S_C, $^3J_{PH}$ = 12.5 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 3.56 (t, *N* = 14.7 Hz, 2H, PCH_2P), 6.96–7.06 (m, 4H, Ph), 7.07–7.14 (m, 4H), 7.33 (t, *N* = 14.2 Hz, 1H), 7.97 („t“, *N* = 17.6 Hz, 4H), 8.06 („quin“, *N* = 12.1 Hz, 1H).

^{13}C{^{1}H}-NMR [DEPT 135] (125.8 MHz, [D_6]Benzol): δ = 31.1 (d, $^2J_{PC}$ = 6.5 Hz, $C(\underline{C}H_3)_3$ [CH, CH_3]), 31.4 (d, $^2J_{PC}$ = 5.9 Hz, $C(\underline{C}H_3)_3$ [CH, CH_3]), 34.4 (t, $^1J_{PC}$ = 5.5 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$ [fehlt]), 35.0 („quin“, *N* = 20.4 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$ [fehlt]), 44.5 (m, *N* = 21.2 Hz, $P\underline{C}H_2P$, [CH_2]), 123.1 (d, J_{PC} = 8.9 Hz [CH, CH_3]), 127.9 (d, J_{PC} = 9.3 Hz [CH, CH_3]), 128.5 (d, J_{PC} = 5.9 Hz), 128.9 (d, J_{PC} = 1.7 Hz [CH, CH_3]), 133.8 (d, J_{PC} = 11.9 Hz, *o*-$\underline{C}$(Ph) [CH, CH_3]), 135.3 (dd, J_{PC} = 35.2 Hz, 4.2 Hz [fehlt]), 139.9 (dt, J_{PC} = 21.6 Hz, 6.3 Hz [fehlt]).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_6]Benzol): δ = -56.9 (dd, $^2J_{PP}$ = 338.4 Hz, 15.6 Hz), -2.0 (dd, $^2J_{PP}$ = 338.4 Hz, 2.9 Hz), 1.0 (dd, $^2J_{PP}$ = 15.6 Hz, $^2J_{PP}$ = 2.9 Hz).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 3046 (m, CH), 3007 (m, CH), 2989 (m, CH), 2950 (s, CH), 2899 (s, CH), 2868 (s, CH), 1560 (m), 1479 (m), 1435 (m), 1368 (m), 1262 (m), 1178 (m), 1093 (s), 1023 (s), 851 (m), 809 (m), 742 (m), 718 (m), 696 (s), 520 (m), 503 (m), 470 (w).

MS (EI): m/z (%) = 758.3 (51) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 701.3 (27) [$M^+ - C_4H_9$], 641.1 (35), 587.1 (52) 5 [$M^+ - 3C_4H_9$], 85.1 (56), 529.0 (100) [$M^+ - 4C_4H_9 - H$], 451.0 (32), 407.0 (24), 262.1 (38) [Ph_3P^+], 183.1 (30), 108.0 (12) [PhP^+], 78.1 (15) [$C_6H_6^+$], 57.1 (77) [$C_4H_9^+$], 41.1 (75) [$C_3H_5^+$], 39.0 (28) [$C_3H_3^+$], 29.1 (32) [$C_2H_5^+$].

UV/Vis (*n*-Hexan): λ_{max} (ε) = 569 (352), 514 (455), 437 (2985), 350 (3279), 323 (4008), 194 (37422).

c) Auf 15 mg (0.019 mmol) gelbe Kristalle von **21** werden in einem abschmelzbaren NMR-Rohr 0.4 ml [D_8]Toluol im Vakuum aufkondensiert. Man lässt den Ansatz von oben her auftauen und tauscht die Kondensationsbrücke im Argon-Gegenstrom gegen einen Glasstopfen aus. Der Ansatz wird erneut eingefroren und das NMR-Rohr in diesem Zustand abgeschmolzen. Die Pyrolyse erfolgt im Ölbad bei 115 °C in einer Schutzhülle aus einem PVC-Schlauch.

Nach 23 h:

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = -11.5 (ddd, $^{2}J_{PH}$ = 155.4 Hz, 16.8 Hz, 9.8 Hz), 0.44 (s), 1.19 (d, $^{3}J_{PH}$ = 11.8 Hz, C(CH$_3$)$_3$, CH$_3$(Propen)), 1.30 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.5 Hz, [8H], C(CH$_3$)$_3$), 1.45 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.5 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 3.50 („quin“, PCH$_2$P), 3.53 (t, $^{2}J_{PH}$ = 7.3 Hz, 2H, PCH$_2$P), 3.69 („quin“, *N* = 31.2 Hz, PCH$_2$P), 4.70 (s, Propen), 4.15–4.24 (m, **14**), 4.88–4.99 (m, Propen), 5.64–5.74 (m, Olefin), 6.88–7.28 (m), 7.86–7.95 (m).

Aus dem Integral [8H] bei δ = 1.30 folgt ein Verhältnis **14** zu **23** von 8 : 18 = 31 % : 69 %.

^{31}P-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = -74.1 (m, 3 %), -72.1 (m, *N* = 27.5 Hz, 4 %), -57.0 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 338.8 Hz, 15.7 Hz, 20 %), -12.6 (s, 2 %), -2.0 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 338.8 Hz, 2.8 Hz, 22 %), 1.0 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 15.7 Hz, 2.8 Hz, 21 %), 3.43 (m, *N* = 26.9 Hz, 5 %), 14.9 (s, **14**, 15 %), 21.5 (s, **1**, 9 %). Daraus folgt ein Verhältnis **14** zu **23** von 15 : 63 = 19 % : 81 %.

Nach insgesamt 3 d:

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = -11.5 (ddd, $^{2}J_{PH}$ = 155.5 Hz, 16.3 Hz, 9.9 Hz), 1.19 (d, $^{3}J_{PH}$ = 11.8 Hz, C(CH$_3$)$_3$, CH$_3$(Propen)), 1.45 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.5 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 1.58 (m), 3.54 (t, $^{2}J_{PH}$ = 7.3 Hz, 2H, PCH$_2$P), 4.70 (s, Propen), 4.88–4.99 (m, Propen), 5.64–5.74 (m, Olefin), 6.88–7.28 (m), 7.86–7.95 (m).

^{31}P-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = -74.2 (m, 3 %), -72.3 (m, 4 %), -57.0 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 338.8 Hz, 15.7 Hz, 22 %), -2.0 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 338.8 Hz, 2.8 Hz, 27 %), 1.0 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 15.7 Hz, 2.8 Hz, 24 %), 3.1 (m, 6 %), 21.5 (s, **1**, 13 %).

d) In der Glovebox werden 0.8(2) mg (0.001 mmol) **20** in einen 10 ml Messkolben eingewogen und in 10 ml *n*-Hexan (HPLC-grade) gelöst. Mit dieser $1.0 \cdot 10^{-4}$ M Lösung wird eine Quarzglasküvette mit Teflonrührkern und Teflonspindelventil befüllt und ein UV-Spektrum aufgenommen (Abschnitt 4.4.20). Dann wird die Küvette unter magnetischem Rühren mit einer 500 W Höchstdruck-Hg-Dampflampe [244] der Fa. Osram durch einen Kantenfilter GG 375 bestrahlt. In Zeitabständen von 2, 8, 16, 32 min, 1, 2, 4 und 5 h werden UV-Spektren aufgenommen, um den Verlauf der Photolyse zu kontrollieren. Nach insgesamt 5 h wird die Bestrahlung idealerweise abgebrochen und ein **UV/Vis**-Spektrum aufgenommen, welches deckungsgleich ist mit den Angaben unter (b). Dann werden flüchtige Bestandteile der etwa 4 ml Reaktionslösung im Vakuum entfernt und der Rückstand über Nacht im Hochvakuum getrocknet.

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_6$]Benzol): δ = 1.23 (d, $^{3}J_{PH}$ = 11.9 Hz, 18H, C(CH$_3$)$_3$), 1.48 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.5 Hz, ≈ 18H, C(CH$_3$)$_3$), 3.56 (t, *N* = 14.6 Hz, 2H, PCH$_2$P), 6.96–7.14 (m), 7.33 (m, ≈ 1H), 7.97 („t“, *N* = 17.4 Hz, 4H), 8.06 (m, ≈ 1H), weitere Signale geringer Intensität.

4.4.26 Chloro(tricyclohexylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]iridium(I) (24)

In einem Schlenkrohr werden 300 mg (0.281 mmol) **2** und 197 mg (0.704 mmol, 2.5 eq) Tricyclohexylphosphan in 17 ml Hexan suspendiert. Der gelbe Ansatz wird gegen ein Überdruckventil am Schutzgashahn auf 60 °C erhitzt und dabei magnetisch gerührt. Nach 4.75 h lässt man die orange Suspension auf Raumtemperatur kommen. Nach weiteren 20 h Rühren lässt man absitzen und entfernt die überstehende Lösung per Filterkanüle. Der Rückstand wird zweimal mit 5 ml Hexan gewaschen. Nach Trocknen erhält man 387 mg (0.477 mmol, 85 % der Theorie) eines orangegelben Pulvers.[31]

Gut aufgelöste Rohspektren zeigen oft Spuren von **27**, welche sich durch Lösen, Filtration über Kieselgur und Kristallisation in Toluol entfernen lassen. Die Löslichkeit von **24** in Toluol beträgt etwa 53 mg ml^{-1}.

Schmelzpunkt:[8] 205 °C unter Farberhalt

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]Benzol): δ = 1.20–1.35 (m, 10H, Cy), 1.35 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.3 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.53 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.6 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.64–1.96 (m, Cy), 2.23 (s, br, Cy), 2.62–2.76 (m, Cy), 2.87 (t, *N* = 15.9 Hz, PCH_2P).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_6]Benzol): δ = -23.1 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 343.3 Hz, 33.5 Hz), -18.9 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 33.5 Hz, 17.4 Hz), 16.6 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 343.3 Hz, 17.4 Hz).

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]Toluol): δ = 1.21–1.31 (m, Cy), 1.33 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.2 Hz, $C(CH_3)_3$), 1.48 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.5 Hz, $C(CH_3)_3$), 1.64–1.99 (m, Cy), 2.19 (s, br, Cy), 2.59–2.70 (m, 3H, Cy), 2.85 (t, $^{2}J_{PH}$ = 7.9 Hz, 2H, PCH_2P).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_8]Toluol): δ = -22.6 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 343.6 Hz, 33.5 Hz), -18.2 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 33.5 Hz, 17.4 Hz), 17.3 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 343.6 Hz, 17.4 Hz).

^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]THF): δ = 1.16–1.33 (m, 10H, Cy), 1.42 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.3 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.50 (d, $^{3}J_{PH}$ = 12.4 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.61–1.88 (m, Cy), 1.98–2.14 (m, br, 6H, Cy), 2.41–2.64 (m, 3H, Cy), 2.85 (t, $^{2}J_{PH}$ = 7.9 Hz, 2H, PCH_2P).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_8]THF): δ = -22.8 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 344.3 Hz, 33.9 Hz), -18.3 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 33.9 Hz, 17.4 Hz), 16.8 (dd, $^{2}J_{PP}$ = 344.3 Hz, 17.4 Hz).

MS (LT-FAB, Toluol): m/z (%) = 812.4 (57) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 775.4 (4) [M^+ - Cl], 755.3 (11) [M^+ - C_4H_9], 533.2 (9) [M^+ - PCy_3 + H], 475.1 (5) [M^+ - PCy_3 - C_4H_9].

[8] Literaturangabe: 165 °C unter Zersetzung nach A. Maier.[31, 199]

4.4.27 Bromo{2-{*t*-butyl[(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methyl]phosphino-κ*P*'}-2-methylpropyl-κ*C*[1]}hydrido(tricyclohexylphosphan)iridium(III) (26)

a) 220 mg (0.271 mmol) **24** und 235 mg (2.706 mmol, 10 eq) Lithiumbromid werden in 26 ml THF gelöst. Nachdem die orange Lösung 2 d (bzw. 18 d) bei Raumtemperatur gerührt wurde, engt man den Ansatz im Vakuum ein bis man einen orange Feststoff erhält. Dieser wird viermal mit 5 ml Toluol extrahiert, bis der Rückstand farblos erscheint. Nach Filtration über Kieselgur erhält man ein orange Filtrat, welches bis zur Trockene eingeengt wird.

⇨ **MS** (LT-FAB) zeigt, daß die Umsetzung unvollständig war. Durch Addition der Intensitäten der beiden Molekül-Ionenpeaks lässt sich das Verhältnis Chlorkomplex : Bromkomplex schätzen auf 78 : 22 (bzw. 12 : 87).

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_6$]Benzol): δ = -17.88 (ddd, $^2J_{PH}$ = 167.7 Hz, 20.4 Hz, 5.3 Hz, 1H, IrH), 1.07 (d, *J* = 13.3 Hz), 1.16 (d, $^3J_{PH}$ = 13.8 Hz, C(CH$_3$)$_3$), 1.23–1.40 (m, Cy), 1.25 (d, $^3J_{PH}$ = 10.1 Hz, 9H, C(CH$_3$)$_3$), 1.35 (d, $^3J_{PH}$ = 12.4 Hz, 9H, C(CH$_3$)$_3$), 1.53–2.43 (m, Cy), 1.54 (d, $^3J_{PH}$ = 12.4 Hz, C(CH$_3$)), 1.64 (d, $^3J_{PH}$ = 12.4 Hz, C(CH$_3$)), 2.87 (t, *N* = 15.6 Hz, PCH$_2$P, **24**), 2.92 (t, *N* = 16.0 Hz, PCH$_2$P, **25**), 3.36–3.43 (m, 1H, PCH$_2$P), 3.48–3.57 (m, 1H, PCH$_2$P).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz [D$_6$]Benzol): δ = -58.6 (dd, $^2J_{PP}$ = 344.1 Hz, 12.8 Hz), -44.5 (dd, $^2J_{PP}$ = 19.7 Hz, 12.8 Hz), -28.1 (dd, $^2J_{PP}$ = 338.8 Hz, 33.6 Hz, **25**), -20.4 (dd, $^2J_{PP}$ = 33.6 Hz, 17.6 Hz, **25**), 3.4 (dd, $^2J_{PP}$ = 344.1 Hz, 19.7 Hz), 10.2 (s, PCy$_3$, 1 %), 14.9 (dd, $^2J_{PP}$ = 338.8 Hz, 17.6 Hz, P, **25**), Signale von **24**.

⇨ Nach den NMR-Rohspektren liegen im 2. Ansatz nach 18 d 26 % **25** (Anteil nach ^{1}H- und ^{31}P-NMR), 9 bzw. 6 % **24** und mindestens 65 bzw. 68 % **26** vor.[9]

Der Ansatz wird nach Zugabe der auf verbliebenes Edukt bezogenen Menge Lithiumbromid (166 mg, 1.911 mmol, 10 eq) in 22 ml THF weitere 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verblasst die orange Färbung, bis nur noch ein schwaches Gelb zurückbleibt. Die Lösung wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 213 mg (0.249 mmol, 92 % der Theorie) eines farblosen Feststoffs, welcher mäßige Löslichkeit in THF zeigt. Der Feststoff kann aus Toluol mit 94%iger Ausbeute umkristallisiert werden, wobei man farblose Nadeln erhält.

26 ist schwer löslich in Aceton und Hexan und mäßig löslich in Benzol, Toluol und THF. In Dichlormethan zeigt es gute Löslichkeit und ist darin bei Raumtemperatur für mindestens 8 h stabil.

---

[9] **26** ist nur mäßig löslich in Benzol. Man beobachtet einen farblosen Bodensatz. Der Anteil von **26** erscheint nach NMR-Befund also sicher zu klein.

Elementaranalyse:	$C_{70}H_{142}Br_2Ir_2P_6 \cdot C_7H_8$	(1806.13)		
berechnet	C 51.21	H 8.37	Br 8.85	P 10.29
gefunden	C 51.09	H 8.58	Br 8.71	P 10.14

Schmelzpunkt: 187 °C (Zersetzung, ab 180 °C Gelbfärbung)

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_8$]THF): δ = -18.32 (ddd, $^2J_{PH}$ = 167.1 Hz, 20.2 Hz, 5.3 Hz, 1H, IrH), 1.17–1.26 (m, Cy), 1.17–2.20 (m, $C(CH_3)_2CH_2$, Cy), 1.26 (d, $^3J_{PH}$ = 13.5 Hz, 9H, $C(CH_3)_3$, 1.37 (d, $^3J_{PH}$ = 10.6 Hz, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.57 (d, $^3J_{PH}$ = 12.1 Hz, 9H, $C(CH_3)_3$), 2.31 (s, 1.5H, Toluol), 3.80–3.89 (m, 2H, PCH_2P), 7.05–7.23 (m, 2.5H, Toluol).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]THF): δ = -58.9 (dd, $^2J_{PP}$ = 344.5 Hz, 13.0 Hz), -45.2 (m, variabel), 3.0 (dd(d), $^2J_{PP}$ = 344.5 Hz, 19.9 Hz (N = 6.2 Hz, variabel)).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = -18.33 (ddd, $^2J_{PH}$ = 166.0 Hz, 20.0 Hz, 5.4 Hz, 1H, IrH), 1.17 (d, J = 13.3 Hz), 1.24 (d, $^3J_{PH}$ = 13.9 Hz, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.33 (d, $^3J_{PH}$ = 10.6 Hz, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.50–2.16 (m, Cy), 1.53 (d, $^3J_{PH}$ = 12.0 Hz, 9H, $C(CH_3)_3$), 2.34 (s, 1.5H, Toluol), 3.63–3.70 (m, 1H, PCH_2P), 3.73–3.83 (m, 1H, PCH_2P), 7.12–7.25 (m, 2.5H, Toluol).

^{13}C{^{1}H}-NMR [DEPT 135] (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = -16.5 (dd, $^2J_{PC}$ = 23.7 Hz, 4.1 Hz, Ir$\underline{C}H_2$ [CH_2]), 21.2 (s, Toluol [CH, CH_3]), 27.1 (s, $\underline{C}$4(Cy) [CH_2]), 27.4 (d, $^2J_{PC}$ = 3.6 Hz, $C(\underline{C}H_3)CH_2$ [CH, CH_3]), 27.8 (dd, J = 20.7 Hz, 9.5 Hz, [CH_2]), 28.6 (d, J_{PC} = 3.2 Hz [CH, CH_3]), 29.1 (d, $^2J_{PC}$ = 3.6 Hz, $C(\underline{C}H_3)_2CH_2$ [CH, CH_3]), 29.4 (s [CH_2]), 29.8 (s [CH_2]), 30.2 (d, $^2J_{PC}$ = 5.0 Hz, $C(\underline{C}H_3)$ [CH, CH_3]), 31.9 (d, $^2J_{PC}$ = 4.7 Hz, $C(\underline{C}H_3)$ [CH, CH_3]), 33.7 (d, $^1J_{PC}$ = 21.6 Hz, $\underline{C}$1(Cy) [CH, CH_3]), 34.0–34.4 (m, [CH_2]), 38.0 (t, $^1J_{PC}$ = 13.0 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$ [fehlt]), 39.5 (d, $^1J_{PC}$ = 6.8 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$ [fehlt]), 57.8 (ddd, $^1J_{PC}$ = 28.3 Hz, $^3J_{PC}$ = 5.1 Hz, 2.5 Hz, $\underline{C}(CH_3)_2CH_2$ [fehlt]), 125.3 (s, *p*-$\underline{C}$(Toluol) [CH, CH_3]), 128.2 (s, *m*-$\underline{C}$(Toluol) [CH, CH_3]), 129.0 (s, *o*-$\underline{C}$(Toluol) [CH, CH_3]), 138.0 (s, *i*-$\underline{C}$(Toluol) [fehlt]).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -58.0 (dd, $^2J_{PP}$ = 339.9 Hz, 12.5 Hz), -42.6 (d, N = 100 Hz), 3.8 (ddd, $^2J_{PP}$ = 339.9 Hz, 19.5 Hz, N = 9.7 Hz, variabel).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 2998 (m, CH), 2964 (s, CH), 2920 (s, CH), 2850 (s, CH), 2159 (m, IrH), 1465 (m), 1445 (m), 1364 (m), 1262 (s), 1174 (m), 1096 (s), 1029 (s), 1021 (s), 803 (s), 730 (m), 681 (w), 515 (w).

MS (LT-FAB, Toluol): m/z (%) = 856.4 (30) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 800.3 (7) [M^+ - C_4H_8], 777.5 (17) [M^+ - Br], 717.4 (3), 577.2 (12), 281 (30) [Cy_3PH^+].

b) In einem NMR-Rohr werden 4 mg (0006 mmol) **27** und 5 mg (0.059 mmol, 12 eq) wasserfreies LiBr (reinst) mit 0.4 ml [D$_8$]THF versetzt. Die farblosen Kristalle können erst nach Behandlung mit Ultraschall ganz in Lösung gebracht. ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektren nach 15 min zeigen 100 % **26**.

4.4.28 Chloro{2-{*t*-butyl[(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methyl]phosphino-κ*P*'}-2-methylpropyl-κ*C*[1]}hydrido(tricyclohexylphosphan)iridium(III) (27)

a) In einem Schlenkrohr mit Spindelventil werden 120 mg (0.148 mmol) **24** in 11 ml THF gelöst. Die orange Lösung wird bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Nach 1 d scheidet sich wenig dunkler Niederschlag ab. Nach 20 d wird der fahlgelbe Ansatz über eine Filterkanüle gefiltert, das Filtrat eingeengt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man extrahiert mit Toluol und muss wegen unlöslicher Anteile über Kieselgur filtrieren. Das fahlgelbe Filtrat wird bei tiefer Temperatur zur Kristallisation gestellt. Man erhält 19 mg (0.023 mmol, 16 % der Theorie) farblose Kristalle.

b) In einem Schlenkrohr mit Spindelventil werden 100 mg (0.123 mmol) **24** in 7 ml Toluol gelöst. Die orange Lösung wird bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Nach einigen Tagen scheidet sich wenig dunkler Niederschlag ab. Nach 20 d wird der fahlgelbe Ansatz über Kieselgur filtriert und mit Toluol nachgewaschen. Das Filtrat wird auf 7 ml eingeengt und bei tiefer Temperatur zur Kristallisation gestellt. Man erhält 66 mg (0.081 mmol, 66 % der Theorie) farblose Nadeln.

c) In einem Schlenkrohr werden 53 mg (0.065 mmol) **24** in 8 ml Toluol gelöst. Die gelbe Lösung wird unter magnetischem Rühren mit einer 300 W-Wolframfaden-Glühbirne der Fa. Südlicht durch eine Fensterglasscheibe bestrahlt. Nach 140 min wird die nunmehr farblose Lösung über eine Kanüle mit Filterpapier filtriert und bei tiefer Temperatur zur Kristallisation gestellt. Man erhält 29 mg (0.036 mmol, 55 % der Theorie) eines farblosen Kristallgeflechts.

27 ist schwer löslich in Hexan und Aceton, mäßig in Benzol und löslich in Dichlormethan. Die Löslichkeit in Toluol übersteigt kaum 10 mg ml^{-1}.

Elementaranalyse:	$C_{70}H_{142}Cl_2Ir_2P_6 \cdot C_7H_8$	(1717.23)		
berechnet	C 53.86	H 8.80	Cl 4.13	P 10.82
gefunden	C 53.84	H 9.03	Cl 4.14	P 10.69

Schmelzpunkt: 188 °C (Zersetzung, ab 183 °C Gelbfärbung)

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_8$]THF): δ = -17.93 (ddd, $^2J_{PH}$ = 168.4 Hz, 20.7 Hz, 5.4 Hz, 1H, IrH), 1.18 (d, J = 13.3 Hz), 1.26 (d, $^3J_{PH}$ = 13.8 Hz, C(CH$_3$)$_3$, 1.37 (d, $^3J_{PH}$ = 10.4 Hz, 9H, C(CH$_3$)$_3$), 1.48–2.20 (m), 1.55 (d, $^3J_{PH}$ = 11.9 Hz, 9H, C(CH$_3$)$_3$), 2.31 (s, 1.5H, Toluol), 3.80–3.87 (m, 2H, PCH$_2$P), 7.05–7.22 (m, 2.5H, Toluol).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]THF): δ = -56.1 (dd, $^2J_{PP}$ = 350.8 Hz, 12.2 Hz), -41.0 (m, variabel), 6.7 (dd, $^2J_{PP}$ = 350.8 Hz, 19.4 Hz).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD$_2$Cl$_2$): δ = -18.01 (ddd, $^2J_{PH}$ = 170.0 Hz, 20.2 Hz, 5.5 Hz, 1H, IrH), 1.17 (d, J = 13.3 Hz), 1.25 (d, $^3J_{PH}$ = 13.3 Hz, 9H, C(CH$_3$)$_3$), 1.34 (d, $^3J_{PH}$ = 10.5 Hz, 9H, C(CH$_3$)$_3$),

1.51 (d, J = 15.3 Hz), 1.52 (d, $^3J_{PH}$ = 12.2 Hz, 9H, C(CH_3)$_3$), 1.54–2.16 (m, Cy), 2.34 (s, 1.5H, Toluol), 3.61–3.84 (m, 2H, PCH_2P), 7.10–7.29 (m, 2.5H, Toluol).

^{13}C{^{1}H}-NMR [DEPT 135] (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -18.1 (dd, $^2J_{PC}$ = 24.4 Hz, 4.2 Hz, Ir<u>C</u>H_2 [CH_2]), 21.2 (s, Toluol [CH, CH_3]), 27.1 (s, <u>C</u>4(Cy) [CH_2]), 27.6 (d, $^2J_{PC}$ = 3.9 Hz, C(<u>C</u>H_3)CH_2 [CH, CH_3]), 27.9 (t, N = 17.5 Hz [CH_2]), 28.7 (d, J_{PC} = 3.9 Hz [CH, CH_3]), 29.2 (d, $^2J_{PC}$ = 3.9 Hz, C(<u>C</u>H_3)$_2CH_2$ [CH, CH_3]), 29.4 (d, J_{PC} = 24.1 Hz [CH_2]), 30.1 (d, $^2J_{PC}$ = 4.9 Hz, C(<u>C</u>H_3) [CH, CH_3]), 31.7 (d, $^2J_{PC}$ = 5.4 Hz, C(<u>C</u>H_3) [CH, CH_3]), 33.1 (d, $^1J_{PC}$ = 21.2 Hz, <u>C</u>1(Cy) [CH, CH_3]), 33.3–33.8 (m [fehlt]), 34.1–34.5 (m, N = 26.5 Hz, [CH_2]), 37.9 (t?, $^1J_{PC}$ ≈ 13.5 Hz, <u>C</u>(CH_3)$_3$ [fehlt]), 39.1 (d, $^1J_{PC}$ = 5.9 Hz, <u>C</u>(CH_3)$_3$ [fehlt]), 57.9 (ddd, $^1J_{PC}$ = 28.6 Hz, $^3J_{PC}$ = 5.0 Hz, 2.5 Hz, <u>C</u>(CH_3)$_2CH_2$ [fehlt]), 125.3 (s, *p*-<u>C</u>(Toluol) [CH, CH_3]), 128.2 (s, *m*-<u>C</u>(Toluol) [CH, CH_3]), 129.0 (s, *o*-<u>C</u>(Toluol) [CH, CH_3]), 138.0 (s, *i*-<u>C</u>(Toluol) [fehlt]).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -56.4 (dd, $^2J_{PP}$ = 346.0 Hz, 12.5 Hz), -39.9 (dd, $^2J_{PP}$ = 19.5 Hz, 12.5 Hz), 6.5 (dd, $^2J_{PP}$ = 346.0 Hz, 19.5 Hz).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962 (s, CH), 2923 (s, CH), 2849 (s, CH), 2157 (variabel, m, IrH), 1468 (m), 1445 (m), 1366 (m), 1266 (w), 1174 (m), 1110 (w), 1097 (w), 1022 (m), 1006 (m), 814 (m), 795 (w), 730 (m), 696 (w), 677 (w), 515 (w).

MS (LT-FAB, Toluol): m/z (%) = 812.4 (4) [M^+: korrektes Isotopenmuster], 777.5 (4) [M^+ - Cl], 756.4 (3) [M^+ - C_4H_8], 281 (2) [Cy_3PH^+].

d) In einem NMR-Rohr werden 5 mg (0.006 mmol) **26** und 12 mg (0.290 mmol, 53 eq) wasserfreies LiCl mit 0.4 ml [D_8]THF versetzt. Die farblosen Kristalle können auch nach Behandlung mit Ultraschall nicht vollständig in Lösung gebracht werden. NMR-Spektren, die nach 15, 30 und 90 min aufgenommen werden, sind alle deckungsgleich. Sie zeigen neben Signalen von **26** 88 % **27** gemäß den Hydrid-Resonanzen im ^{1}H-NMR bzw. 74 % laut ^{31}P{^{1}H}-NMR.

4.4.29 Kinetik der Bildung von Chloro{2-{*t*-butyl[(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methyl]phosphino-κ*P*'}-2-methylpropyl-κ*C*^{1}}hydrido(tricyclohexylphosphan)iridium(III) (27)

In zwei abschmelzbare NMR-Rohre werden je 4 mg (0.005 mmol) **24** eingewogen, in eines davon zusätzlich 15 mg (0.053 mmol, 11 eq) feinkristallines PCy_3. Man versetzt mit 0.4 ml [D_8]THF, schmilzt die Rohre ab und löst die Ansätze vollständig durch kurze Behandlung mit Ultraschall.

Die NMR-Rohre werden nach einer ersten Messung in einen wassergefüllten, doppelwandigen Glasbecher mit Septum gesteckt, der von thermostatiertem Wasser von 25 °C durchflossen wird. Die Bestrahlung erfolgt mit einer 300 W-Wolframfaden-Glühbirne der Fa. Südlicht durch eine Fensterglasscheibe. Der Abstand Glühbirne-NMR-Rohre beträgt etwa 20 cm. Das Integral des

Toluol-Signals bei δ = 2.31 wird bei der Auswertung auf einen konstanten Wert gesetzt und anhand dieser Referenz die Intensitätsänderung der Signale der Methylenbrücke des koordinierten Chelatliganden (**1**) verfolgt (Abb. 64).

Tabelle 55 Konzentrationen c von Edukt **24** und Produkt **27** nach verschiedenen Bestrahlungszeiten t.

	24 in [D$_8$]THF		**24** + 11 eq PCy$_3$ in [D$_8$]THF	
t [min]	c(**24**) [mol l^{-1}]	c(**27**) [mol l^{-1}]	c(**24**) [mol l^{-1}]	c(**27**) [mol l^{-1}]
0	0.01225	0	0.01225	0
3	0.01167	0.00037	0.01172	–
8	0.01098	0.00092	0.01056	–
15	0.00999	0.00181	0.00884	0.00078
25	0.00909	0.00266	0.00771	0.00172
40	0.00753	0.00428	0.00614	0.00332
60	0.00753	0.00633	0.00414	0.00597
80	0.00371	0.00818	0.00230	0.00795
110	0.00151	0.01022	0.00015	0.01046

4.4.30 Verhalten von Chloro(trimethylylphosphan)[bis(di-*t*-butylphosphino-κ*P*)methan]-iridium(I) (28) gegenüber Licht

14 mg (0.022 mmol) **28** werden in einem NMR-Rohr unter Schütteln in 0.4 ml [D$_8$]Toluol gelöst. Die orange Lösung wird für 4 h dem Licht einer 300 W Wolframfaden-Glühbirne der Fa. Südlicht ausgesetzt. Da NMR-spektroskopisch keine Reaktion erkennbar ist, wird das NMR-Rohr anschließend für 21 d in Fensternähe dem Tageslicht ausgesetzt, wobei eine langsame Entfärbung einsetzt.

^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = -13.12 (ddd, $^2J_{PH}$ ≈ 177.2 Hz, 18.6 Hz, 8.6 Hz, 1H, IrH), 0.86 (d, *J* = 12.9 Hz), 0.92–2.03 (m), 1.05 (d, $^3J_{PH}$ = 13.2 Hz, C(CH$_3$)$_3$), 1.11 (d, $^3J_{PH}$ = 10.9 Hz, C(CH$_3$)$_3$), 1.42 (dd, $^2J_{PH}$ = 9.5 Hz, $^4J_{PH}$ = 2.0 Hz, P(CH$_3$)$_3$), 3.25–3.38 (m, 1H, PCH$_2$P), 3.39–3.55 (m, 1H, PCH$_2$P).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]Toluol): δ = -68.7 (dd, $^2J_{PP}$ = 379.8 Hz, 5.6 Hz), -44.8 (dd, $^2J_{PP}$ = 378.7 Hz, 2.2 Hz), -44.6 (dd, $^2J_{PP}$ = 379.8 Hz, 9.5 Hz) -38.7 (d, *N* = 4.5 Hz), -31.1 (dd, *N* = 23.4 Hz, 5 Hz), -30.4 (d, *N* = 16.8 Hz), -29.7 (d, *N* = 14.5 Hz), 30.8 (s).

Der Versuch wird in [D$_8$]THF wiederholt. Dabei wird ein abgeschmolzenes NMR-Rohr zuerst 8 h mit einer 300 W-Wolframfaden-Glühbirne der Fa. Südlicht bestrahlt, wonach nur eine geringe Umsetzung zu detektieren ist. Daraufhin wird der Ansatz 22 d auf dem Dach dem Sonnenlicht ausgesetzt. Bei dieser Reaktionsführung werden NMR-Spektren wie oben erhalten, es tritt jedoch mehr Zersetzung auf.

5 Anhang

5.1 Kernresonanzspektren

In diesem Abschnitt sind die NMR-Spektren abgebildet, die nicht im Allgemeinen Teil stehen. Die Lösungsmittelsignale in den Spektren sind mit einem Stern gekennzeichnet.

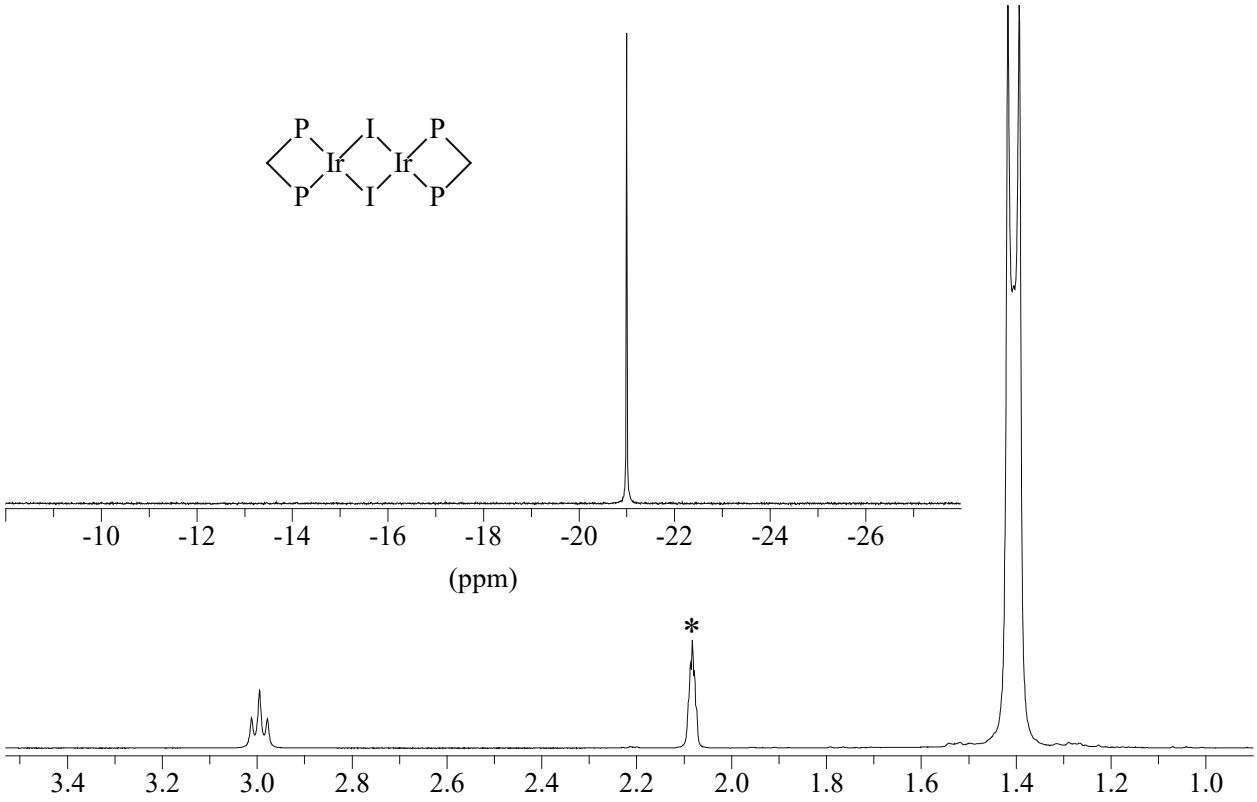


Abb. 69 {(κ^2-dtbpm)Ir(μ-I)}$_2$ (**4**): ^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_8$]Toluol) unten, ^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]Toluol) oben.

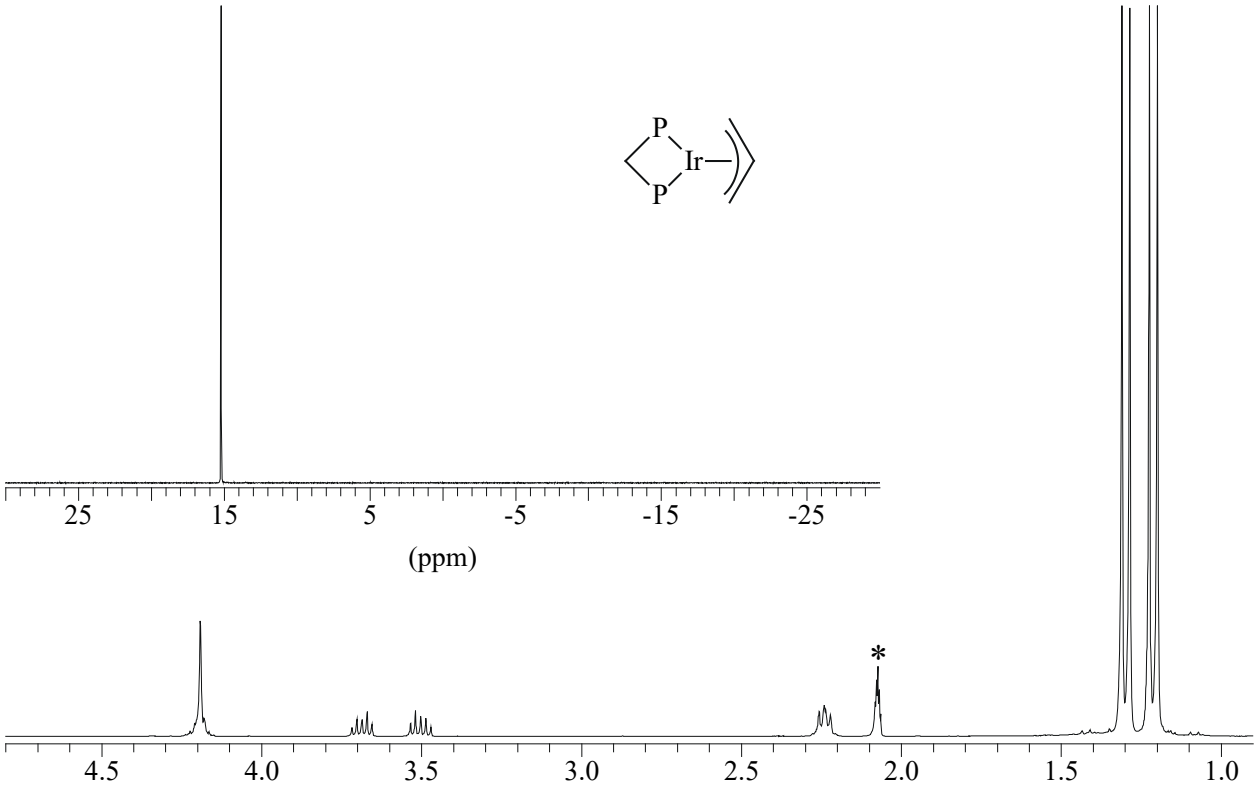


Abb. 70 (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C$_3$H$_5$) (**14**): ^{1}H-NMR (500 MHz, [D$_8$]Toluol) unten, ^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D$_8$]Toluol) oben.

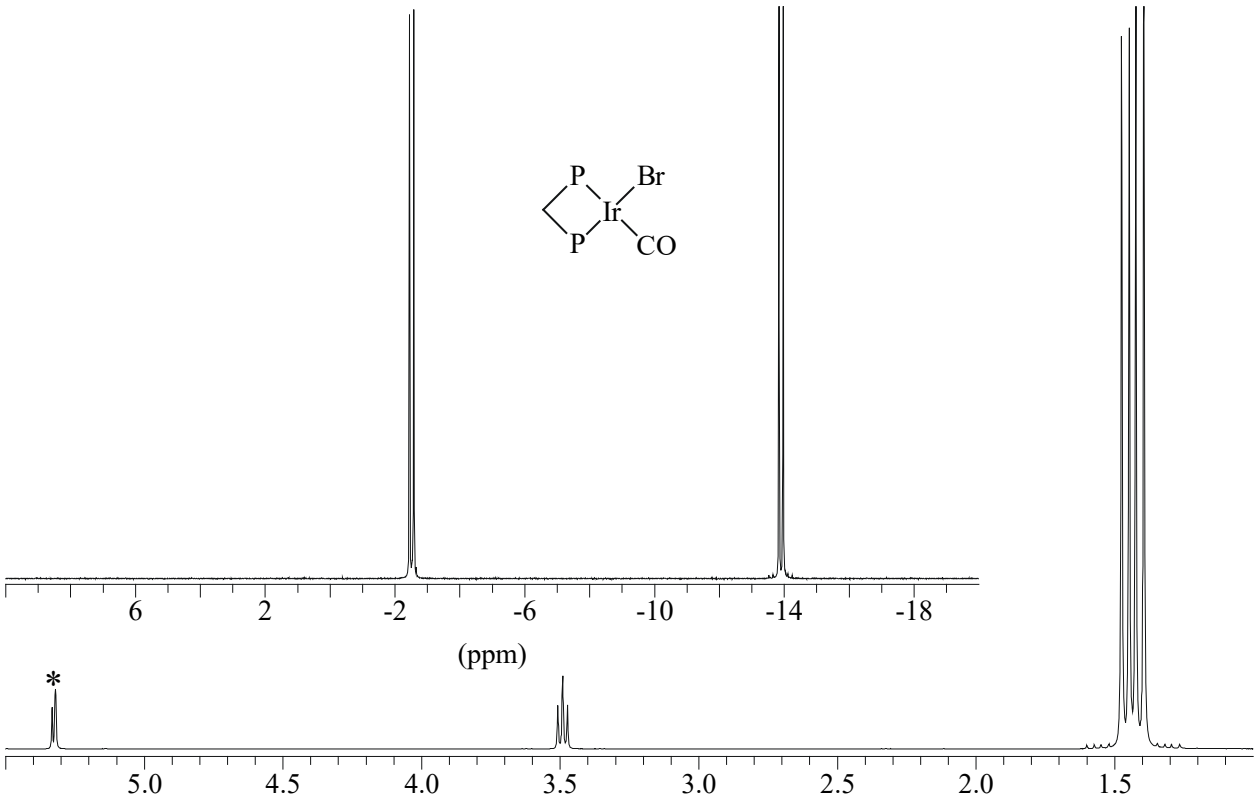


Abb. 71 (κ^2-dtbpm)IrBr(CO) (**16**): ^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) unten, $^{31}P\{^1H\}$-NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2) oben.

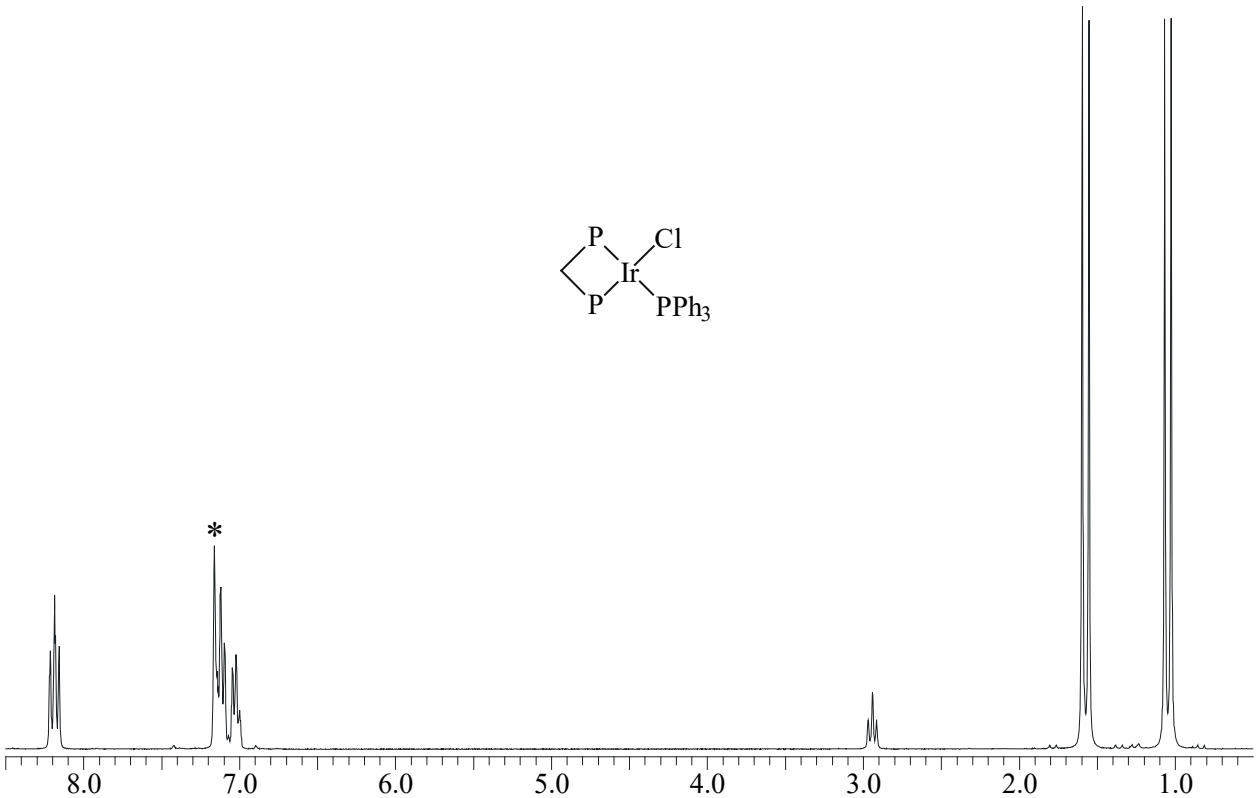


Abb. 72 (κ^2-dtbpm)IrCl(PPh_3) (**19**): ^{1}H-NMR (300 MHz, [D_6]Benzol).

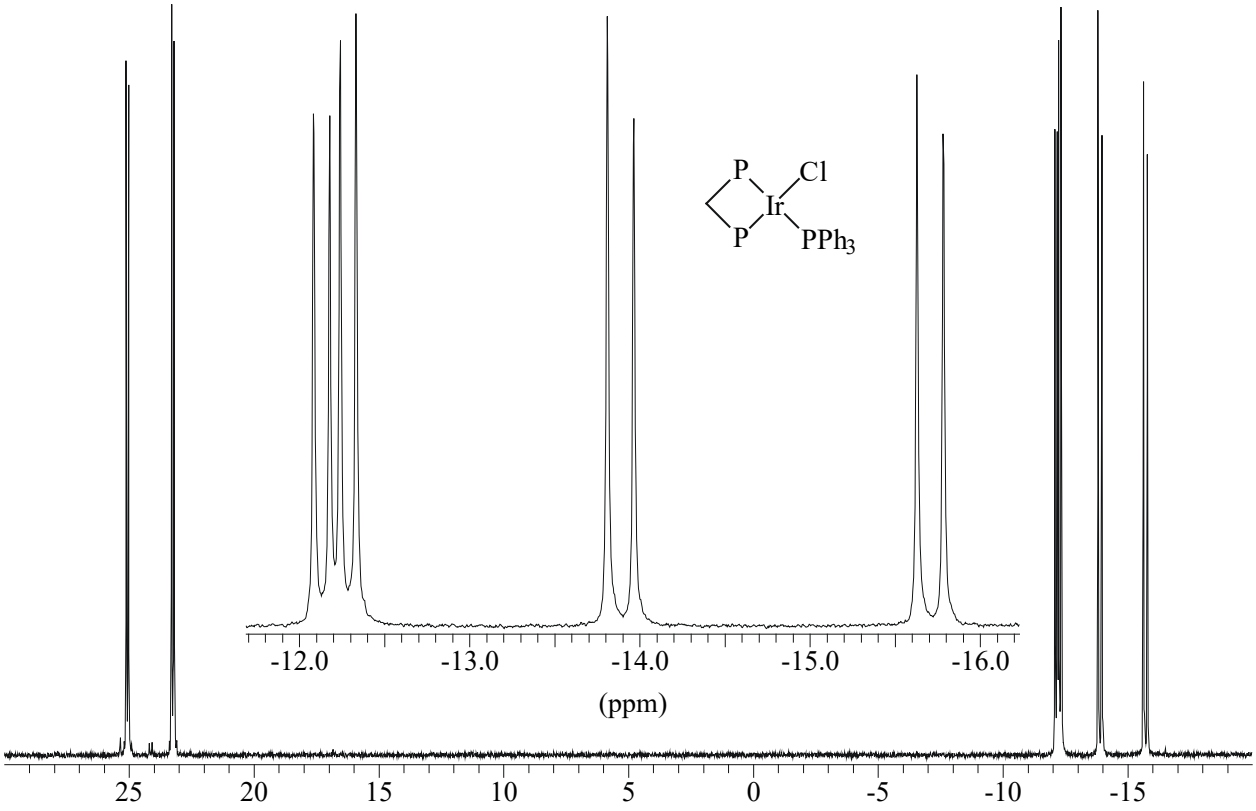


Abb. 73 (κ^2-dtbpm)IrCl(PPh_3) (**19**): $^{31}P\{^1H\}$-NMR (202.5 MHz, [D_6]Benzol).

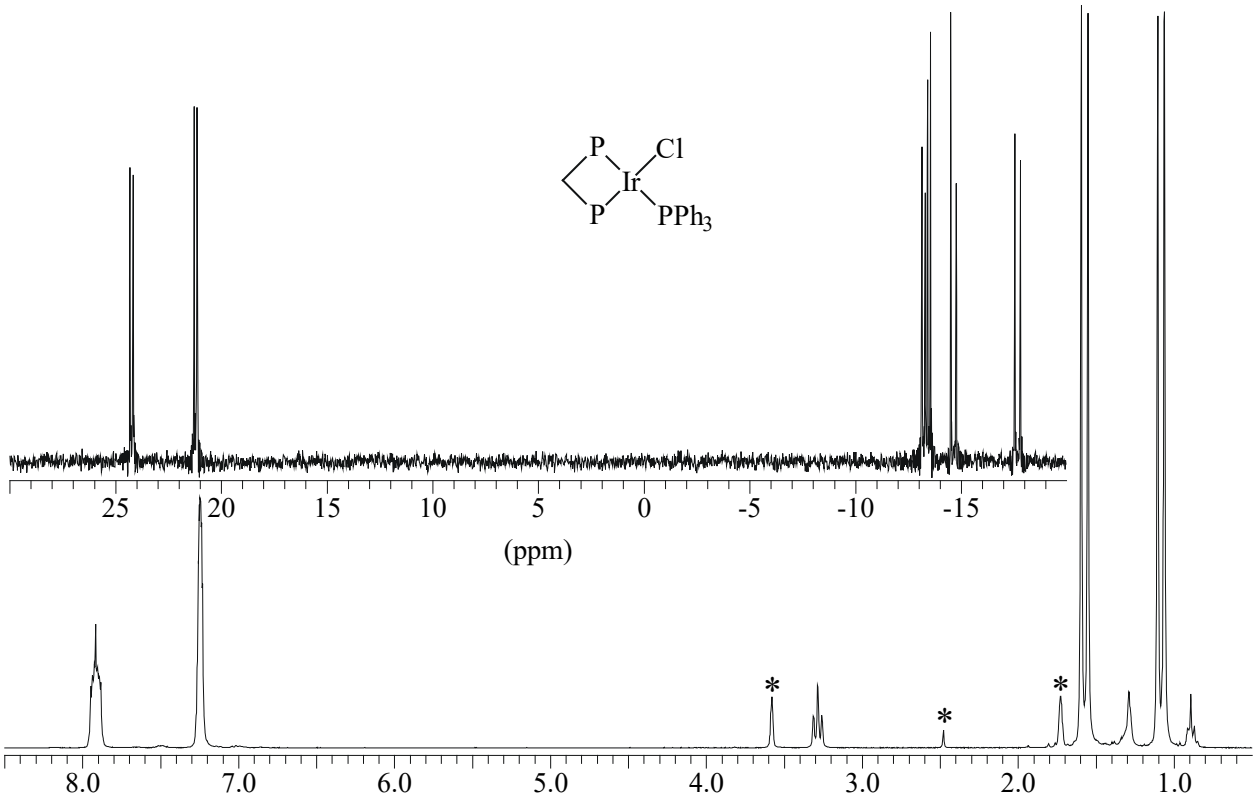


Abb. 74 (κ^2-dtbpm)IrCl(PPh_3) (**19**): ^1H-NMR (300 MHz, [D_8]THF) unten, $^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.5 MHz, [D_8]THF) oben.

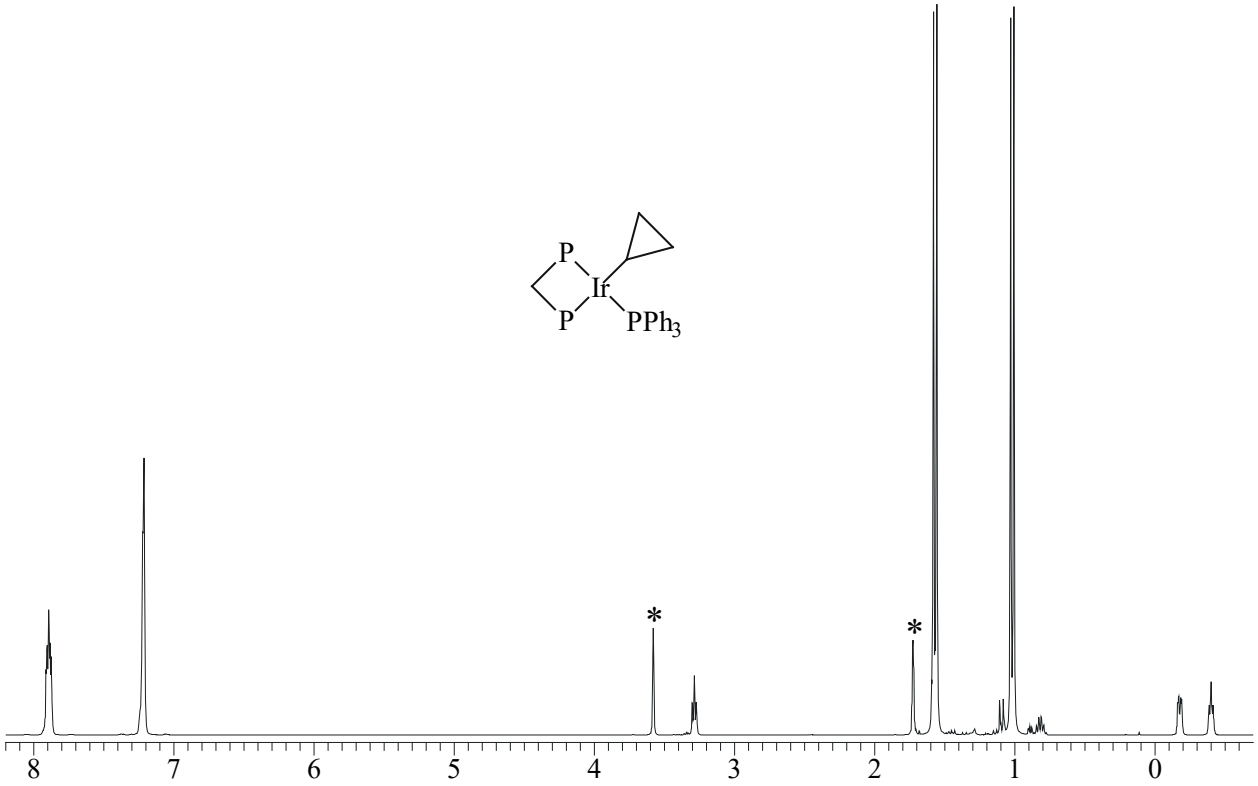


Abb. 75 (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PPh_3) (**20**): ^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]THF).

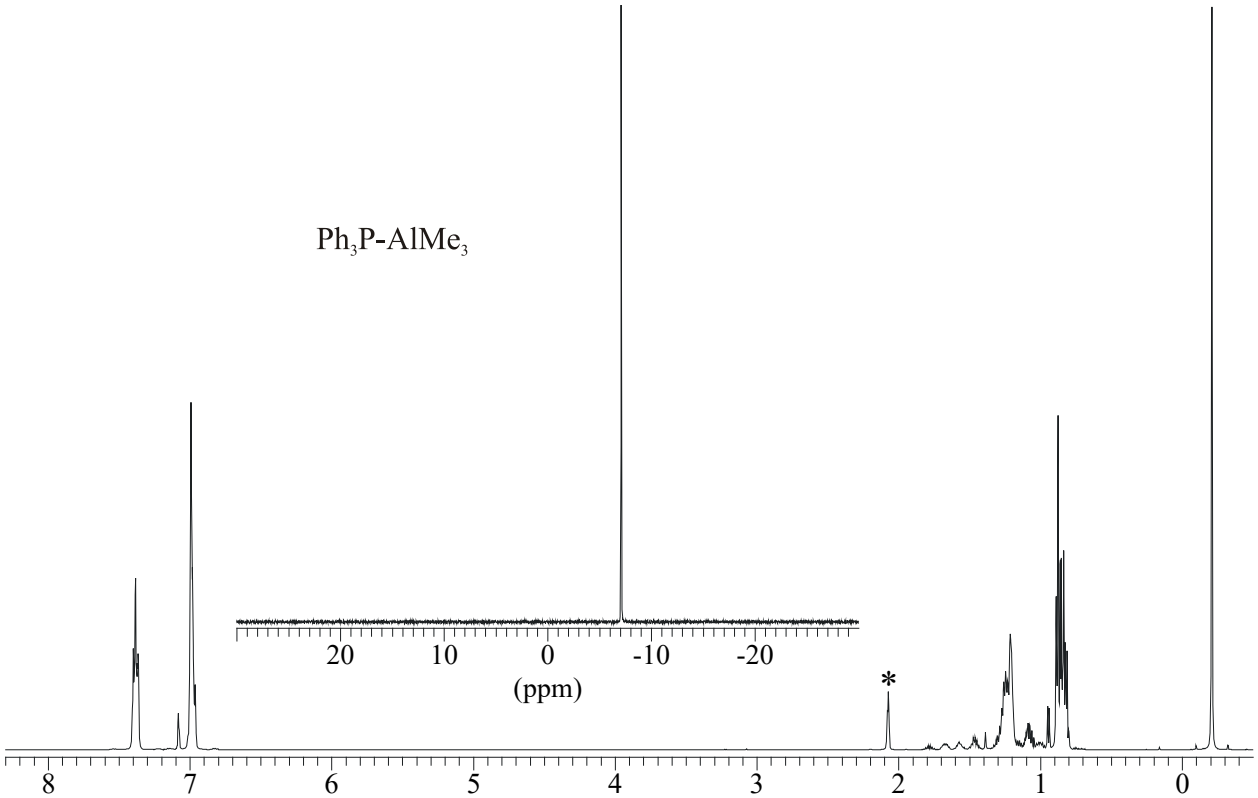


Abb. 76 Ph_3PAlMe_3 (**22**) mit Hexan: ^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]Toluol) unten, $^{31}P\{^1H\}$-NMR (202.5 MHz, [D_8]Toluol) oben.

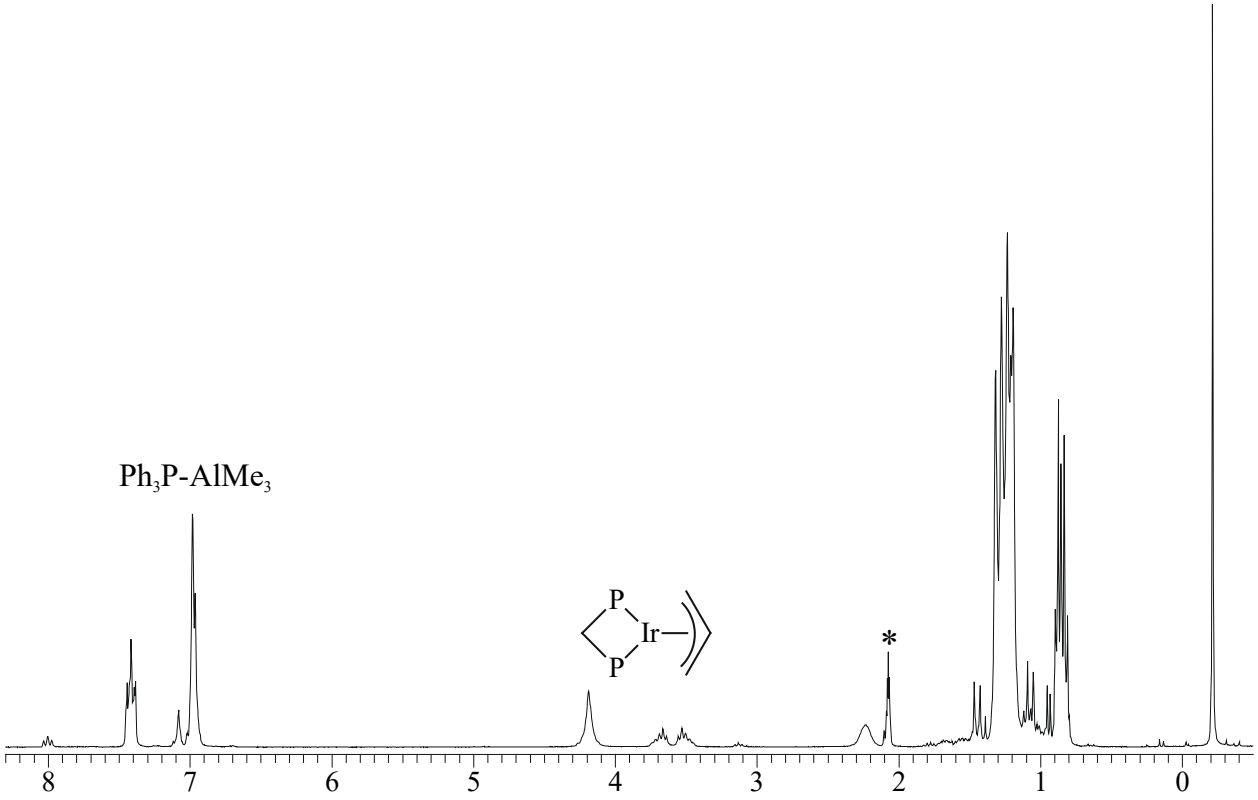


Abb. 77 Umsetzung von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PPh_3) (**20**) mit $AlMe_3$ in Hexan: ^{1}H-NMR (300 MHz, [D_8]Toluol).

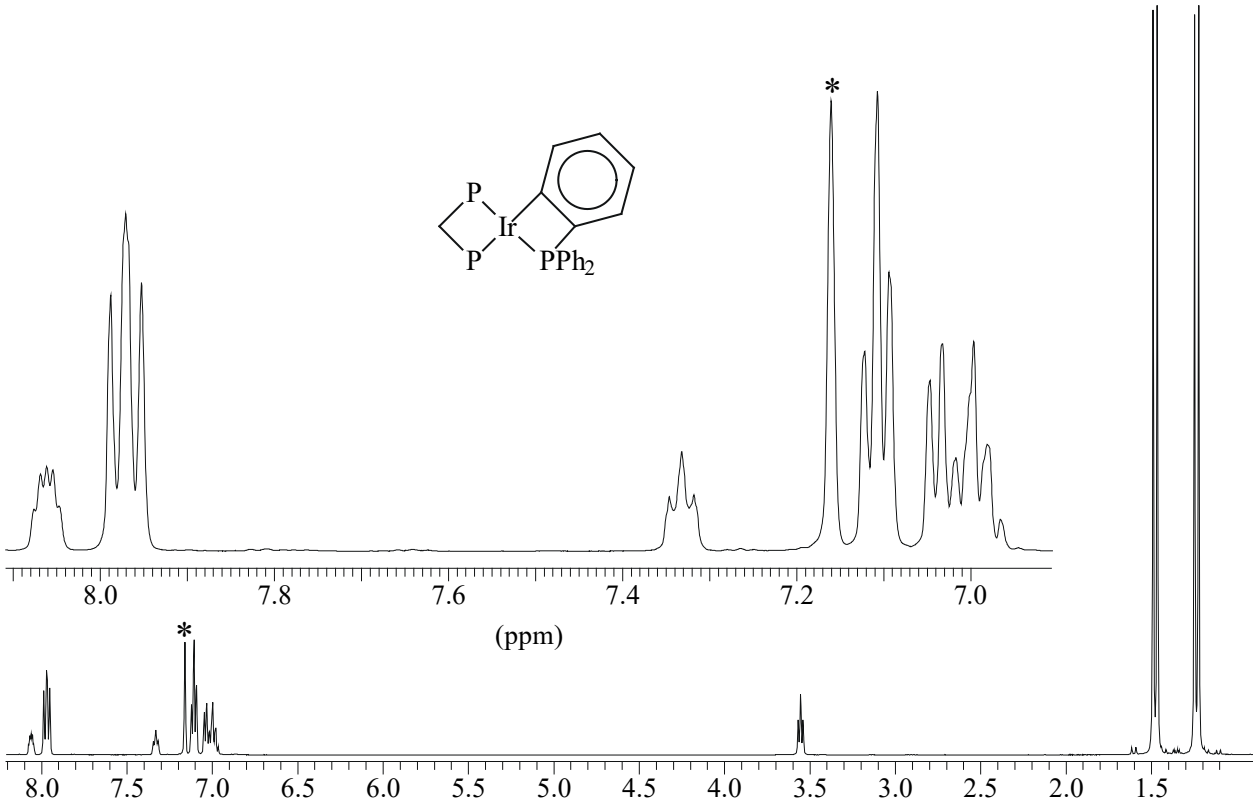


Abb. 78 (κ^2-dtbpm)Ir(κ^2-$C_6H_4PPh_2$) (**23**): ^{1}H-NMR (500 MHz, [D_6]Benzol).

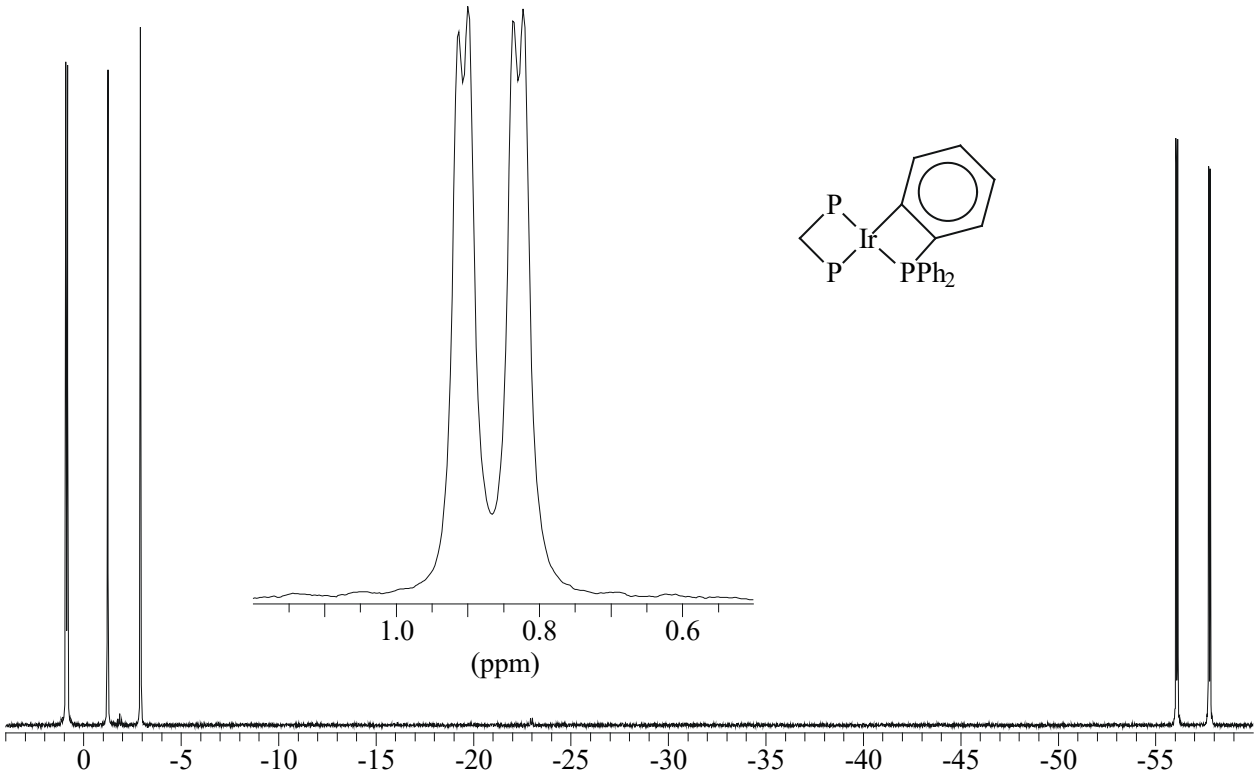


Abb. 79 (κ^2-dtbpm)Ir(κ^2-$C_6H_4PPh_2$) (**23**): $^{31}P\{^1H\}$-NMR (202.5 MHz, [D_6]Benzol). Das Signal bei tiefstem Feld ist herausvergrößert.

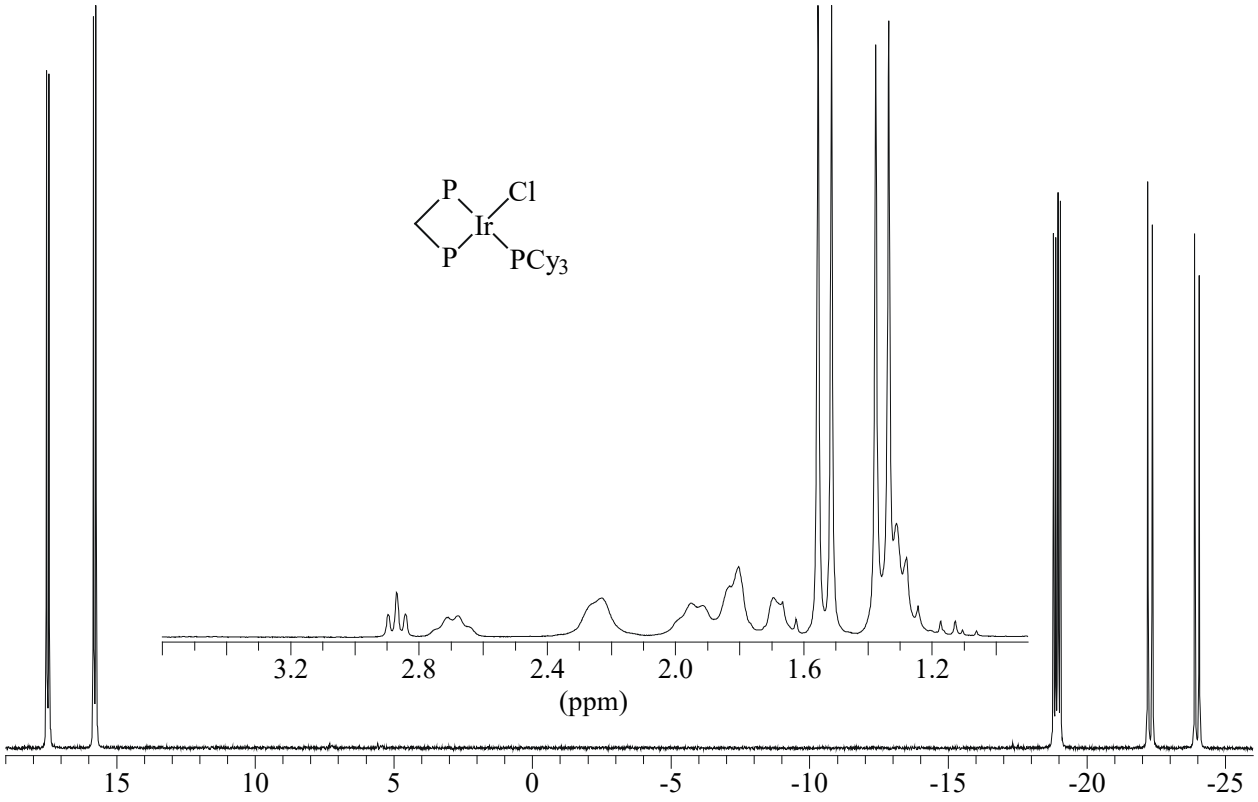


Abb. 80 (κ^2-dtbpm)IrCl(PCy_3) (**24**): Oben ^{1}H-NMR (300 MHz, [D_6]Benzol), unten $^{31}P\{^1H\}$-NMR (202.5 MHz, [D_6]Benzol).

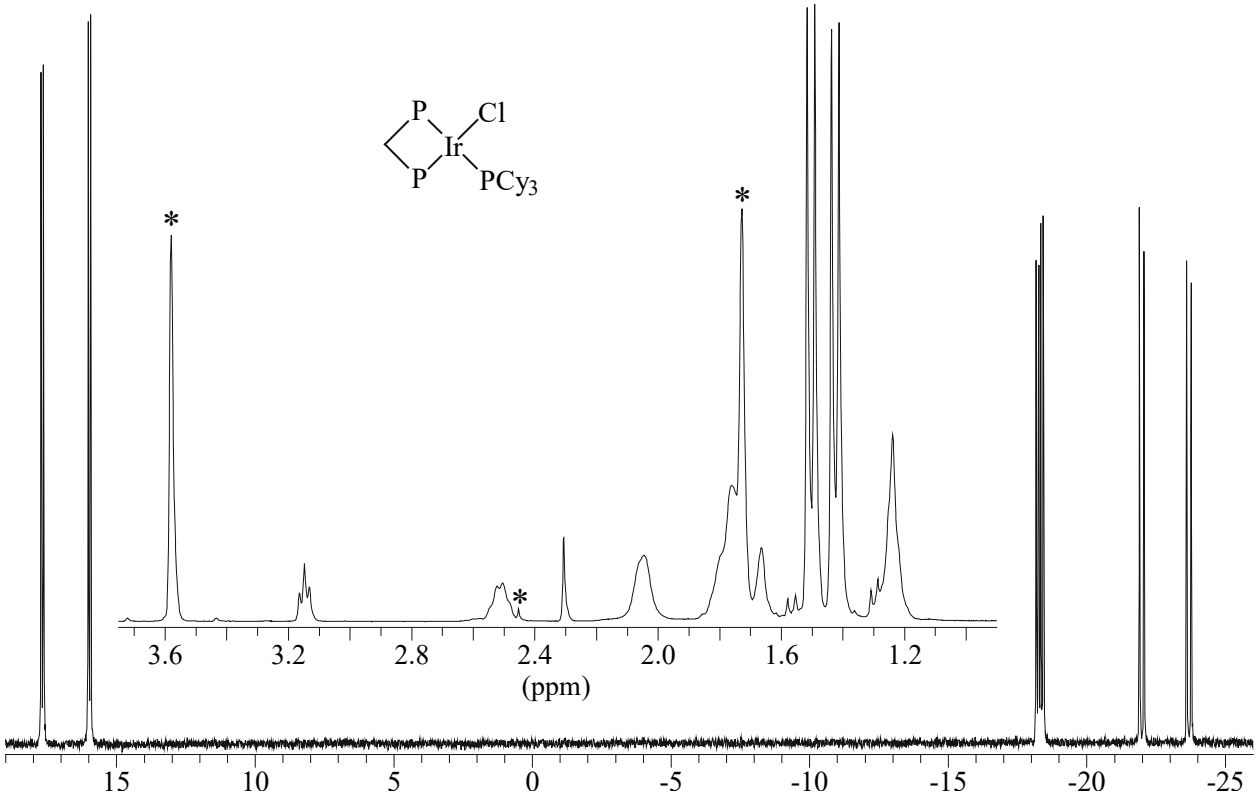


Abb. 81 (κ^2-dtbpm)IrCl(PCy_3) (**24**): Oben ^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]THF), unten $^{31}P\{^1H\}$-NMR (202.5 MHz, [D_8]THF).

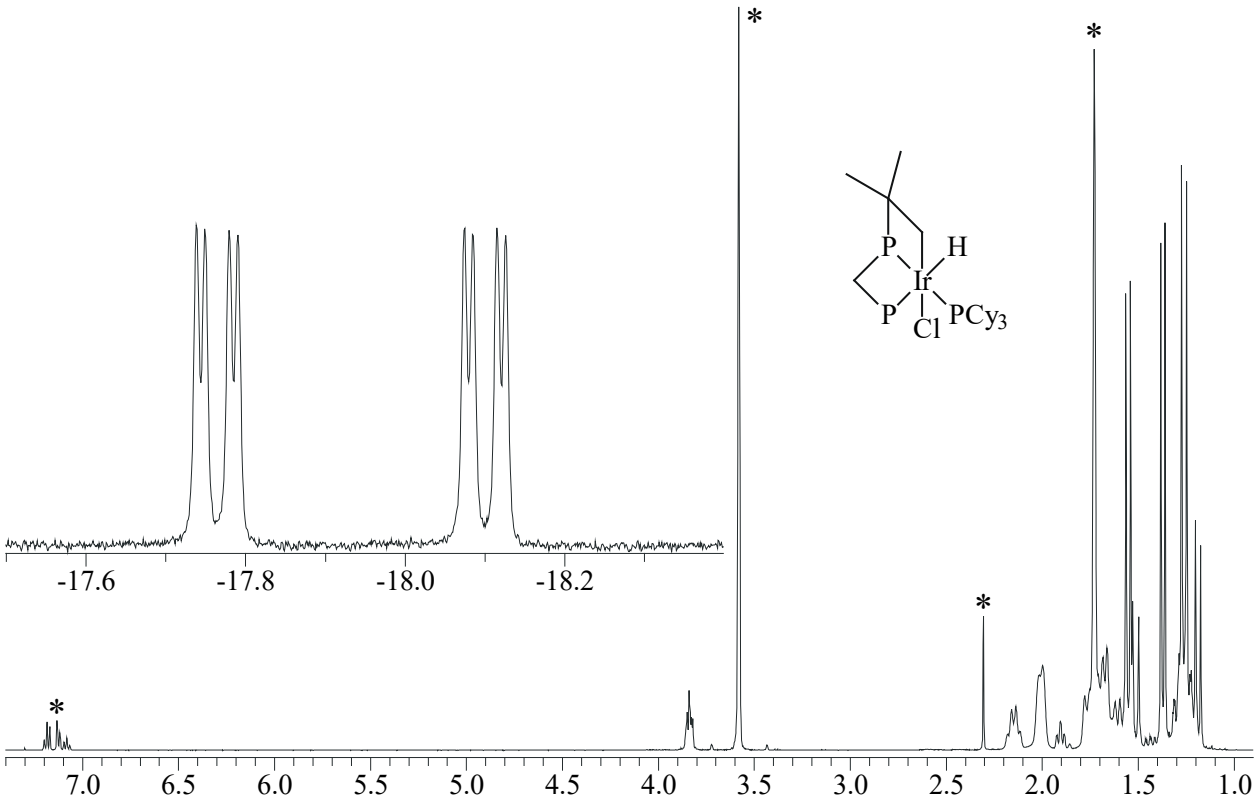


Abb. 82 (κ^3-dtbpm´)IrClH(PCy_3) (**27**): ^{1}H-NMR (500 MHz, [D_8]THF).

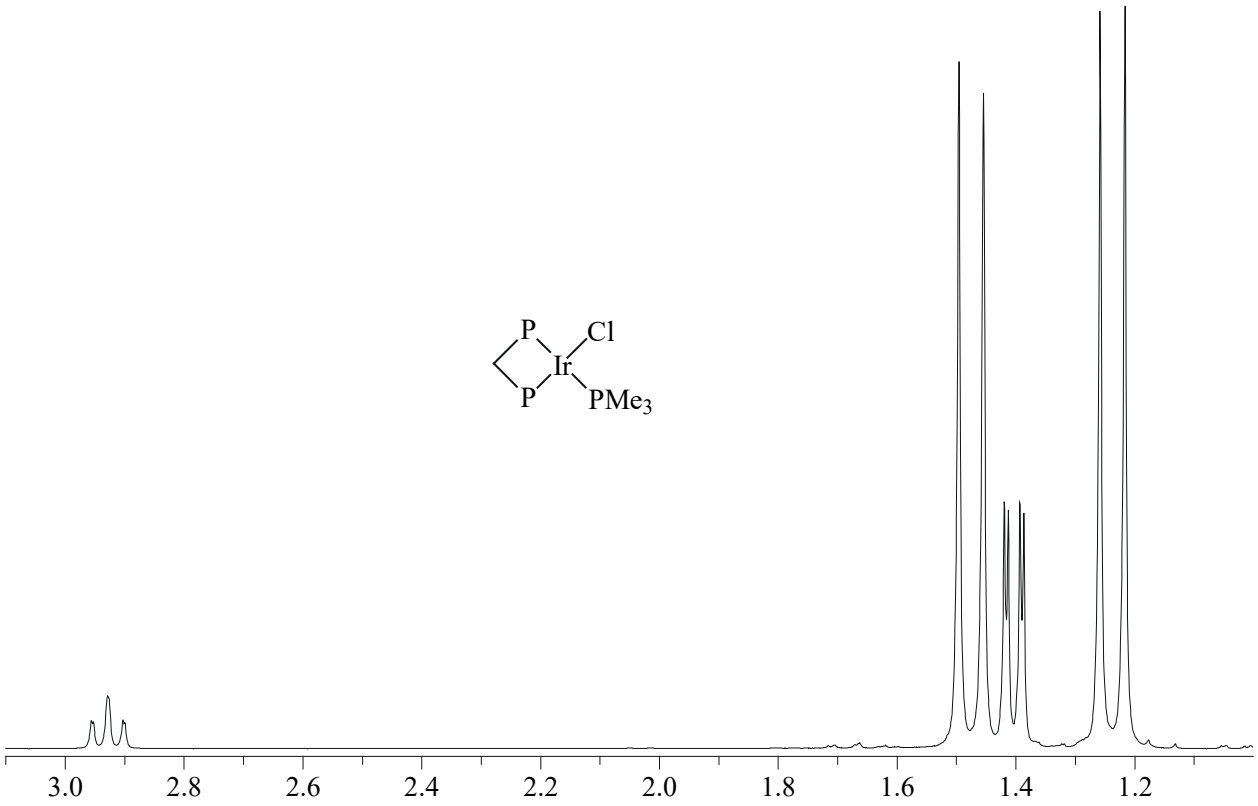


Abb. 83 (κ^2-dtbpm)IrCl(PMe_3) (**28**): ^{1}H-NMR (300 MHz, [D_6]Benzol).[199]

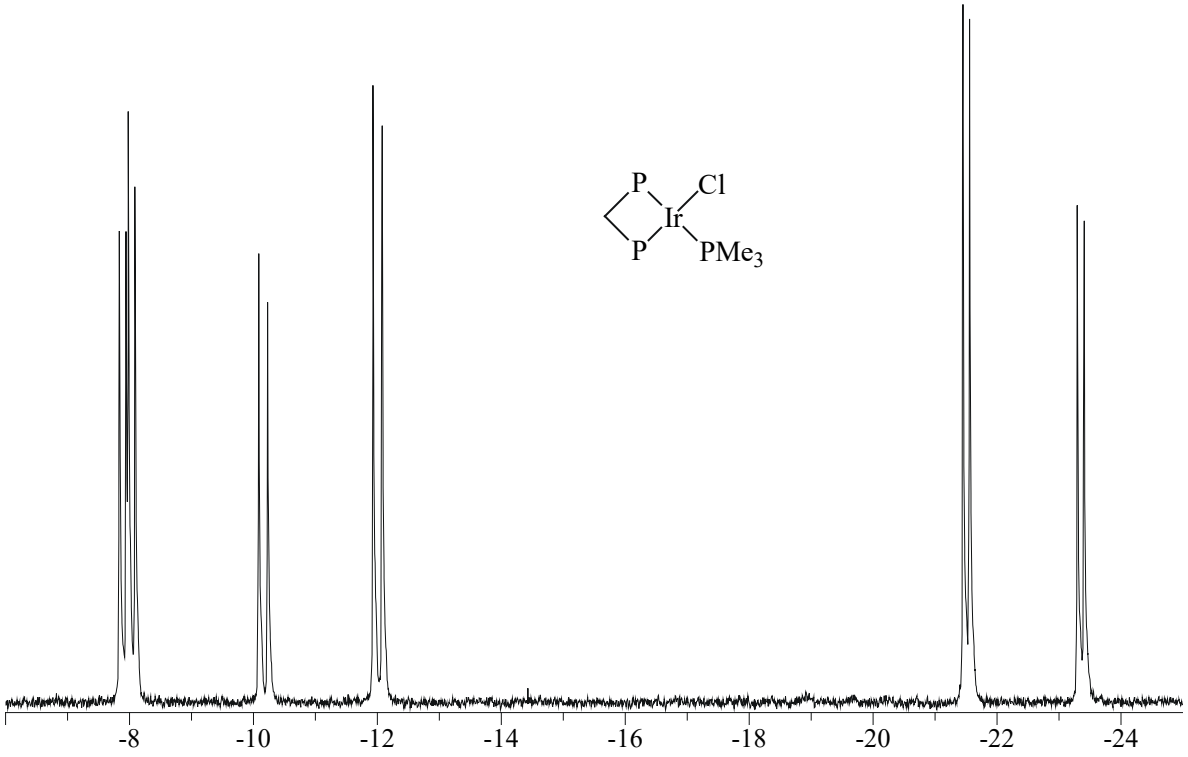


Abb. 84 (κ^2-dtbpm)IrCl(PMe_3) (**28**): ^{31}P{^{1}H}-NMR (202.5 MHz, [D_8]Toluol).

5.2 Technische Details der Röntgenstrukturanalysen

5.2.1 Strukturanalyse von {(κ^2-dtbpm)Ir(μ-I)}$_2$ (4)

Ein orange Kristall von **4** wurde in Norcaran durch kalt Stellen auf -40 °C erhalten.[245] Ein Kristall der Größe $0.15 \times 0.06 \times 0.06$ mm^3 überstand die Entnahme aus dem NMR-Rohr und die nachfolgende Präparation. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K$_\alpha$-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raums durchgeführt (SADABS).[248] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-PLUS 5.10).[249]

Tabelle 56 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **4**.

Summenformel	$C_{34}H_{76}I_2Ir_2P_4$
Molekulargewicht M_r	1247.12
Messtemperatur *T*	200(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Formeleinheiten pro Zelle Z	8
Gitterkonstanten	a = 23.8048(3) Å α = 90°
	b = 15.9520(3) Å β = 107.084(1)°
	c = 24.1559(5) Å γ = 90°
Zellvolumen V	8768.1(3) Å^3
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.889 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient μ	7.640 mm^{-1}
Kristallform	Polyeder
Gemessener Θ-Bereich	1.43–25.62°
Indexgrenzen	$-28 \le h \le 27$, $-18 \le k \le 18$, $-28 \le l \le 28$
Zahl der gemessenen Reflexe	64284
Zahl der unabhängigen Reflexe	15118 (R(int) = 0.0903)
Zahl der beobachteten Reflexe	9655 ($I > 2\sigma(I)$)
Maximale und minimale Transmission	0.80 und 0.66
Daten / Restraints / Parameter	15118 / 0 / 805
Goodness-of-fit an F^2	1.03
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.044, wR2 = 0.061
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1020, wR2 = 0.0745
Maximale und minimale Restelektronendichte	2.39 und -1.32 e Å^{-3}

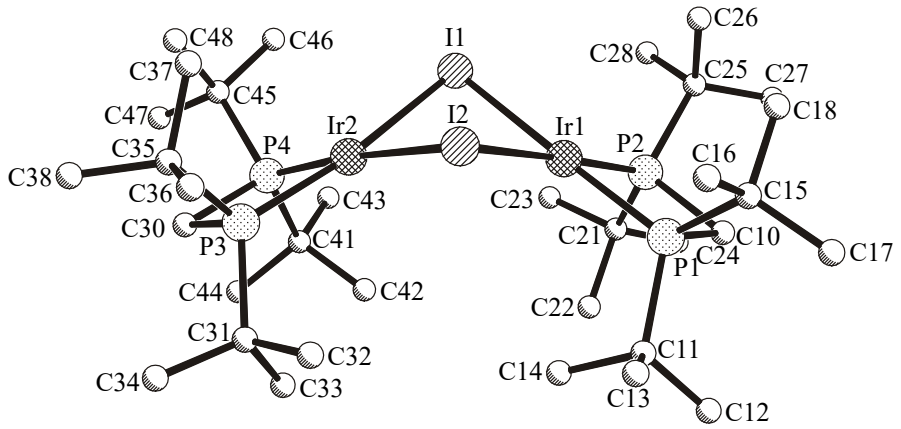


Tabelle 57 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] für **4**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Die Bezeichnungen der Atome in den zwei unabhängigen Molekülen der Elementarzelle unterscheiden sich bei äquivalenter Position im Molekül nur in der Endziffer.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir11	0.2489(1)	0.1087(1)	0.8051(1)	0.0245(1)
Ir21	0.2941(1)	0.2304(1)	0.9335(1)	0.0207(1)
I11	0.1880(1)	0.2092(1)	0.8555(1)	0.0356(2)
I21	0.3356(1)	0.2241(1)	0.8410(1)	0.0310(2)
P11	0.2922(1)	0.0173(2)	0.7618(1)	0.0291(7)
P21	0.1823(1)	0.0096(2)	0.7727(1)	0.0288(7)
P31	0.3745(1)	0.2595(2)	1.0043(1)	0.0224(6)
P41	0.2662(1)	0.2274(2)	1.0129(1)	0.0227(6)
C101	0.2275(4)	-0.0547(6)	0.7374(4)	0.028(3)
C111	0.3583(4)	-0.0454(6)	0.8080(5)	0.035(3)
C121	0.4161(5)	-0.0087(7)	0.8038(5)	0.063(4)
C131	0.3604(5)	-0.0368(7)	0.8711(5)	0.057(4)
C141	0.3555(5)	-0.1375(7)	0.7919(5)	0.057(4)
C151	0.3089(5)	0.0464(7)	0.6917(4)	0.035(3)
C161	0.3551(5)	0.1171(7)	0.7010(5)	0.056(4)
C171	0.3261(5)	-0.0279(7)	0.6607(4)	0.054(4)
C181	0.2528(5)	0.0845(7)	0.6506(4)	0.057(4)
C211	0.1605(5)	-0.0639(6)	0.8248(5)	0.039(3)
C221	0.2181(5)	-0.1007(7)	0.8658(5)	0.058(4)
C231	0.1325(5)	-0.0182(7)	0.8656(5)	0.053(3)
C241	0.1230(5)	-0.1382(7)	0.7954(5)	0.057(4)
C251	0.1119(4)	0.0380(7)	0.7148(4)	0.038(3)
C261	0.1222(5)	0.1170(8)	0.6832(5)	0.075(4)
C271	0.0878(5)	-0.0296(8)	0.6711(5)	0.064(4)
C281	0.0632(4)	0.0628(8)	0.7423(5)	0.062(4)
C301	0.3389(4)	0.2565(6)	1.0635(4)	0.026(2)
C311	0.4392(4)	0.1835(6)	1.0291(4)	0.031(3)
C321	0.4650(4)	0.1650(6)	0.9797(5)	0.043(3)
C331	0.4151(5)	0.0989(6)	1.0415(5)	0.054(3)
C341	0.4860(4)	0.2133(7)	1.0831(4)	0.053(3)
C351	0.4080(4)	0.3696(6)	1.0041(4)	0.028(2)
C361	0.4584(4)	0.3679(6)	0.9766(4)	0.043(3)

C371	0.3606(4)	0.4273(6)	0.9659(4)	0.037(3)
C381	0.4298(5)	0.4090(7)	1.0647(4)	0.047(3)
C411	0.2427(4)	0.1216(6)	1.0368(4)	0.028(2)
C421	0.2645(4)	0.0525(6)	1.0048(4)	0.037(3)
C431	0.1750(4)	0.1137(6)	1.0196(5)	0.045(3)
C441	0.2673(5)	0.1072(6)	1.1021(4)	0.047(3)
C451	0.2147(4)	0.3108(6)	1.0263(4)	0.028(2)
C461	0.1534(4)	0.3087(6)	0.9820(4)	0.038(3)
C471	0.2099(5)	0.3079(6)	1.0881(4)	0.043(3)
C481	0.2396(4)	0.3970(6)	1.0182(4)	0.038(3)
Ir12	0.2022(1)	0.2371(1)	0.3236(1)	0.0209(1)
Ir22	0.3534(1)	0.2426(1)	0.3568(1)	0.0209(1)
I12	0.2784(1)	0.3505(1)	0.3850(1)	0.0280(2)
I22	0.2721(1)	0.2366(1)	0.2531(1)	0.0279(2)
P12	0.1390(1)	0.1388(2)	0.2808(1)	0.0281(7)
P22	0.1389(1)	0.2313(2)	0.3744(1)	0.0242(6)
P32	0.4219(1)	0.1580(2)	0.3424(1)	0.0243(6)
P42	0.4242(1)	0.2442(2)	0.4391(1)	0.0292(7)
C102	0.0935(4)	0.1454(6)	0.3313(4)	0.032(3)
C112	0.1663(5)	0.0277(6)	0.2818(5)	0.039(3)
C122	0.1228(5)	-0.0388(7)	0.2893(5)	0.064(4)
C132	0.1841(5)	0.0058(7)	0.2267(5)	0.057(4)
C142	0.2235(5)	0.0179(6)	0.3320(4)	0.048(3)
C152	0.0860(5)	0.1579(8)	0.2061(4)	0.045(3)
C162	0.0518(5)	0.2388(8)	0.2089(5)	0.074(4)
C172	0.0403(5)	0.0888(8)	0.1846(5)	0.070(4)
C182	0.1196(5)	0.1757(9)	0.1618(5)	0.080(5)
C212	0.1621(4)	0.1901(6)	0.4527(4)	0.028(2)
C222	0.1086(4)	0.1693(6)	0.4740(4)	0.038(3)
C232	0.1945(4)	0.1078(6)	0.4525(4)	0.037(3)
C242	0.2045(4)	0.2494(7)	0.4948(4)	0.049(3)
C252	0.0884(5)	0.3253(6)	0.3719(5)	0.038(3)
C262	0.0939(5)	0.3858(7)	0.3256(5)	0.071(4)
C272	0.1066(5)	0.3773(7)	0.4288(5)	0.060(4)
C282	0.0234(4)	0.2993(7)	0.3589(5)	0.050(3)
C302	0.4749(4)	0.1714(6)	0.4162(4)	0.031(3)
C312	0.4100(5)	0.0397(6)	0.3349(5)	0.036(3)
C322	0.3908(5)	0.0089(6)	0.3873(5)	0.054(3)
C332	0.4660(5)	-0.0087(6)	0.3353(5)	0.056(4)
C342	0.3602(4)	0.0190(6)	0.2810(5)	0.048(3)
C352	0.4613(4)	0.1898(6)	0.2863(4)	0.032(3)
C362	0.4519(5)	0.2829(7)	0.2735(5)	0.064(4)
C372	0.4355(5)	0.1444(8)	0.2296(4)	0.062(4)
C382	0.5277(4)	0.1731(7)	0.3081(5)	0.049(3)
C412	0.4104(5)	0.1994(7)	0.5067(4)	0.044(3)
C422	0.3915(5)	0.2682(8)	0.5433(5)	0.076(4)
C432	0.4633(5)	0.1533(8)	0.5467(5)	0.067(4)
C442	0.3589(5)	0.1384(8)	0.4887(5)	0.062(4)
C452	0.4681(4)	0.3443(7)	0.4614(5)	0.049(3)
C462	0.4293(5)	0.4173(7)	0.4686(6)	0.074(5)

C472	0.4932(5)	0.3706(7)	0.4122(5)	0.063(4)
C482	0.5207(4)	0.3326(7)	0.5149(5)	0.066(4)

5.2.2 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(η^5-C_5H_5) (5)

Gelbe Nadeln von **5** wurden in Toluol durch schrittweises Kühlen auf -80 °C gezüchtet.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe 0.24 × 0.18 × 0.09 mm^3 wurde unter Argon bei -78 °C aus der Mutterlauge entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur aus ψ-Scans durchgeführt (SHELXS-86).[246] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL 5.03).[247] Die Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen sichtbar, im Strukturmodell wurden sie an berechneten Positionen berücksichtigt.

Tabelle 58 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **5**.

Summenformel	$C_{22}H_{43}IrP_2$
Molekulargewicht M_r	561.75
Messtemperatur *T*	200(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Gitterkonstanten	a = 14.6533(3) Å α = 90°
	b = 8.7308(2) Å β = 94.950(1)°
	c = 18.4434(4) Å γ = 90°
Zellvolumen V	2350.76(9) Å^3
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.587 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient μ	5.819 mm^{-1}
Kristallform	Bruchstück
Gemessener Θ-Bereich	2.22–25.49°
Indexgrenzen	$-17 \le h \le 16$, $-10 \le k \le 10$, $-21 \le l \le 21$
Zahl der gemessenen Reflexe	8463
Zahl der unabhängigen Reflexe	2037 (R(int) = 0.0210)
Zahl der beobachteten Reflexe	1960 ($I > 2\sigma(I)$)
Maximale und minimale Transmission	0.65 und 0.45
Daten / Restraints / Parameter	2037 / 4 / 144
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0143, wR2 = 0.0385, S(Gof) = 1.129
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0156, wR2 = 0.0365, S(Gof) = 1.127
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.562 bzw. -0.694 e Å^{-3}

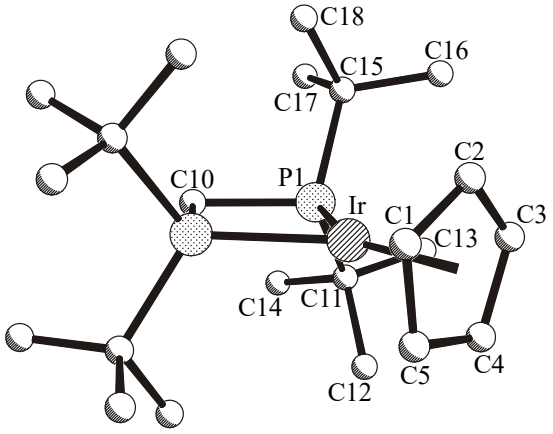


Tabelle 59 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] für **5**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Der symmetrieabhängige Molekülteil ergibt sich durch die Koordinatentransformation -x, y, -z + 0.5.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ir	0.0000	0.4711(1)	0.2500	0.0262(1)
P1	-0.0004(1)	0.2683(1)	0.3221(1)	0.0239(1)
C1	0.0357(19)	0.6859(17)	0.1842(10)	0.056(3)
C2	0.0802(13)	0.6985(28)	0.2543(19)	0.067(10)
C3	0.0150(30)	0.6946(15)	0.3052(6)	0.066(6)
C4	-0.0718(16)	0.6968(23)	0.2652(24)	0.065(11)
C5	-0.0589(16)	0.6910(28)	0.1937(17)	0.066(6)
C10	0.0000	0.1192(4)	0.2500	0.0250(7)
C11	-0.1039(2)	0.2298(3)	0.3773(1)	0.0326(6)
C12	-0.1848(2)	0.3253(4)	0.3452(2)	0.0513(8)
C13	-0.0870(2)	0.2820(4)	0.4573(2)	0.0494(8)
C14	-0.1318(2)	0.0613(4)	0.3759(2)	0.0461(7)
C15	0.1056(2)	0.2243(3)	0.3860(1)	0.0325(6)
C16	0.1239(2)	0.3531(4)	0.4422(2)	0.0498(8)
C17	0.1034(2)	0.0681(4)	0.4223(2)	0.0441(7)
C18	0.1886(2)	0.2268(4)	0.3406(2)	0.0397(7)

5.2.3 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(η^5-C_9H_7) (6)

Kanariengelbe Kristalle von **6** wurden in Hexan durch Kühlen auf -80 °C erhalten.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe 0.36 × 0.13 × 0.04 mm^3 wurde aus der Mutterlauge entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode nach Patterson gelöst und es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur aus ψ-Scans durchgeführt (SHELXS-86).[246] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL 5.03).[247] Alle Wasser-

stoffatome wurden gefunden, H1, H2, und H3 am Indenylliganden wurden frei verfeinert, die anderen Wasserstoffatome an konstruierten Positionen berücksichtigt.

Tabelle 60 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **6**.

Summenformel	$C_{26}H_{45}IrP_2$
Molekulargewicht M_r	611.81
Messtemperatur *T*	200(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Formeleinheiten pro Zelle Z	2
Gitterkonstanten	a = 9.1644(1) Å α = 106.168(1)°
	b = 10.3639(1) Å β = 92.063(1)°
	c = 16.2454(1) Å γ = 115.465(1)°
Zellvolumen V	1316.22(2) $Å^3$
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.544 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient μ	5.204 mm^{-1}
Kristallform	Polyeder
Gemessener Θ-Bereich	1.33–25.45°
Indexgrenzen	$-11 \le h \le 10$, $-12 \le k \le 12$, $-19 \le l \le 19$
Zahl der gemessenen Reflexe	9888
Zahl der unabhängigen Reflexe	4376 (R(int) = 0.0272)
Zahl der beobachteten Reflexe	3832 ($I > 2\sigma(I)$)
Maximale und minimale Transmission	0.82 und 0.62
Daten / Restraints / Parameter	4375 / 0 / 286
Goodness-of-fit an F^2	0.99
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.024, wR2 = 0.053
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0652
Maximale und minimale Restelektronendichte	1.17 und -1.54 e $Å^{-3}$

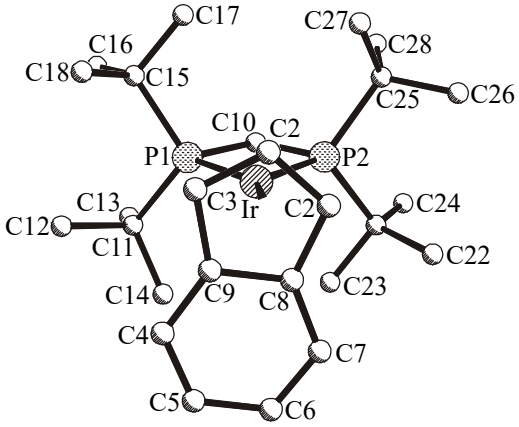


Tabelle 61 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$] für **6**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir	0.5135(1)	0.6184(1)	0.7158(1)	0.0265(1)
P1	0.4094(1)	0.7814(1)	0.7292(1)	0.0237(2)
P2	0.2690(1)	0.5087(1)	0.7523(1)	0.0237(2)

C1	0.6273(7)	0.4612(7)	0.6944(5)	0.060(2)
H1	0.5720(69)	0.3634(67)	0.6929(36)	0.067(19)
C2	0.6381(7)	0.5170(8)	0.6226(4)	0.063(2)
H2	0.5887(62)	0.4599(61)	0.5719(35)	0.050(16)
C3	0.7391(6)	0.6746(8)	0.6523(3)	0.053(2)
H3	0.7739(64)	0.7439(59)	0.6238(34)	0.057(17)
C4	0.9259(5)	0.8561(6)	0.8043(3)	0.0401(12)
C5	0.9710(6)	0.8626(6)	0.8864(3)	0.0468(13)
C6	0.9034(6)	0.7358(8)	0.9122(4)	0.057(2)
C7	0.7904(6)	0.5997(7)	0.8555(4)	0.055(2)
C8	0.7426(5)	0.5861(6)	0.7690(4)	0.0444(13)
C9	0.8109(5)	0.7194(5)	0.7434(3)	0.0338(11)
C10	0.2133(5)	0.6655(4)	0.7608(3)	0.0248(9)
C11	0.5153(5)	0.9746(5)	0.8182(3)	0.0309(10)
C12	0.6438(6)	1.0902(6)	0.7835(4)	0.0535(14)
C13	0.3946(6)	1.0312(6)	0.8552(3)	0.0463(13)
C14	0.6098(6)	0.9641(6)	0.8939(3)	0.0420(12)
C15	0.3472(6)	0.8147(5)	0.6263(3)	0.0358(11)
C16	0.2710(7)	0.9233(6)	0.6399(3)	0.0510(14)
C17	0.2198(7)	0.6618(6)	0.5635(3)	0.0482(13)
C18	0.4964(6)	0.8682(6)	0.5806(3)	0.0506(14)
C21	0.2548(5)	0.4796(5)	0.8637(3)	0.0313(10)
C22	0.3259(6)	0.3719(6)	0.8719(3)	0.0453(13)
C23	0.3671(6)	0.6316(5)	0.9328(3)	0.0438(12)
C24	0.0829(6)	0.4276(6)	0.8856(3)	0.0418(12)
C25	0.0992(5)	0.3256(5)	0.6701(3)	0.0306(10)
C26	0.0818(6)	0.1836(5)	0.6900(3)	0.0491(13)
C27	0.1454(6)	0.3060(6)	0.5781(3)	0.0481(13)
C28	-0.0676(5)	0.3268(5)	0.6665(3)	0.0385(11)

5.2.4 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_5H_7)(η^2-C_5H_8) (8)

Orangerote Kristalle von **8** wurden in Pentan durch schrittweises Kühlen auf -80 °C gezüchtet.[245] Ein geeigneter Einkristall der Größe 0.28 × 0.22 × 0.17 mm^3 wurde unter Argon bei -78 °C entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur aus ψ-Scans durchgeführt (SHELXS-86).[246] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL 5.03).[247] Alle Wasserstoffatome konnten lokalisiert werden, die Koordinaten der Wasserstoffatome an den carbocyclischen Liganden wurden frei verfeinert.

Tabelle 62 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **8**.

Summenformel	$C_{27}H_{53}IrP_2$
Molekulargewicht M_r	631.89
Messtemperatur *T*	200(2) K

Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Gitterkonstanten	a = 9.8165(2) Å	α = 90°
	b = 19.3394(3) Å	β = 98.884(1)°
	c = 14.8433(2) Å	γ = 90°
Zellvolumen V	2784.12(8) Å^3	
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.507 g cm^{-3}	
Absorptionskoeffizient	4.923 mm^{-1}	
Kristallform	Kissen	
Gemessener Θ-Bereich	1.74–25.56°	
Indexgrenzen	$-10 \le h \le 11$, $-23 \le k \le 23$, $-16 \le l \le 17$	
Zahl der gemessenen Reflexe	20366	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4798 (R(int) = 0.0291)	
Zahl der beobachteten Reflexe	4399 ($I > 2\sigma(I)$)	
Maximale und minimale Transmission	0.49 und 0.37	
R-Werte ($I < 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0166, wR2 = 0.0391	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0196, wR2 = 0.0403	
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.806 bzw. -0.763 e Å^{-3}	

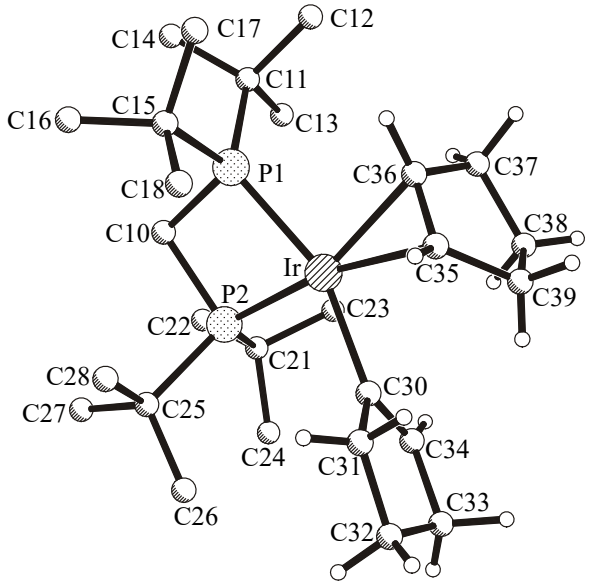


Tabelle 63 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] für **8**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir	0.2184(1)	0.1784(1)	0.2198(1)	0.0181(1)
P1	0.2207(1)	0.0617(1)	0.2550(1)	0.0191(1)
P2	0.4447(1)	0.1457(1)	0.2463(1)	0.0189(1)
C10	0.4127(3)	0.0541(1)	0.2747(2)	0.0218(5)
C11	0.1671(3)	-0.0142(1)	0.1743(2)	0.0265(6)
C12	0.0106(3)	-0.0157(2)	0.1389(2)	0.0345(7)
C13	0.2360(3)	-0.0037(2)	0.0893(2)	0.0363(7)
C14	0.2130(3)	-0.0854(2)	0.2156(2)	0.0384(7)
C15	0.1576(3)	0.0402(1)	0.3683(2)	0.0286(6)

C16	0.2570(3)	-0.0074(2)	0.4301(2)	0.0438(8)
C17	0.0136(3)	0.0067(2)	0.3534(2)	0.0399(7)
C18	0.1417(3)	0.1081(2)	0.4188(2)	0.0393(7)
C21	0.5396(3)	0.1460(1)	0.1432(2)	0.0259(6)
C22	0.6279(3)	0.0808(2)	0.1374(2)	0.0368(7)
C23	0.4316(3)	0.1499(2)	0.0562(2)	0.0343(7)
C24	0.6320(3)	0.2101(2)	0.1426(2)	0.0328(6)
C25	0.5711(3)	0.1757(1)	0.3496(2)	0.0268(6)
C26	0.6070(3)	0.2531(2)	0.3469(2)	0.0357(7)
C27	0.7048(3)	0.1330(2)	0.3627(2)	0.0363(7)
C28	0.4995(3)	0.1655(2)	0.4335(2)	0.0394(7)
C30	0.2772(3)	0.2819(1)	0.2245(2)	0.0274(6)
C31	0.2570(4)	0.3284(2)	0.3040(3)	0.0406(8)
H31A	0.2830(35)	0.3076(16)	0.3614(24)	0.049
H31B	0.1611(37)	0.3380(16)	0.2953(22)	0.049
C32	0.3330(4)	0.3960(2)	0.2885(3)	0.0587(11)
H32A	0.2950(38)	0.4305(22)	0.3134(26)	0.070
H32B	0.4257(41)	0.3954(19)	0.3248(24)	0.070
C33	0.3460(4)	0.3959(2)	0.1863(3)	0.0551(10)
H33A	0.2649(38)	0.4232(18)	0.1470(23)	0.066
H33B	0.4292(39)	0.4172(19)	0.1767(23)	0.066
C34	0.3268(3)	0.3209(1)	0.1612(2)	0.0355(7)
H34	0.3440(31)	0.3022(16)	0.1021(21)	0.043
C35	0.0151(3)	0.2318(1)	0.1970(2)	0.0301(6)
H35	0.0017(29)	0.2440(15)	0.2571(20)	0.036
C36	0.0000(3)	0.1644(2)	0.1632(2)	0.0285(6)
H36	-0.0483(29)	0.1254(15)	0.1951(18)	0.034
C37	-0.0251(3)	0.1662(2)	0.0599(2)	0.0350(7)
H37A	-0.1254(33)	0.1543(16)	0.0339(20)	0.042
H37B	0.0280(32)	0.1346(16)	0.0341(20)	0.042
C38	0.0136(3)	0.2402(2)	0.0370(2)	0.0413(8)
H38A	-0.0366(32)	0.2555(16)	-0.0183(22)	0.050
H38B	0.1153(34)	0.2407(16)	0.0312(20)	0.050
C39	-0.0102(3)	0.2829(2)	0.1194(2)	0.0380(7)
H39A	-0.1067(34)	0.3020(16)	0.1126(20)	0.046
H39B	0.0457(36)	0.3202(16)	0.1272(22)	0.046

5.2.5 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)IrH(η^4-C_6H_8) (9)

Farblose Kristalle von **9** wurden in Pentan durch schrittweises kalt Stellen auf -50 °C gezüchtet.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe 0.30 × 0.13 × 0.12 mm^3 wurde unter Argon aus der Mutterlauge entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-Kα-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur aus ψ-Scans durchgeführt (SHELXS-86).[246] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL 5.03).[247] Alle Wasserstoffatome wurden gefunden, diejenigen am

Iridium und dem Cyclohexadienliganden wurden frei verfeinert, die anderen an konstruierten Positionen berücksichtigt.

Tabelle 64 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **9**.

Summenformel	$C_{23}H_{47}IrP_2$
Molekulargewicht M_r	577.79
Messtemperatur *T*	200(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten pro Zelle Z	8
Gitterkonstanten	a = 15.6104(2) Å $\alpha = 90°$
	b = 15.6722(2) Å $\beta = 90.117(1)°$
	c = 20.3591(2) Å $\gamma = 90°$
Zellvolumen V	4980.8(1) $Å^3$
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.541 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient μ	5.495 mm^{-1}
Kristallform	prismatisch
Gemessener Θ-Bereich	1.30–25.58°
Indexgrenzen	$-17 \le h \le 17$, $-18 \le k \le 19$, $-24 \le l \le 24$
Zahl der gemessenen Reflexe	36978
Zahl der unabhängigen Reflexe	8605 (R(int) = 0.0351)
Zahl der beobachteten Reflexe	8088 ($I > 2\sigma(I)$)
Maximale und minimale Transmission	0.60 und 0.38
Daten / Restraints / Parameter	8605 / 30 / 594
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0186, wR2 = 0.0373, S(Gof) = 1.047
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0218, wR2 = 0.0381, S(Gof) = 1.035
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.539 bzw. -0.804 e $Å^{-3}$

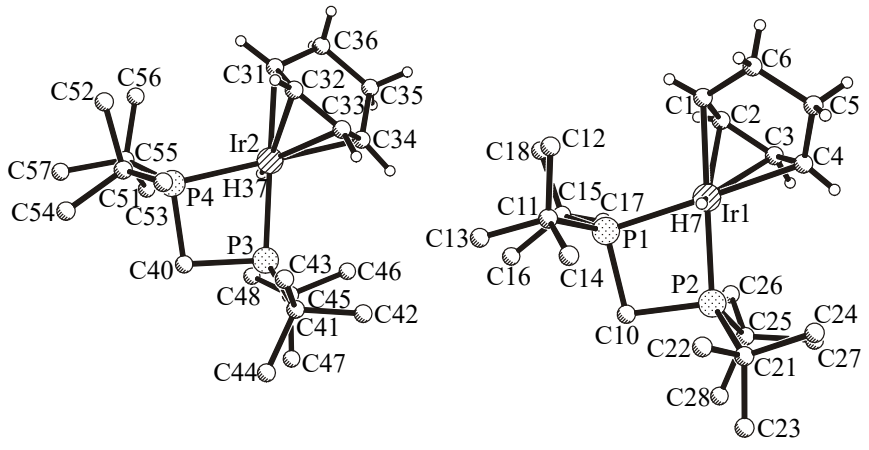


Tabelle 65 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$] von **9** für beide unabhängige Moleküle. Eine der acht *t*-Butylgruppen ist zu etwa 20 % fehlgeordnet. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir1	0.6463(1)	0.8179(1)	0.1430(1)	0.0210(1)
H7	0.5607(26)	0.7952(22)	0.1389(18)	0.042(12)

P1	0.6788(1)	0.6753(1)	0.1319(1)	0.0203(2)
P2	0.6533(1)	0.7643(1)	0.2483(1)	0.0204(2)
C1	0.6510(3)	0.8716(3)	0.0455(2)	0.0370(10)
H1	0.6597(27)	0.8416(24)	0.0128(18)	0.033(12)
C2	0.7284(3)	0.8949(3)	0.0800(2)	0.0431(12)
H2	0.7831(27)	0.8761(27)	0.0687(20)	0.046(13)
C3	0.7140(3)	0.9402(3)	0.1387(3)	0.0421(11)
H3	0.7592(29)	0.9533(30)	0.1772(23)	0.070(15)
C4	0.6242(3)	0.9540(3)	0.1524(2)	0.0352(11)
H4	0.6141(24)	0.9759(26)	0.1901(19)	0.039(13)
C5	0.5669(3)	0.9869(3)	0.0973(3)	0.0441(12)
H5A	0.5806(30)	1.0440(34)	0.0915(24)	0.075(17)
H5B	0.5054(23)	0.9817(21)	0.1069(16)	0.021(9)
C6	0.5834(4)	0.9378(4)	0.0348(3)	0.0497(13)
H6A	0.5964(27)	0.9729(30)	-0.0001(23)	0.057(14)
H6B	0.5345(28)	0.9161(28)	0.0191(20)	0.043(14)
C10	0.6783(2)	0.6522(2)	0.2225(2)	0.0217(8)
C11	0.5972(2)	0.6038(3)	0.0882(2)	0.0315(9)
C12	0.5776(4)	0.6459(5)	0.0207(3)	0.048(2)
C13	0.6232(4)	0.5102(4)	0.0775(4)	0.048(2)
C14	0.5110(4)	0.6018(5)	0.1253(3)	0.039(2)
C12B	0.6202(15)	0.5843(19)	0.0157(8)	0.065(10)
C13B	0.5928(15)	0.5151(11)	0.1239(12)	0.053(9)
C14B	0.5069(10)	0.6406(13)	0.0917(14)	0.050(8)
C15	0.7890(2)	0.6379(2)	0.1033(2)	0.0289(9)
C16	0.8121(3)	0.5467(3)	0.1228(2)	0.0488(12)
C17	0.8566(3)	0.6946(2)	0.1351(2)	0.0432(11)
C18	0.7961(3)	0.6496(4)	0.0283(2)	0.0618(15)
C21	0.5504(2)	0.7599(3)	0.2989(2)	0.0306(9)
C22	0.4835(3)	0.7065(3)	0.2625(2)	0.0443(12)
C23	0.5603(3)	0.7213(3)	0.3677(2)	0.0452(12)
C24	0.5137(3)	0.8517(3)	0.3026(2)	0.0468(12)
C25	0.7418(2)	0.7993(2)	0.3083(2)	0.0278(9)
C26	0.8241(2)	0.8174(3)	0.2695(2)	0.0421(11)
C27	0.7153(3)	0.8828(3)	0.3412(2)	0.0440(11)
C28	0.7669(3)	0.7324(3)	0.3602(2)	0.0436(11)
Ir2	0.8497(1)	0.2859(1)	-0.0901(1)	0.0202(1)
H37	0.9392(22)	0.2611(24)	-0.0813(18)	0.037(10)
P3	0.8468(1)	0.2173(1)	0.0099(1)	0.0202(2)
P4	0.8294(1)	0.1437(1)	-0.1135(1)	0.0196(2)
C31	0.8427(3)	0.3515(3)	-0.1829(2)	0.0410(10)
H31	0.8397(24)	0.3228(21)	-0.2260(17)	0.024(10)
C32	0.7632(3)	0.3644(3)	-0.1484(2)	0.0382(11)
H32	0.7224(23)	0.3473(24)	-0.1656(18)	0.020(11)
C33	0.7713(3)	0.4021(2)	-0.0871(2)	0.0342(10)
H33	0.7252(26)	0.4047(26)	-0.0538(19)	0.044(12)
C34	0.8596(3)	0.4211(2)	-0.0677(2)	0.0390(10)
H34	0.8717(23)	0.4397(23)	-0.0215(18)	0.035(11)
C35	0.9162(3)	0.4662(3)	-0.1178(3)	0.0531(15)
H35A	0.9804(30)	0.4588(27)	-0.0991(22)	0.061(14)

H35B	0.9012(28)	0.5266(32)	-0.1159(23)	0.067(16)
C36	0.9066(4)	0.4264(4)	-0.1851(3)	0.063(2)
H36A	0.8890(29)	0.4615(33)	-0.2156(24)	0.068(17)
H36B	0.9667(38)	0.4150(36)	-0.1917(28)	0.098(21)
C40	0.8329(2)	0.1083(2)	-0.0255(2)	0.0207(8)
C41	0.7543(3)	0.2331(3)	0.0701(2)	0.0288(9)
C42	0.7689(3)	0.3170(3)	0.1071(2)	0.0416(11)
C43	0.6705(2)	0.2431(3)	0.0315(2)	0.0433(11)
C44	0.7408(3)	0.1580(3)	0.1187(2)	0.0446(12)
C45	0.9495(3)	0.2212(2)	0.0622(2)	0.0278(9)
C46	0.9776(3)	0.3144(3)	0.0672(2)	0.0397(11)
C47	0.9448(3)	0.1812(3)	0.1310(2)	0.0422(11)
C48	1.0207(2)	0.1741(3)	0.0255(2)	0.0377(10)
C51	0.7234(2)	0.1011(2)	-0.1474(2)	0.0266(9)
C52	0.7190(3)	0.1187(3)	-0.2220(2)	0.0429(11)
C53	0.6503(3)	0.1519(3)	-0.1158(2)	0.0376(9)
C54	0.7057(2)	0.0068(3)	-0.1330(2)	0.0393(11)
C55	0.9176(2)	0.0868(2)	-0.1626(2)	0.0264(9)
C56	0.9334(3)	0.1398(3)	-0.2246(2)	0.0438(11)
C57	0.8994(2)	0.0062(3)	-0.1811(2)	0.0361(10)
C58	1.0019(2)	0.0867(3)	-0.1231(2)	0.0356(10)

5.2.6 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)IrH(η^4-C_7H_{10}) (11)

Farblose, leicht trübe Kristalle von **11** wurden in Toluol durch schrittweises kalt Stellen auf -40 °C erhalten.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe 0.26 × 0.20 × 0.04 mm^3 wurde aus der blassgelben Mutterlauge entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raums (SADABS).[248] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-PLUS 5.10).[249]

Tabelle 66 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **11**.

Summenformel	$C_{24}H_{49}IrP_2$	
Molekulargewicht M_r	591.82	
Messtemperatur *T*	200(2) K	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$Cmc2_1$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Gitterkonstanten	a = 17.7695(5) Å	α = 90°
	b = 10.4812(1) Å	β = 90°
	c = 13.7720(5) Å	γ = 90°
Zellvolumen V	2565.0(1) Å^3	
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.532 g cm^{-3}	
Absorptionskoeffizient μ	5.338 mm^{-1}	
Kristallform	Polyeder	

Gemessener Θ-Bereich	2.26–25.41°
Indexgrenzen	-21 ≤ h ≤ 21, -12 ≤ k ≤ 5, -11 ≤ l ≤ 15
Zahl der gemessenen Reflexe	3744
Zahl der unabhängigen Reflexe	1755 (R(int) = 0.0326)
Zahl der beobachteten Reflexe	1633 (I > 2 σ(I))
Maximale und minimale Transmission	0.84 und 0.54
Daten / Restraints / Parameter	1755 / 1 / 134
Goodness-of-fit an F^2	1.14
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.032, wR2 = 0.078
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.037, wR2 = 0.081
Flack-Parameter	0.00(6)
Maximale und minimale Restelektronendichte	1.95 und -1.46 e $Å^{-3}$

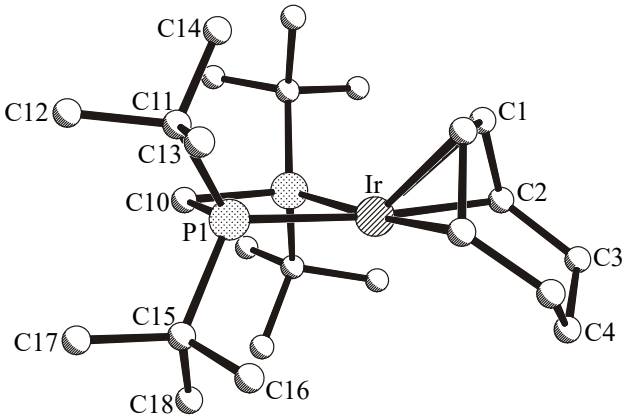


Tabelle 67 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$] für **11**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern gegeben. Die symmetrieabhängige Molekülhälfte ergibt sich aus der Koordinatentransformation -x -1, y, z.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir	-0.5000	-1.0905(1)	-1.0155	0.0223(2)
P1	-0.4215(1)	-1.2650(2)	-1.0286(3)	0.0242(8)
C1	-0.5382(6)	-0.9694(9)	-0.8957(8)	0.045(3)
C2	-0.5803(6)	-0.9354(8)	-0.9899(12)	0.049(6)
C3	-0.5704(6)	-0.8049(9)	-1.0368(8)	0.045(4)
C4	-0.5000	-0.7881(13)	-1.0942(16)	0.061(6)
C10	-0.5000	-1.3854(11)	-1.0420(10)	0.025(4)
C11	-0.3618(6)	-1.3219(10)	-0.9236(9)	0.029(3)
C12	-0.3393(7)	-1.4645(10)	-0.9286(10)	0.049(3)
C13	-0.2886(6)	-1.2410(11)	-0.9181(8)	0.046(3)
C14	-0.4029(8)	-1.3075(14)	-0.8285(12)	0.055(5)
C15	-0.3579(6)	-1.2739(10)	-1.1408(9)	0.033(3)
C16	-0.3154(6)	-1.1471(11)	-1.1488(10)	0.050(3)
C17	-0.3039(6)	-1.3865(10)	-1.1472(9)	0.045(3)
C18	-0.4075(7)	-1.2805(13)	-1.2306(10)	0.038(3)

5.2.7 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_4H_7) (13)

Rote Kristalle von **13** wurden nach Tagen in der Glovebox aus [D_8]Toluol durch Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe 0.14 × 0.11 × 0.07 mm^3 wurde aus der Mutterlauge entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raums durchgeführt (SABABS).[248] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-PLUS 5.10).[249]

Tabelle 68 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **13**.

Summenformel	$C_{21}H_{45}IrP_2$	
Molekulargewicht M_r	551.76	
Messtemperatur *T*	200(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Gitterkonstanten	a = 13.8940(1) Å	α = 90°
	b = 9.1427(1) Å	β = 94.942(1)°
	c = 18.6482(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen V	2360.05(5) $Å^3$	
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.553 g cm^{-3}	
Absorptionskoeffizient μ	5.795 mm^{-1}	
Kristallform	Polyeder	
Gemessener Θ-Bereich	2.19–25.41°	
Indexgrenzen	$-16 \le h \le 15$, $-10 \le k \le 10$, $-22 \le l \le 22$	
Zahl der gemessenen Reflexe	8511	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3894 (R(int) = 0.0324)	
Zahl der beobachteten Reflexe	3321 ($I > 2\sigma(I)$)	
Maximale und minimale Transmission	0.73 und 0.59	
Daten / Restraints / Parameter	3894 / 7 / 229	
Goodness-of-fit an F^2	1.02	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.034, wR2 = 0.062	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0476, wR2 = 0.0649	
Maximale und minimale Restelektronendichte	1.32 und -0.81 e $Å^{-3}$	

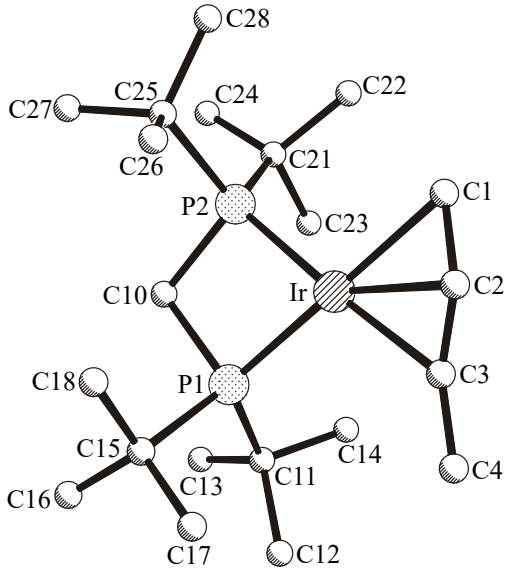


Tabelle 69 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] für **13**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir	0.3572(1)	0.5355(1)	0.5554(1)	0.0281(1)
P2	0.3495(1)	0.7517(2)	0.6118(1)	0.0237(4)
P1	0.3654(1)	0.7046(2)	0.4680(1)	0.0245(4)
C1	0.3502(7)	0.3664(9)	0.6404(5)	0.048(2)
C2	0.3304(12)	0.3064(12)	0.5697(6)	0.083(5)
C3	0.3650(18)	0.3171(12)	0.5081(7)	0.116(7)
C4	0.3658(9)	0.2650(12)	0.4392(5)	0.069(3)
C10	0.3567(5)	0.8656(7)	0.5297(3)	0.0265(16)
C11	0.4826(5)	0.7253(9)	0.4191(4)	0.0360(17)
C12	0.4736(7)	0.6471(13)	0.3459(4)	0.061(3)
C13	0.5115(6)	0.8835(11)	0.4085(5)	0.056(2)
C14	0.5633(6)	0.6460(12)	0.4631(4)	0.049(2)
C15	0.2574(6)	0.7296(11)	0.3968(4)	0.034(2)
C16	0.2633(6)	0.8637(10)	0.3509(5)	0.049(2)
C17	0.2456(6)	0.5913(10)	0.3510(4)	0.0439(19)
C18	0.1668(5)	0.7385(10)	0.4379(4)	0.0397(18)
C21	0.4557(5)	0.8106(9)	0.6750(4)	0.0346(16)
C22	0.4710(8)	0.7014(14)	0.7379(5)	0.050(3)
C23	0.5471(5)	0.8015(10)	0.6339(5)	0.0412(19)
C24	0.4498(8)	0.9669(10)	0.7032(5)	0.053(2)
C25	0.2338(5)	0.8018(9)	0.6567(4)	0.0380(18)
C26	0.1511(6)	0.7111(13)	0.6226(5)	0.055(3)
C27	0.2080(7)	0.9634(10)	0.6483(6)	0.055(3)
C28	0.2453(6)	0.7639(11)	0.7373(4)	0.052(2)

5.2.8 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)IrCl(CO) (15)

Orangegelbe Kristalle wurden bei -10 °C aus einer Lösung von **15** in Toluol gewonnen.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe 0.20 × 0.10 × 0.05 mm^3 wurde aus der Mutterlauge entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur aus ψ-Scans durchgeführt (SHELXS-86).[246] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL 5.03).[247]

Tabelle 70 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **15**.

Summenformel	$C_{18}H_{38}ClIrOP_2$
Molekulargewicht M_r	560.12
Messtemperatur *T*	200(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Gitterkonstanten	a = 19.1854(3) Å α = 90°
	b = 8.4730(1) Å β = 109.432(1)°
	c = 14.6266(2) Å γ = 90°
Zellvolumen V	2242.23(5) Å^3
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.659 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient μ	6.219 mm^{-1}
Kristallform	unregelmäßig
Gemessener Θ-Bereich	1.13–25.62°
Indexgrenzen	$-22 \le h \le 21$, $-10 \le k \le 9$, $-16 \le l \le 16$
Zahl der gemessenen Reflexe	16225
Zahl der unabhängigen Reflexe	3913 (R(int) = 0.0437)
Zahl der beobachteten Reflexe	3021 ($I > 2\sigma(I)$)
Maximale und minimale Transmission	0.69 und 0.51
Daten / Restraints / Parameter	3910 / 0 / 220
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0596, S(Gof) = 1.038
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0534, wR2 = 0.0685, S(Gof) = 1.028
Maximale und minimale Restelektronendichte	1.198 bzw. -0.818 e Å^{-3}

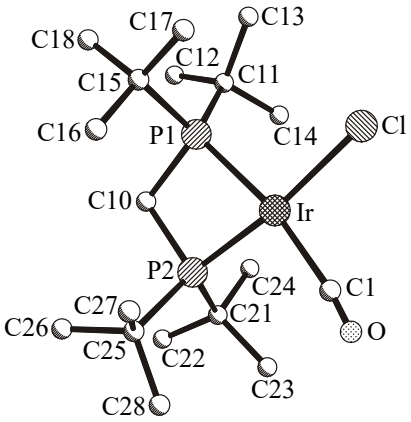


Tabelle 71 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] für **15**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ir	0.2540(1)	0.5774(1)	0.6261(1)	0.0299(1)
P1	0.1728(1)	0.7439(2)	0.6722(1)	0.0256(3)
P2	0.3114(1)	0.6312(2)	0.7859(1)	0.0294(4)
Cl	0.1728(1)	0.5231(2)	0.4668(1)	0.0607(5)
C1	0.3355(4)	0.4535(10)	0.6092(6)	0.052(2)
O	0.3768(5)	0.4058(10)	0.6074(6)	0.113(3)
C10	0.2351(3)	0.7516(7)	0.8007(4)	0.0304(14)
C11	0.0789(3)	0.6645(7)	0.6674(4)	0.0331(15)
C12	0.0535(3)	0.7262(9)	0.7495(5)	0.048(2)
C13	0.0212(3)	0.7022(8)	0.5685(5)	0.044(2)
C14	0.0843(3)	0.4844(7)	0.6741(5)	0.044(2)
C15	0.1597(3)	0.9543(6)	0.6248(4)	0.0333(15)
C16	0.2368(4)	1.0314(8)	0.6529(5)	0.051(2)
C17	0.1296(4)	0.9517(7)	0.5134(5)	0.045(2)
C18	0.1113(4)	1.0541(7)	0.6675(5)	0.048(2)
C21	0.3227(3)	0.4595(7)	0.8733(5)	0.037(2)
C22	0.3482(4)	0.5148(9)	0.9791(5)	0.052(2)
C23	0.3737(4)	0.3314(8)	0.8555(6)	0.058(2)
C24	0.2477(4)	0.3802(8)	0.8510(5)	0.050(2)
C25	0.4001(3)	0.7511(8)	0.8255(5)	0.045(2)
C26	0.4032(4)	0.8655(9)	0.9094(6)	0.075(3)
C27	0.4062(4)	0.8470(11)	0.7401(6)	0.081(3)
C28	0.4674(4)	0.6446(10)	0.8579(6)	0.070(2)

5.2.9 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)IrBr(CO) (16)

Orangerote Kristalle von **16** wurden aus Benzol bei Raumtemperatur gewonnen durch thermale Diffusion des Lösungsmittels in einem Doppelschlenkrohr mit Fritte.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe $0.12 \times 0.07 \times 0.05$ mm^3 wurde aus dem kristallinen Rückstand entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-Kα-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptions-

korrektur aus ψ-Scans durchgeführt (SHELXS-86).[246] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL 5.03).[247] Die auftretende Fehlordung im Kristall ist kein Artefakt einer zu hohen Symmetrie, sie taucht auch unter Verzicht auf die C_2-Achse in den Raumgruppen Cc oder P1 auf.

Tabelle 72 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **16**.

Summenformel	$C_{18}H_{38}BrIrOP_2$
Molekulargewicht M_r	604.57
Messtemperatur *T*	200(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Gitterkonstanten	a = 13.238(1) Å α = 90°
	b = 8.9846(8) Å β = 96.852(1)°
	c = 18.969(2) Å γ = 90°
Zellvolumen V	2240.0(3) $Å^3$
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.793 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient μ	7.890 mm^{-1}
Kristallform	Polyeder
Gemessener Θ-Bereich	2.16–25.54°
Indexgrenzen	$-15 \le h \le 14$, $-9 \le k \le 10$, $-22 \le l \le 22$
Zahl der gemessenen Reflexe	8038
Zahl der unabhängigen Reflexe	1945 (R(int) = 0.0458)
Zahl der beobachteten Reflexe	1642 ($I > 2\sigma(I)$)
Maximale und minimale Transmission	0.72 und 0.60
Daten / Restraints / Parameter	1945 / 4 / 125
Goodness-of-fit an F^2	1.08
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.034, wR2 = 0.058
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0484, wR2 = 0.0626
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.74 und -0.73 e $Å^{-3}$

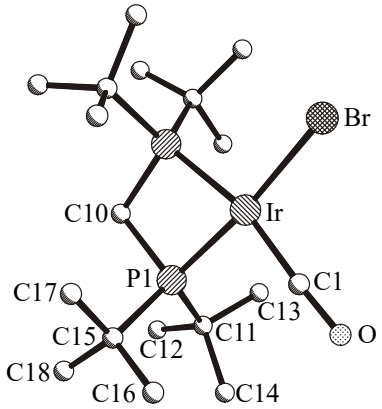


Tabelle 73 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] für **16**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Den symmetrieabhängigen Molekülteil erhält man durch die Koordinatentransformation -x, y, -z + 1.5.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ir	0.0000	0.0139(1)	0.7500	0.0288(1)
Br	0.0196(2)	-0.1860(2)	0.6634(1)	0.0496(5)
C1	0.0144(21)	-0.1155(21)	0.6754(11)	0.078(8)
O	0.0271(15)	-0.2087(17)	0.6271(8)	0.107(7)
P1	0.0158(1)	0.2198(2)	0.6786(1)	0.0262(3)
C10	0.0000	0.3583(8)	0.7500	0.029(2)
C11	0.1419(4)	0.2527(6)	0.6433(3)	0.0337(14)
C12	0.1695(5)	0.4175(7)	0.6392(4)	0.052(2)
C13	0.2272(5)	0.1747(7)	0.6919(4)	0.050(2)
C14	0.1415(5)	0.1820(8)	0.5693(3)	0.060(2)
C15	-0.0909(5)	0.2602(6)	0.6046(3)	0.0358(14)
C16	-0.1008(5)	0.1333(7)	0.5508(3)	0.049(2)
C17	-0.1906(5)	0.2642(7)	0.6379(3)	0.043(2)
C18	-0.0789(6)	0.4095(7)	0.5684(3)	0.056(2)

5.2.10 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(CO) (17)

Rote Kristalle von **17** wurden in Dichlormethan durch kalt Stellen auf -40 °C erhalten.[245] Hochviskoser Perfluorpolyether (PTPE RS 3000) wurde mit Dichlormethan gesättigt. Ein geeigneter Kristall der Größe 0.20 × 0.12 × 0.08 mm^3 wurde aus der Mutterlauge entnommen und unter Kühlung mit Trockeneis durch den vorbereiteten Polyether geschützt. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raums durchgeführt (SADABS).[248] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-PLUS 5.10).[249]

Tabelle 74 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **17**.

Summenformel	$C_{21}H_{43}IrOP_2 \cdot CH_2Cl_2$	
Molekulargewicht M_r	650.67	
Messtemperatur *T*	200(2) K	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.4395(4) Å	α = 95.663(1)°
	b = 10.2387(4) Å	β = 102.140(1)°
	c = 16.1915(7) Å	γ = 114.760(1)°
Zellvolumen V	1358.2(1) $Å^3$	
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.591 g cm^{-3}	
Absorptionskoeffizient μ	5.241 mm^{-1}	
Kristallform	unregelmäßig	
Gemessener Θ-Bereich	1.32–25.61°	
Indexgrenzen	$-10 \le h \le 11$, $-12 \le k \le 12$, $-18 \le l \le 18$	
Zahl der gemessenen Reflexe	10288	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4560 (R(int) = 0.0248)	
Zahl der beobachteten Reflexe	4167 ($I > 2\sigma(I)$)	
Maximale und minimale Transmission	0.69 und 0.57	
Daten / Restraints / Parameter	4560 / 0 / 266	
Goodness-of-fit an F^2	1.15	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.029, wR2 = 0.064	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0660	
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.96 und -0.76 e $Å^{-3}$	

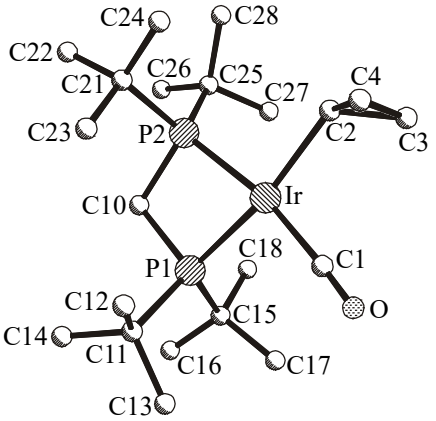


Tabelle 75 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$] für **17**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir	0.4112(1)	0.4541(1)	1.2771(1)	0.0267(1)
P1	0.1481(2)	0.3282(2)	1.2862(1)	0.0291(3)
P2	0.2955(2)	0.6184(2)	1.2644(1)	0.0273(3)
C1	0.4774(7)	0.3070(7)	1.2995(4)	0.0413(14)
O	0.5119(7)	0.2242(6)	1.3154(4)	0.0735(15)
C2	0.6454(8)	0.6035(7)	1.2627(4)	0.0404(14)
H2	0.6470	0.6928	1.2420	0.049

C3	0.7476(8)	0.5484(10)	1.2305(5)	0.069(2)
H3A	0.8064	0.5999	1.1904	0.083
H3B	0.7118	0.4410	1.2201	0.083
C4	0.7951(9)	0.6286(10)	1.3206(6)	0.080(3)
H4A	0.7902	0.5715	1.3667	0.096
H4B	0.8846	0.7301	1.3371	0.096
C10	0.0957(6)	0.4830(6)	1.2734(4)	0.0313(12)
C11	0.1069(7)	0.2693(7)	1.3907(4)	0.0420(15)
C12	0.2611(8)	0.3636(9)	1.4650(4)	0.0588(19)
C13	0.0803(11)	0.1093(8)	1.3881(5)	0.071(2)
C14	-0.0339(8)	0.2871(8)	1.4128(5)	0.0586(19)
C15	-0.0026(7)	0.1707(6)	1.1931(4)	0.0397(14)
C16	-0.1774(7)	0.1066(8)	1.1995(5)	0.0596(19)
C17	0.0537(9)	0.0509(7)	1.1847(5)	0.0576(18)
C18	-0.0007(8)	0.2271(7)	1.1096(4)	0.0502(16)
C21	0.3760(7)	0.7800(6)	1.3579(4)	0.0372(13)
C22	0.2768(8)	0.8650(7)	1.3513(4)	0.0517(17)
C23	0.3686(8)	0.7171(7)	1.4403(4)	0.0522(17)
C24	0.5560(8)	0.8812(7)	1.3686(4)	0.0535(17)
C25	0.2615(7)	0.6852(6)	1.1594(4)	0.0361(13)
C26	0.1009(8)	0.6946(8)	1.1364(4)	0.0517(17)
C27	0.2600(8)	0.5775(7)	1.0864(4)	0.0471(16)
C28	0.4009(9)	0.8348(7)	1.1640(5)	0.0569(18)
C5	0.5569(9)	0.6880(7)	0.9402(4)	0.0527(17)
Cl1	0.5330(4)	0.8467(3)	0.9349(2)	0.1074(9)
Cl2	0.6927(2)	0.7067(2)	1.0374(1)	0.0626(5)

5.2.11 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(CO) (18)

Rote Kristalle von **18** wurden in Toluol durch kalt Stellen auf -10 °C erhalten.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe 0.30 × 0.27 × 0.26 mm^3 wurde aus der Mutterlauge entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur aus ψ-Scans durchgeführt (SHELXS-86).[246] Der Kristall enthält fehlgeordnetes Lösungsmittel, das nicht als Molekül identifiziert oder modelliert werden kann. Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL 5.03).[247] Alle Wasserstoffe wurden gefunden, diejenigen am Allylliganden frei verfeinert.

Tabelle 76 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **18**.

Summenformel	$C_{25}H_{43}IrOP_2$
Molekulargewicht M_r	613.78
Messtemperatur *T*	200(2) K
Kristallsystem	monoklin

Raumgruppe	$P2_1/n$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Gitterkonstanten	a = 8.7888(1) Å	α = 90°
	b = 15.723 Å	β = 97.69°
	c = 19.7483(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen V	2704.37(5) $Å^3$	
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.507 g cm^{-3}	
Absorptionskoeffizient μ	5.068 mm^{-1}	
Kristallform	unregelmäßig	
Gemessener Θ-Bereich	2.08–34.42 °	
Indexgrenzen	$-13 \le h \le 13$, $-22 \le k \le 24$, $-29 \le l \le 30$	
Zahl der gemessenen Reflexe	45380	
Zahl der unabhängigen Reflexe	10817 (R(int) = 0.0323)	
Zahl der beobachteten Reflexe	8538 ($I > 2\sigma(I)$)	
Maximale und minimale Transmission	0.41 und 0.32	
Daten / Restraints / Parameter	10790 / 6 / 290	
Goodness-of-fit an F^2	1.10	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.025, wR2 = 0.054, S(Gof) = 1.038	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0638	
Maximale und minimale Restelektronendichte	1.64 bzw. -0.97 e $Å^{-3}$	

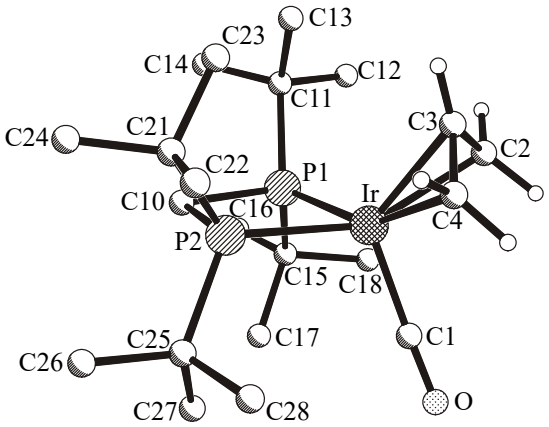


Tabelle 77 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$] für **18**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir	0.0446(1)	0.8035(1)	0.1524(1)	0.0271(1)
P1	-0.1463(1)	0.7885(1)	0.0597(1)	0.0279(1)
P2	-0.1080(1)	0.6899(1)	0.1784(1)	0.0268(1)
C1	0.2288(3)	0.7599(2)	0.1283(2)	0.0507(7)
O	0.3443(3)	0.7348(2)	0.1155(2)	0.0856(10)
C2	0.0959(6)	0.9398(2)	0.1509(2)	0.0675(12)
H2A	0.0290(42)	0.9805(25)	0.1207(20)	0.081
H2B	0.2122(32)	0.9493(28)	0.1491(22)	0.081
C3	0.0391(5)	0.9153(2)	0.2125(2)	0.0566(9)
H3	-0.0417(46)	0.9373(26)	0.2350(21)	0.068
C4	0.1351(5)	0.8551(2)	0.2522(2)	0.0555(9)
H4A	0.0918(44)	0.8301(24)	0.2943(16)	0.067

H4B	0.2531(30)	0.8598(25)	0.2531(20)	0.067
C10	-0.2403(3)	0.6951(2)	0.0957(1)	0.0312(4)
C11	-0.3042(4)	0.8719(2)	0.0384(2)	0.0460(7)
C12	-0.2458(5)	0.9441(3)	-0.0039(3)	0.0827(14)
C13	-0.3443(5)	0.9095(3)	0.1048(2)	0.0689(11)
C14	-0.4544(4)	0.8358(3)	0.0010(2)	0.0674(11)
C15	-0.0821(4)	0.7581(2)	-0.0258(1)	0.0458(7)
C16	-0.2086(5)	0.7502(4)	-0.0866(2)	0.086(2)
C17	-0.0009(5)	0.6721(3)	-0.0188(2)	0.0713(11)
C18	0.0373(5)	0.8239(3)	-0.0422(2)	0.0707(11)
C21	-0.2378(3)	0.6955(2)	0.2490(1)	0.0394(6)
C22	-0.1406(5)	0.6790(3)	0.3184(2)	0.0645(10)
C23	-0.2994(5)	0.7856(2)	0.2510(2)	0.0618(10)
C24	-0.3762(4)	0.6363(3)	0.2386(2)	0.0647(10)
C25	-0.0108(4)	0.5811(2)	0.1891(2)	0.0488(7)
C26	-0.1081(6)	0.5073(2)	0.2080(3)	0.0867(15)
C27	0.0476(5)	0.5561(2)	0.1212(2)	0.0684(11)
C28	0.1354(5)	0.5917(3)	0.2425(2)	0.0710(11)
C41	0.4576(14)	0.4818(12)	0.0855(6)	0.224(7)
C42	0.4222(8)	0.5421(6)	0.0345(4)	0.110(2)
C43	0.4436(11)	0.5548(9)	-0.0219(6)	0.207(7)
C44	0.4204(12)	0.6029(6)	-0.0715(6)	0.160(3)

5.2.12 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(*cyclo*-C_3H_5)(PPh_3) (19)

Rubinrote annähernd quaderförmige Kristalle von **19** wurden bei Raumtemperatur erhalten durch Einengen einer konzentrierten Lösung von **19** in Toluol. Ein geeigneter Kristall der Größe $0.27 \times 0.16 \times 0.08$ mm^3 wurde aus der Mutterlauge entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raums (SADABS).[248] Die Paramter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-PLUS 5.10), wobei die Wasserstoffatome an konstruierten Positionen ins Modell mit einbezogen wurden.[249] Toluol wurde durch SAME-Restriktionen stabilisiert.

Tabelle 78 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **19**.

Summenformel	$C_{38}H_{58}IrP_3 \cdot C_7H_8$
Molekulargewicht M_r	892.16
Messtemperatur *T*	200(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Formeleinheiten pro Zelle Z	8

Gitterkonstanten	a = 31.6342(3) Å	α = 90°
	b = 12.0458(1) Å	β = 113.367(1)°
	c = 23.9395(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen V	8374.2(2) Å^3	
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.415 g cm^{-3}	
Absorptionskoeffizient μ	3.333 mm^{-1}	
Kristallform	Polyeder	
Gemessener Θ-Bereich	1.40–25.64°	
Indexgrenzen	-38 ≤ h ≤ 37, -14 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 28	
Zahl der gemessenen Reflexe	30601	
Zahl der unabhängigen Reflexe	7292 (R(int) = 0.0307)	
Zahl der beobachteten Reflexe	6256 (I > 2 σ(I))	
Maximale und minimale Transmission	0.81 und 0.61	
Daten / Restraints / Parameter	7292 / 6 / 470	
Goodness-of-fit an F^2	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.021, wR2 = 0.047	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0501	
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.87 und -0.77 e Å^{-3}	

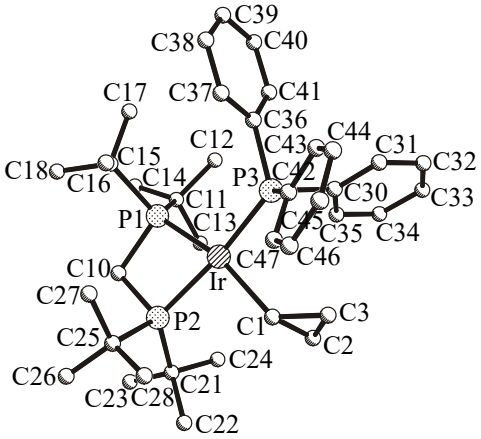


Tabelle 79 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] für **19**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir	0.1430(1)	0.4454(1)	0.0895(1)	0.0184(1)
P1	0.1275(1)	0.2580(1)	0.0761(1)	0.0200(2)
P2	0.1244(1)	0.3893(1)	0.1693(1)	0.0228(2)
P3	0.1477(1)	0.5016(1)	0.0012(1)	0.0208(2)
C1	0.1660(1)	0.6050(3)	0.1320(1)	0.0271(7)
H1	0.1459	0.6300	0.1530	0.033
C2	0.2135(2)	0.6339(3)	0.1682(2)	0.0479(10)
H2A	0.2203(13)	0.666(3)	0.2077(19)	0.059(12)
H2B	0.2364(13)	0.590(3)	0.1636(17)	0.044(11)
C3	0.1861(1)	0.7017(3)	0.1141(2)	0.0380(9)
H3A	0.1764(11)	0.778(3)	0.1213(15)	0.038(10)
H3B	0.1931(12)	0.696(3)	0.0793(17)	0.046(11)
C10	0.1157(1)	0.2412(3)	0.1463(1)	0.0276(7)
C11	0.1789(1)	0.1623(3)	0.0917(1)	0.0260(7)

C12	0.1994(1)	0.1798(3)	0.0440(2)	0.0321(8)
C13	0.2166(1)	0.1973(3)	0.1524(2)	0.0385(9)
C14	0.1688(1)	0.0381(3)	0.0967(2)	0.0358(8)
C15	0.0761(1)	0.1897(3)	0.0117(1)	0.0283(7)
C16	0.0395(1)	0.2801(3)	-0.0176(2)	0.0364(8)
C17	0.0900(1)	0.1445(3)	-0.0386(1)	0.0330(8)
C18	0.0539(1)	0.0946(3)	0.0336(2)	0.0423(9)
C21	0.1663(1)	0.3931(3)	0.2526(1)	0.0306(7)
C22	0.1608(1)	0.5006(3)	0.2846(2)	0.0407(9)
C23	0.1618(1)	0.2920(3)	0.2887(2)	0.0438(9)
C24	0.2157(1)	0.3957(3)	0.2554(2)	0.0368(8)
C25	0.0662(1)	0.4382(3)	0.1655(2)	0.0338(8)
C26	0.0510(1)	0.3831(3)	0.2122(2)	0.0514(11)
C27	0.0306(1)	0.4084(3)	0.1020(2)	0.0464(10)
C28	0.0647(1)	0.5652(3)	0.1701(2)	0.0450(9)
C30	0.2068(1)	0.5377(2)	0.0098(1)	0.0260(7)
C31	0.2172(1)	0.6017(3)	-0.0314(2)	0.0374(8)
C32	0.2626(1)	0.6241(3)	-0.0220(2)	0.0488(10)
C33	0.2979(1)	0.5837(3)	0.0285(2)	0.0503(11)
C34	0.2882(1)	0.5175(4)	0.0691(2)	0.0500(10)
C35	0.2428(1)	0.4959(3)	0.0600(2)	0.0374(8)
C36	0.1303(1)	0.4147(2)	-0.0681(1)	0.0232(7)
C37	0.0842(1)	0.4098(3)	-0.1092(1)	0.0306(7)
C38	0.0706(1)	0.3424(3)	-0.1600(2)	0.0381(8)
C39	0.1024(1)	0.2770(3)	-0.1711(2)	0.0411(9)
C40	0.1480(1)	0.2817(3)	-0.1312(2)	0.0363(8)
C41	0.1618(1)	0.3500(2)	-0.0807(1)	0.0275(7)
C42	0.1132(1)	0.6269(2)	-0.0330(1)	0.0246(7)
C43	0.1060(1)	0.6657(3)	-0.0910(2)	0.0352(8)
C44	0.0812(1)	0.7623(3)	-0.1139(2)	0.0440(9)
C45	0.0628(1)	0.8213(3)	-0.0797(2)	0.0453(10)
C46	0.0685(1)	0.7829(3)	-0.0230(2)	0.0394(9)
C47	0.0929(1)	0.6862(3)	0.0001(2)	0.0301(7)
C50	0.1081(2)	-0.0053(4)	-0.2411(2)	0.0560(11)
C51	0.0595(2)	-0.0134(5)	-0.2627(3)	0.0959(19)
C52	0.0325(2)	0.0493(5)	-0.3092(3)	0.101(2)
C53	0.0545(2)	0.1182(5)	-0.3362(3)	0.0924(18)
C54	0.1007(2)	0.1312(4)	-0.3178(2)	0.0673(13)
C55	0.1285(2)	0.0656(4)	-0.2674(2)	0.0685(14)
C56	0.1770(2)	0.0750(5)	-0.2447(3)	0.098(2)

5.2.13 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(η^3-C_3H_5)(PPh_3) (21)

Leuchtend gelbe Kristalle von **21** wurden in Toluol durch kalt Stellen auf -40 °C erhalten.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe $0.16 \times 0.12 \times 0.05$ mm^3 wurde aus der Mutterlauge entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Ab-

sorptionskorrektur durchgeführt basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raums (SADABS).[248] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-PLUS 5.10).[249] Alle Wasserstoffatome wurden sichtbar und an konstruierten Positionen berücksichtigt, am Allylliganden sind sie frei verfeinert.

Tabelle 80 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **21**.

Summenformel	$C_{38}H_{58}IrP_3$	
Molekulargewicht M_r	800.02	
Messtemperatur *T*	200(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Gitterkonstanten	a = 9.6615(1) Å	α = 90°
	b = 17.6460(2) Å	β = 94.379(1)°
	c = 21.1562(1) Å	γ = 90°
Zellvolumen V	3596.32(6) $Å^3$	
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.477 g cm^{-3}	
Absorptionskoeffizient μ	3.871 mm^{-1}	
Kristallform	Polyeder	
Gemessener Θ-Bereich	1.50–25.62°	
Indexgrenzen	$-11 \le h \le 11$, $-20 \le k \le 21$, $-25 \le l \le 25$	
Zahl der gemessenen Reflexe	26526	
Zahl der unabhängigen Reflexe	6224 (R(int) = 0.0595)	
Zahl der beobachteten Reflexe	4670 ($I > 2\sigma(I)$)	
Maximale und minimale Transmission	0.86 und 0.71	
Daten / Restraints / Parameter	6224 / 0 / 356	
Goodness-of-fit an F^2	1.05	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.036, wR2 = 0.076	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.062, wR2 = 0.084	
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.98 und -1.41 e $Å^{-3}$	

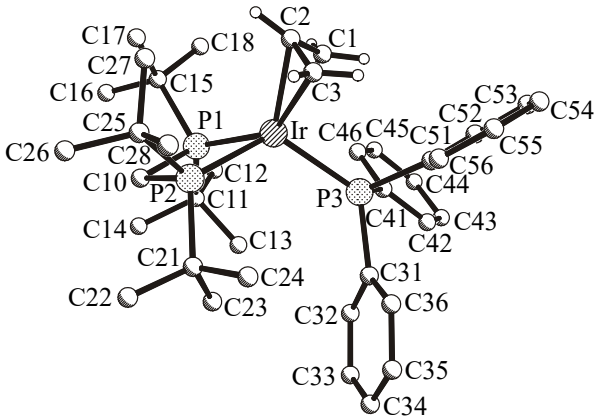


Tabelle 81 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] für **21**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir	0.9828(1)	0.7229(1)	0.2075(1)	0.0172(1)
P1	0.9799(2)	0.8241(1)	0.1338(1)	0.0210(4)
P2	1.1368(2)	0.6909(1)	0.1327(1)	0.0200(4)
P3	1.0731(2)	0.7526(1)	0.3107(1)	0.0188(3)
C1	0.7731(6)	0.7214(5)	0.2415(3)	0.0301(15)
H1A	0.720(7)	0.763(4)	0.231(3)	0.04(2)
H1B	0.777(5)	0.711(3)	0.285(2)	0.000(12)
C2	0.7974(6)	0.6590(4)	0.2016(3)	0.0319(17)
H2	0.756(5)	0.649(3)	0.161(3)	0.013(15)
C3	0.9039(7)	0.6101(4)	0.2272(4)	0.0288(16)
H3A	0.941(5)	0.582(3)	0.208(2)	0.009(15)
H3B	0.905(5)	0.596(3)	0.270(3)	0.014(14)
C10	1.1048(6)	0.7774(3)	0.0835(3)	0.0223(13)
C11	1.0523(7)	0.9258(4)	0.1476(3)	0.0295(16)
C12	0.9397(7)	0.9833(4)	0.1630(3)	0.0387(18)
C13	1.1567(7)	0.9236(4)	0.2056(3)	0.0309(16)
C14	1.1305(8)	0.9556(4)	0.0914(3)	0.0429(19)
C15	0.8162(6)	0.8400(4)	0.0767(3)	0.0280(15)
C16	0.8349(7)	0.8953(4)	0.0229(3)	0.0373(18)
C17	0.7753(7)	0.7642(4)	0.0460(3)	0.0373(18)
C18	0.6958(7)	0.8649(4)	0.1143(3)	0.0405(18)
C21	1.3335(6)	0.6884(4)	0.1542(3)	0.0265(15)
C22	1.4251(6)	0.6755(4)	0.0989(3)	0.0384(18)
C23	1.3648(7)	0.6286(4)	0.2056(3)	0.0343(17)
C24	1.3716(7)	0.7665(4)	0.1833(3)	0.0318(16)
C25	1.1017(7)	0.6074(4)	0.0748(3)	0.0279(15)
C26	1.1572(8)	0.6215(4)	0.0103(3)	0.0418(18)
C27	0.9456(7)	0.5936(4)	0.0644(3)	0.0383(18)
C28	1.1642(7)	0.5337(4)	0.1044(3)	0.0405(18)
C31	1.2611(6)	0.7640(3)	0.3381(3)	0.0199(14)
C32	1.3252(6)	0.8343(4)	0.3342(3)	0.0293(15)
C33	1.4678(6)	0.8427(4)	0.3470(3)	0.0344(17)
C34	1.5484(7)	0.7820(4)	0.3651(3)	0.0384(17)
C35	1.4883(7)	0.7113(4)	0.3706(3)	0.0356(17)

C36	1.3468(6)	0.7024(4)	0.3570(3)	0.0300(16)
C41	1.0050(6)	0.8400(3)	0.3465(3)	0.0203(14)
C42	1.0572(7)	0.8667(4)	0.4057(3)	0.0298(16)
C43	1.0040(7)	0.9310(4)	0.4315(3)	0.0374(18)
C44	0.8959(7)	0.9703(4)	0.3986(3)	0.0377(18)
C45	0.8422(7)	0.9450(4)	0.3412(3)	0.0365(18)
C46	0.8963(6)	0.8794(3)	0.3150(3)	0.0290(16)
C51	1.0152(6)	0.6821(3)	0.3695(3)	0.0229(14)
C52	0.9233(6)	0.7006(4)	0.4136(3)	0.0280(16)
C53	0.8727(7)	0.6443(4)	0.4522(3)	0.0375(17)
C54	0.9160(7)	0.5710(4)	0.4482(3)	0.0370(17)
C55	1.0071(7)	0.5520(4)	0.4039(3)	0.0372(18)
C56	1.0564(6)	0.6067(3)	0.3648(3)	0.0242(15)

5.2.14 Strukturanalyse von (κ^2-dtbpm)Ir(κ^2-$C_6H_4PPh_2$) (23)

Rotviolette schwertförmige Kristalle von **23** wurden bei Raumtemperatur in Pentan gewonnen durch thermale Diffusion des Lösungsmittels in einem Doppelschlenkrohr mit Fritte.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe 0.22 × 0.16 × 0.07 mm^3 wurde aus mit Pentandampf gesättigter Atmosphäre entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raums (SADABS).[248] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-PLUS 5.10).[249] Wasserstoffatome wurden gesehen und an konstruierten Positionen berücksichtigt.

Tabelle 82 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **23**.

Summenformel	$C_{35}H_{52}IrP_3$	
Molekulargewicht M_r	757.94	
Messtemperatur *T*	200(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Gitterkonstanten	a = 36.825(4) Å	α = 90°
	b = 12.383(2) Å	β = 93.11(1)°
	c = 15.064(2) Å	γ = 90°
Zellvolumen V	6859(2) Å^3	
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.468 g cm^{-3}	
Absorptionskoeffizient μ	4.055 mm^{-1}	
Kristallform	Polyeder	
Gemessener Θ-Bereich	1.66–25.60°	
Indexgrenzen	$-43 \le h \le 44$, $-14 \le k \le 14$, $-17 \le l \le 17$	
Zahl der gemessenen Reflexe	50260	
Zahl der unabhängigen Reflexe	11920 (R(int) = 0.0396)	
Zahl der beobachteten Reflexe	9427 ($I > 2\,\sigma(I)$)	

Maximale und minimale Transmission	0.77 und 0.64
Daten / Restraints / Parameter	11920 / 0 / 727
Goodness-of-fit an F^2	1.00
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.027, wR2 = 0.048
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.045, wR2 = 0.052
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.64 und -0.81 e $Å^{-3}$

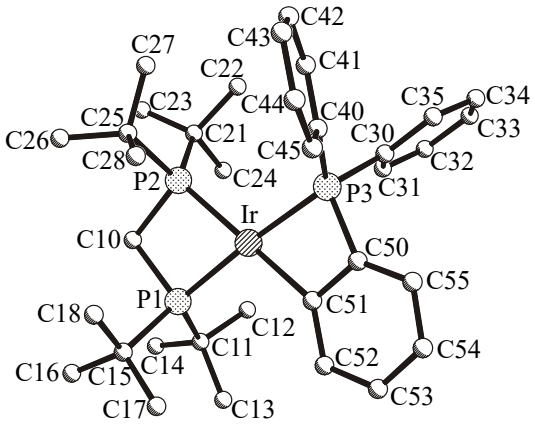


Tabelle 83 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$] für **23**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Die Bezeichnungen der Atome in den zwei unabhängigen Molekülen der Elementarzelle unterscheiden sich bei äquivalenter Position im Molekül nur in der Endziffer.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir1	0.1139(1)	0.3812(1)	0.3410(1)	0.0191(1)
P11	0.0591(1)	0.4072(1)	0.2644(1)	0.0228(2)
P21	0.1079(1)	0.5634(1)	0.3259(1)	0.0223(2)
P31	0.1682(1)	0.3431(1)	0.4157(1)	0.0219(2)
C101	0.0631(1)	0.5568(3)	0.2604(2)	0.0271(9)
C111	0.0540(1)	0.3566(3)	0.1452(2)	0.0301(10)
C121	0.0914(1)	0.3558(4)	0.1088(3)	0.0690(17)
C131	0.0408(2)	0.2415(4)	0.1424(3)	0.112(3)
C141	0.0297(2)	0.4268(5)	0.0842(3)	0.107(3)
C151	0.0142(1)	0.3823(3)	0.3176(2)	0.0312(10)
C161	-0.0187(1)	0.4307(4)	0.2665(3)	0.0604(14)
C171	0.0091(1)	0.2622(4)	0.3369(3)	0.0668(16)
C181	0.0165(1)	0.4366(4)	0.4084(3)	0.0554(14)
C211	0.1380(1)	0.6478(3)	0.2534(2)	0.0305(10)
C221	0.1776(1)	0.6481(3)	0.2928(3)	0.0412(11)
C231	0.1237(1)	0.7617(3)	0.2351(3)	0.0435(12)
C241	0.1398(1)	0.5887(3)	0.1638(2)	0.0386(11)
C251	0.1008(1)	0.6470(3)	0.4309(2)	0.0287(10)
C261	0.0686(1)	0.7256(3)	0.4201(3)	0.0476(12)
C271	0.1348(1)	0.7100(3)	0.4619(3)	0.0438(12)
C281	0.0934(1)	0.5682(3)	0.5079(2)	0.0371(11)
C301	0.2114(1)	0.3390(3)	0.3626(2)	0.0282(9)
C311	0.2115(1)	0.3488(4)	0.2716(3)	0.0494(13)
C321	0.2439(2)	0.3384(5)	0.2285(3)	0.0737(17)

C331	0.2756(2)	0.3174(4)	0.2759(4)	0.0710(16)
C341	0.2762(1)	0.3081(4)	0.3662(4)	0.0617(14)
C351	0.2444(1)	0.3193(3)	0.4100(3)	0.0410(11)
C401	0.1797(1)	0.3943(3)	0.5268(2)	0.0229(9)
C411	0.1990(1)	0.4889(3)	0.5391(3)	0.0349(10)
C421	0.2038(1)	0.5356(4)	0.6229(3)	0.0499(13)
C431	0.1888(1)	0.4888(4)	0.6941(3)	0.0565(14)
C441	0.1699(1)	0.3944(4)	0.6834(3)	0.0580(14)
C451	0.1651(1)	0.3475(4)	0.6005(3)	0.0451(12)
C501	0.1514(1)	0.2063(3)	0.4199(2)	0.0244(9)
C511	0.1183(1)	0.2179(3)	0.3688(2)	0.0236(9)
C521	0.0986(1)	0.1207(3)	0.3536(3)	0.0347(10)
C531	0.1117(1)	0.0238(3)	0.3886(3)	0.0408(11)
C541	0.1441(1)	0.0177(3)	0.4400(3)	0.0387(11)
C551	0.1642(1)	0.1093(3)	0.4566(3)	0.0344(10)
Ir2	0.3607(1)	0.9300(1)	0.3938(1)	0.0274(1)
P12	0.3124(1)	0.8381(1)	0.4458(1)	0.0282(2)
P22	0.3795(1)	0.8673(1)	0.5328(1)	0.0338(3)
P32	0.4020(1)	1.0473(1)	0.3359(1)	0.0286(3)
C102	0.3350(1)	0.8035(3)	0.5561(2)	0.0333(10)
C112	0.2695(1)	0.9172(3)	0.4688(3)	0.0384(11)
C122	0.2797(1)	1.0371(4)	0.4777(4)	0.0706(16)
C132	0.2515(1)	0.8818(4)	0.5536(3)	0.0612(15)
C142	0.2415(1)	0.9112(4)	0.3899(3)	0.0556(14)
C152	0.2977(1)	0.7036(3)	0.3956(3)	0.0354(10)
C162	0.2672(1)	0.6465(3)	0.4429(3)	0.0528(13)
C172	0.2867(1)	0.7172(4)	0.2964(3)	0.0512(13)
C182	0.3305(1)	0.6282(3)	0.4005(3)	0.0498(12)
C212	0.3880(1)	0.9679(4)	0.6277(3)	0.0488(13)
C222	0.4195(2)	1.0432(4)	0.6070(3)	0.0744(18)
C232	0.3948(1)	0.9159(4)	0.7194(3)	0.0703(17)
C242	0.3546(2)	1.0401(4)	0.6312(3)	0.0758(17)
C252	0.4152(1)	0.7550(4)	0.5486(3)	0.0475(12)
C262	0.4532(1)	0.8064(5)	0.5699(3)	0.0725(17)
C272	0.4180(1)	0.6946(4)	0.4612(3)	0.0580(14)
C282	0.4069(1)	0.6733(4)	0.6220(4)	0.0775(18)
C302	0.4120(1)	1.1790(3)	0.3854(2)	0.0317(10)
C312	0.3853(1)	1.2572(4)	0.3872(3)	0.0464(12)
C322	0.3912(2)	1.3542(4)	0.4307(3)	0.0588(14)
C332	0.4237(2)	1.3737(4)	0.4754(3)	0.0629(16)
C342	0.4505(1)	1.2981(4)	0.4741(3)	0.0551(13)
C352	0.4452(1)	1.2022(3)	0.4288(3)	0.0410(11)
C402	0.4452(1)	1.0125(3)	0.2896(2)	0.0301(10)
C412	0.4615(1)	1.0787(4)	0.2302(3)	0.0478(12)
C422	0.4937(1)	1.0470(4)	0.1925(3)	0.0575(14)
C432	0.5090(1)	0.9502(5)	0.2143(3)	0.0559(14)
C442	0.4936(1)	0.8841(4)	0.2730(4)	0.0607(14)
C452	0.4614(1)	0.9150(4)	0.3108(3)	0.0482(12)
C502	0.3681(1)	1.0666(3)	0.2464(2)	0.0314(10)
C512	0.3413(1)	0.9933(3)	0.2717(2)	0.0321(10)

C522	0.3101(1)	0.9892(4)	0.2145(3)	0.0418(11)
C532	0.3064(1)	1.0543(4)	0.1397(3)	0.0480(12)
C542	0.3334(1)	1.1251(4)	0.1180(3)	0.0517(13)
C552	0.3649(1)	1.1322(3)	0.1711(3)	0.0446(12)

5.2.15 Strukturanalyse von (κ^3-dtbpm´)IrBrH(PCy$_3$) (26)

Farblose Kristalle von **26** wurden in Toluol durch Kühlen auf -20 °C erhalten.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe 0.16 × 0.14 × 0.04 mm^3 wurde aus dem im Vakuum getrockneten kristallinen Rückstand ausgesucht. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-Kα-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raums (SADABS).[248] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-PLUS 5.10).[249] Die Wasserstoffatome der Liganden wurden alle gefunden. Mit Ausnahme der Wasserstoffatome an C18, die frei verfeinert wurden, wurden alle an konstruierten Positionen berücksichtigt. Der Hydridligand konnte lokalisiert und mäßig gut verfeinert werden.

Tabelle 84 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **26**.

Summenformel	$C_{35}H_{71}BrIrP_3 \cdot ½\,C_7H_8$	
Molekulargewicht M_r	903.06	
Messtemperatur *T*	200(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.9591(7) Å	α = 90°
	b = 33.960(2) Å	β = 112.62°
	c = 12.2198(8) Å	γ = 90°
Zellvolumen V	4198.1(5) Å^3	
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.502 g cm^{-3}	
Absorptionskoeffizient μ	4.275 mm^{-1}	
Kristallform	Plättchen	
Gemessener Θ-Bereich	1.20–25.55°	
Indexgrenzen	$-13 \le h \le 13$, $-40 \le k \le 40$, $-14 \le l \le 14$	
Zahl der gemessenen Reflexe	31204	
Zahl der unabhängigen Reflexe	7302 (R(int) = 0.0492)	
Zahl der beobachteten Reflexe	5662 ($I > 2\,\sigma(I)$)	
Maximale und minimale Transmission	0.88 und 0.68	
Daten / Restraints / Parameter	7302 / 21 / 435	
Goodness-of-fit an F^2	1.13	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.034, wR2 = 0.073	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0567, wR2 = 0.0865	
Maximale und minimale Restelektronendichte	1.90 und -1.02 e Å^{-3}	

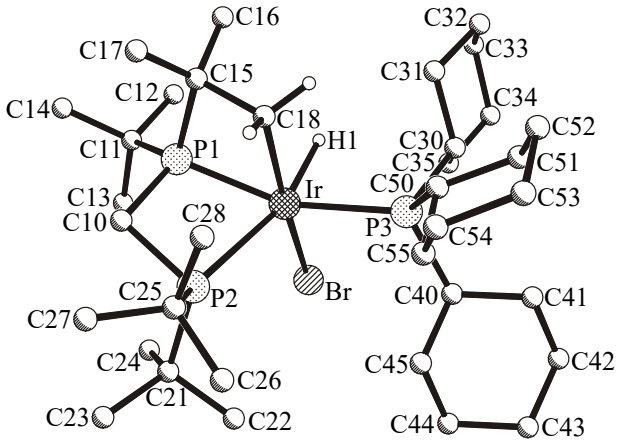


Tabelle 85 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] für **26**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir	0.6747(1)	0.1565(1)	0.6068(1)	0.0214(1)
H1	0.533(6)	0.1555(17)	0.639(5)	0.06(2)
P1	0.5745(1)	0.1988(1)	0.4543(1)	0.0239(3)
P2	0.8409(1)	0.1759(1)	0.5155(1)	0.0255(3)
P3	0.7154(1)	0.0995(1)	0.7267(1)	0.0230(3)
Br	0.7750(1)	0.1987(1)	0.7994(1)	0.0364(2)
C10	0.7073(5)	0.2041(2)	0.3980(5)	0.0252(13)
C11	0.4905(5)	0.2476(2)	0.4440(5)	0.0295(14)
C12	0.3782(6)	0.2437(2)	0.4905(6)	0.0414(16)
C13	0.5900(6)	0.2775(2)	0.5215(5)	0.0379(16)
C14	0.4349(6)	0.2617(2)	0.3145(5)	0.0392(16)
C15	0.4641(5)	0.1580(2)	0.3664(5)	0.0317(14)
C16	0.3292(5)	0.1568(2)	0.3764(6)	0.0424(17)
C17	0.4455(6)	0.1538(2)	0.2358(5)	0.0412(16)
C18	0.5539(6)	0.1259(2)	0.4508(5)	0.0304(14)
H18A	0.608(6)	0.1136(18)	0.407(5)	0.048(18)
H18B	0.499(5)	0.1067(16)	0.477(4)	0.028(15)
C21	0.9749(5)	0.2140(2)	0.5944(5)	0.0326(14)
C22	1.0654(6)	0.1967(2)	0.7143(5)	0.0413(17)
C23	1.0594(6)	0.2285(2)	0.5265(6)	0.0484(18)
C24	0.9104(6)	0.2509(2)	0.6187(6)	0.0375(15)
C25	0.9115(6)	0.1433(2)	0.4256(6)	0.0375(16)
C26	1.0423(6)	0.1250(2)	0.5101(6)	0.0490(19)
C27	0.9314(7)	0.1644(2)	0.3217(6)	0.0513(19)
C28	0.8160(6)	0.1095(2)	0.3693(6)	0.0476(18)
C30	0.5789(5)	0.0908(2)	0.7789(5)	0.0223(12)
C31	0.4440(5)	0.0845(2)	0.6761(5)	0.0306(14)
C32	0.3384(6)	0.0732(2)	0.7231(5)	0.0364(15)
C33	0.3256(6)	0.1044(2)	0.8078(6)	0.0472(18)
C34	0.4578(6)	0.1120(2)	0.9074(5)	0.0393(16)
C35	0.5663(5)	0.1228(2)	0.8618(5)	0.0275(13)
C40	0.8593(5)	0.1003(2)	0.8714(5)	0.0248(13)
C41	0.8781(6)	0.0656(2)	0.9544(5)	0.0458(17)
C42	0.9817(7)	0.0752(3)	1.0778(6)	0.068(2)

C43	1.1104(7)	0.0874(3)	1.0719(6)	0.072(3)
C44	1.0932(6)	0.1212(2)	0.9865(6)	0.054(2)
C45	0.9904(5)	0.1104(2)	0.8629(5)	0.0398(16)
C50	0.7195(6)	0.0520(2)	0.6509(5)	0.0314(14)
C51	0.6845(7)	0.0139(2)	0.6992(6)	0.0452(17)
C52	0.6779(7)	-0.0206(2)	0.6186(6)	0.059(2)
C53	0.8050(8)	-0.0259(2)	0.5986(7)	0.069(3)
C54	0.8422(8)	0.0119(3)	0.5532(7)	0.073(3)
C55	0.8507(7)	0.0462(2)	0.6362(6)	0.0477(18)
C60	0.519(2)	0.0115(5)	0.0434(14)	0.119(8)
C61	0.5970(13)	-0.0066(6)	-0.0083(18)	0.114(11)
C62	0.539(2)	-0.0296(5)	-0.1093(17)	0.119(8)
C63	0.402(2)	-0.0344(6)	-0.1586(13)	0.145(14)
C64	0.3241(13)	-0.0162(6)	-0.1069(18)	0.124(9)
C65	0.382(2)	0.0067(5)	-0.0059(19)	0.128(12)
C66	0.588(4)	0.0315(11)	0.151(2)	0.24(2)

5.2.16 Strukturanalyse von (κ^3-dtbpm´)IrClH(PCy$_3$) (27)

Farblose Kristalle von **27** wurden in Toluol durch kalt Stellen auf -40 °C erhalten.[245] Ein geeigneter Kristall der Größe 0.42 × 0.09 × 0.06 mm^3 wurde der gekühlten Mutterlauge entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Smart-CCD-Diffraktometer der Fa. Siemens mit graphitmonochromatisierter Mo-K$_\alpha$-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raums durchgeführt (SADABS).[248] Die Parameter wurden mit der vollen Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-PLUS 5.10).[249] Die Wasserstoffatome der Liganden wurden alle gefunden. Mit Ausnahme der Wasserstoffatome an C18, die frei verfeinert wurden, wurden alle an konstruierten Positionen berücksichtigt. Der Hydridligand konnte lokalisiert und mäßig gut verfeinert werden.

Tabelle 86 Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung für **27**.

Summenformel	$C_{35}H_{71}ClIrP_3 \cdot ½\,C_7H_8$	
Molekulargewicht M_r	858.61	
Messtemperatur *T*	200(2) K	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Formeleinheiten proZelle Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.8417(2) Å	α = 90°
	b = 33.6816(1) Å	β = 110.865(1)°
	c = 12.1998(2) Å	γ = 90°
Zellvolumen V	4162.8(1) Å^3	
berechnete Dichte ρ_{calc}	1.370 g cm^{-3}	
Absorptionskoeffizient μ	3.411 mm^{-1}	

Kristallform	Nadel
Gemessener Θ-Bereich	1.21–25.59°
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 13, -40 ≤ k ≤ 38, -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen Reflexe	25252
Zahl der unabhängigen Reflexe	7136 (R(int) = 0.0271)
Zahl der beobachteten Reflexe	6020 (I > 2 σ(I))
Maximale und minimale Transmission	0.82 und 0.65
Daten / Restraints / Parameter	7136 / 21 / 432
Goodness-of-fit an F^2	1.12
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.021, wR2 = 0.049
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.031, wR2 = 0.060
Maximale und minimale Restelektronendichte	0.81 und -0.83 e $Å^{-3}$

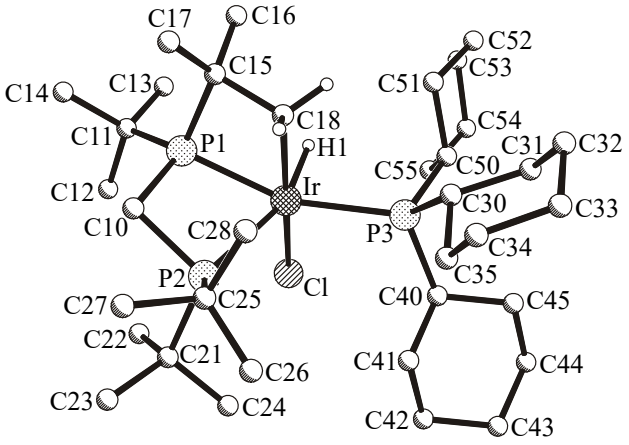


Tabelle 87 Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$] für **27**. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	**x**	**y**	**z**	**U_{eq}**
Ir	0.3424(1)	0.1580(1)	0.9046(1)	0.0189(1)
H1	0.476(3)	0.1578(9)	0.879(3)	0.034(10)
P1	0.4416(1)	0.1985(1)	1.0603(1)	0.0220(2)
P2	0.1725(1)	0.1781(1)	0.9934(1)	0.0221(2)
P3	0.2996(1)	0.1019(1)	0.7806(1)	0.0206(2)
Cl	0.2558(1)	0.2006(1)	0.7265(1)	0.0280(2)
C10	0.3037(3)	0.2042(1)	1.1148(3)	0.0234(8)
C11	0.5333(3)	0.2466(1)	1.0772(3)	0.0284(8)
C12	0.4404(4)	0.2785(1)	1.0037(3)	0.0376(9)
C13	0.6477(4)	0.2422(1)	1.0317(3)	0.0376(9)
C14	0.5853(4)	0.2590(1)	1.2068(3)	0.0378(10)
C15	0.5440(3)	0.1558(1)	1.1429(3)	0.0281(8)
C16	0.6817(4)	0.1539(1)	1.1345(4)	0.0405(10)
C17	0.5582(4)	0.1500(1)	1.2710(3)	0.0395(10)
C18	0.4530(4)	0.1248(1)	1.0560(3)	0.0267(8)
H18A	0.510(3)	0.1043(10)	1.033(3)	0.028(9)
H18B	0.395(3)	0.1111(10)	1.098(3)	0.032(10)
C21	0.0469(3)	0.2186(1)	0.9183(3)	0.0285(8)
C22	0.1210(4)	0.2550(1)	0.9003(3)	0.0351(9)
C23	-0.0405(4)	0.2334(1)	0.9856(4)	0.0418(10)

C24	-0.0411(3)	0.2034(1)	0.7966(3)	0.0365(9)
C25	0.0894(4)	0.1449(1)	1.0742(3)	0.0328(9)
C26	-0.0410(4)	0.1287(1)	0.9877(4)	0.0434(10)
C27	0.0656(4)	0.1651(1)	1.1783(4)	0.0441(11)
C28	0.1791(4)	0.1088(1)	1.1256(4)	0.0428(10)
C30	0.2839(3)	0.0534(1)	0.8493(3)	0.0295(8)
C31	0.3207(4)	0.0154(1)	0.7985(4)	0.0424(10)
C32	0.3181(5)	-0.0206(1)	0.8733(4)	0.0587(13)
C33	0.1866(5)	-0.0253(1)	0.8880(4)	0.0649(15)
C34	0.1472(5)	0.0120(2)	0.9343(4)	0.0682(15)
C35	0.1488(4)	0.0478(1)	0.8577(4)	0.0453(11)
C40	0.1611(3)	0.1063(1)	0.6379(3)	0.0259(8)
C41	0.0287(3)	0.1175(1)	0.6472(3)	0.0385(10)
C42	-0.0677(4)	0.1309(2)	0.5278(4)	0.0576(13)
C43	-0.0868(5)	0.0984(2)	0.4369(4)	0.0738(16)
C44	0.0436(5)	0.0852(2)	0.4298(4)	0.0649(15)
C45	0.1412(4)	0.0724(1)	0.5491(3)	0.0404(10)
C50	0.4393(3)	0.0918(1)	0.7292(3)	0.0232(7)
C51	0.5709(3)	0.0839(1)	0.8307(3)	0.0281(8)
C52	0.6775(3)	0.0712(1)	0.7836(3)	0.0360(9)
C53	0.6964(4)	0.1025(1)	0.7018(4)	0.0458(11)
C54	0.5685(4)	0.1124(1)	0.6034(3)	0.0353(9)
C55	0.4601(3)	0.1243(1)	0.6501(3)	0.0267(8)
C60	0.5361(12)	-0.0120(3)	0.5513(8)	0.107(5)
C61	0.3995(12)	-0.0079(3)	0.5085(10)	0.106(10)
C62	0.3377(10)	0.0151(3)	0.4096(10)	0.148(6)
C63	0.4125(13)	0.0342(3)	0.3535(8)	0.145(8)
C64	0.5491(13)	0.0302(3)	0.3963(9)	0.135(6)
C65	0.6108(10)	0.0071(3)	0.4952(9)	0.126(9)
C66	0.6072(18)	-0.0364(4)	0.6615(10)	0.211(13)

5.3 Abkürzungsverzeichnis

5.3.1 Abkürzungen im Text und in den Tabellen

ΔH(H-A)	Bindungsdissoziationsenthalpie, Reaktionsenthalpie bei 25 °C für die Homolyse HA (g) → H (g) + A (g) [191]
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen [191]
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen [191]
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie bei Standardbedingungen [191]
ε	molarer Extinktionskoeffizient, in $dm^3mol^{-1}cm^{-1}$ = 1000 cm^2mol^{-1} angegeben [53]
η	Deskriptor für Haptizität, Bindigkeit einer π-Säure [250]
κ	Kappa-Konvention, nach IUPAC mit Angabe der Lokanten im Liganden [250]
κ^2-$C_6H_4PPh_2$	2-(Diphenylposphino-κ*P*)phenyl-κC^1 im Komplex
κ^2-dtbpm	Bis(**d**i-***t*-b**u**tyl**p**hosphino-κ*P*)**m**ethan im Komplex [38]
κ^3-dtbpm′	2-{*t*-Butyl[(**d**i-***t*-b**u**tyl**p**hosphino-κ*P*)**m**ethyl]phosphino-κ*P*′}-2-methylpropyl-κC^1 im Komplex
κ^3-tdppcyme	*cis,cis*-1,3,5-**T**ris(**d**i**p**henyl**p**hosphino)-1,3,5-tris(**me**thoxycarbonyl)**cy**clohexan im Komplex [169]
κ^4-tdppcyme′	*ortho*-metalliertes *cis,cis*-1,3,5-**T**ris(**d**i**p**henyl**p**hosphino)-1,3,5-tris(**me**thoxycarbonyl)**cy**clohexan im Komplex [169]
μ-	Deskriptor für Verbrückung durch einen Liganden [250]
σ	Standardabweichung Sigma
ϑ	Temperatur [°C]
Å	**Å**ngström mit 1 Å = 10^{-10} m = 100 pm
BAr_f	$B(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4^-$, nicht koordinierendes Gegenion [1]
BISBI	2,2′-**Bis**[(diphenylphosphino)methyl]-1,1′-**bi**phenyl [168]
c	Konzentration [mol l^{-1}]
CI	**C**hemical **I**onization, Chemische Ionisation [53]
cod	1,5-**C**yclo**o**cta**d**ien
coe	*cis*-**C**yclo**o**cte**n**
Cp	**C**yclo**p**entadienyl, η^5-**C**yclo**p**entadienyl im Komplex
Cp^*	η^5-(Pentamethyl)**c**yclo**p**entadienyl im Komplex
Cy	**Cy**clohexyl- (-C_6H_{12})
cyclo-C_3H_5	**Cyclo**propyl-

cyclo-C_5H_7	1-**Cyclo**pentenyl-
d	**D**ay(s), Tag(e)
d(…)	**D**istance, Abstand
DEPT 135	**D**istortionless **E**nhancement by **P**olarization **T**ransfer, Pulswinkel **135**° [252, 85]
dppe	1,2-Bis(**di**phenyl**p**hosphino)**e**than,[123] DIPHOS [57]
dppm	Bis(**di**phenyl**p**hosphino)**m**ethan [221]
dtbpm	Bis(**di**-***t*-b**u**tyl**p**hosphino)**m**ethan **1** [253]
EH	**E**xtended **H**ückel, Molekülorbitaltheorie und Rechenmethode [254]
EI	**E**lectron **I**mpact, Elektronenstoß-Ionisation [53]
eq	**Eq**uivalents, Stoffmengen-Äquivalente
Et	**Et**hyl- (-C_2H_5)
eV	**E**lektronen**v**olt mit 1 eV = $1.60219 \cdot 10^{-19}$ J,[86] 96.5 kJ mol^{-1} (23.1 kcal mol^{-1})[191]
FT	**F**ourier-**T**ransform(ation) [86, 53, 252]
GC-MS	**G**as**c**hromatographie-**M**assen**s**pektroskopie-Kopplung [53]
h	Stunde(n)
HOMO	**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital, höchstes besetztes Molekülorbital [147]
HPLC	**H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography,[255] Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie [53]
HSAB	**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases, Klassifikationskonzept von Pearson [33, 104, 57]
I_1	**1**. **I**onisierungsenergie [eV] [191]
i-	***i**pso*-Stellung im Phenylring
i-Pr	***iso*-Pr**opyl- (-$CH(CH_3)_2$)
IR	**I**nfra**r**ot(-Spektroskopie)
L	beliebiger **L**igand
LT-FAB	**L**ow **T**emperature-**F**ast **A**tom **B**ombardment, neuentwickelte FAB-Tieftemperatur-Modifikation [200]
LUMO	**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital, tiefstes unbesetztes Molekülorbital [147]
M	beliebiges Übergangs**m**etall
m-	***m**eta*-Stellung im Phenylring
MO	**M**olekül**o**rbital
M^+	**M**olekül-Ion
Me	**Me**thyl- (-CH_3)
min	**Min**ute(n)
MS	**M**assen**s**pektrometrie [53]

NMR	**N**uclear **M**agnetic **R**esonance, magnetische Kernresonanz-Spektroskopie [53, 85, 191]
Np	**Neop**entyl- (-$CH_2C(CH_3)_3$)
o-	***o**rtho*-Stellung im Phenylring
OTf	**Tri**flat, **Trif**luormethylsulfonat ($F_3CSO_3^-$) [117]
Ph	**Ph**enyl- (-C_6H_5)
p-	***p**ara*-Stellung im Phenylring
pK_a	= $-\log_{10} K_a$ mit K_a = **A**cidität**sk**onstante [81]
PP	chelatisierendes Diphosphan
R	Gaskonstante mit $R = 8.31441\ J K^{-1}mol^{-1}$ [191]
t	**T**ime, Zeit
t-Bu	***t**ertiär*-**Bu**tyl- (-$C(CH_3)_3$)
T	**T**emperatur [K]
Tp	**T**ris(1-**p**yrazolyl)boranat [118, 251]
Tp^*	**T**ris(3,5-dimethyl-1-**p**yrazolyl)boranat [18, 251]
THF	**T**etra**h**ydro**f**uran (C_4H_8O)
UV/Vis	**U**ltra**v**iolett/**Vis**ible(-Absorptions-Spektroskopie) [53]
VT-NMR	**V**ariable **T**emperature **NMR**, NMR-Temperaturreihe

5.3.2 Abkürzungen in den IR-Spektren

$\bar{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}], definiert durch $\bar{\nu}$ = Frequenz $\nu \cdot$ (Lichtgeschwindigkeit c)$^{-1}$ [191]
m	**m**ittelstark
s	**s**tark
w	**w**enig intensiv

5.3.3 Abkürzungen in den NMR-Spektren

δ	chemische Verschiebung relativ zu Tetramethylsilan (TMS)
d	**D**ublett
J	Kopplungskonstante
m	**M**ultiplett
N	Abstand der äußeren Linien eines Multipletts
q	**Q**uartett
quin	**Quin**tett
s	**S**ingulett
S_C	^{13}**C**-**S**atelliten durch ^{13}C-^{1}H-Kopplung [53]

t **T**riplett

6 Danksagung

Mein Dank für die vielschichtige Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit gilt:

- Herrn Prof. Dr. D. Hellwinkel für konstruktive Kritik bei Nomenklaturfragen,
- Herrn Dr. H. Rothfuß für die Einweisung in die NMR-Technologie und seine stete Diskussionsbereitschaft bei spektroskopischen Problemen,
- Herrn Dr. F. Rominger für die Röntgenstrukturanalysen der Einkristalle, besonders für die prompte Messung bei besonders empfindlichen Komplexen,
- Herrn Dr. J. H. Gross und seinen Mitarbeitern für die Aufnahme von Massenspektren, besonders für die gemeinsame Entwicklung der LT-FAB-Methode [200] und deren Implementierung bei hochempfindlichen Metallkomplexen,
- der Laborantin Frau P. Krämer aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Gleiter für die Durchführung der Bestrahlungsexperimente mit UV-Licht,
- den Herren H. Riedel, M. Ahlmann, J. Gronki und C. Ohl für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Anorganisch-Chemischen Forschungspraktika,
- der Chemotechnikerin Frau B. Faul, der Laborantin Frau D. Haap und vor allem der chemisch-technischen Assistentin Frau I. Gruber für die umfassende technische Assistenz,
- Frau Dipl.-Chem. P. Schöcker und Frau M. Engeser für das Korrekturlesen des Manuskripts,
- meinen Laborkolleginnen und -kollegen für die freundliche Atmosphäre und vielseitige Unterstützung,
- sowie allen Mitarbeitern des Instituts, die durch ihre tatkräftige Mithilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

7 Literaturverzeichnis

[1] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Science* **1995**, *270*,1970–1973.

[2] D. F. McMillen, S. M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 493–532.

[3] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269.

[4] a) J. Espinosa-García, J. C. Corchado, D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9891–9896; b) J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006–2026.

[5] O. Steck, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **1998**.

[6] a) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1429–1440; b) S. P Nolan, C. C. Hoff, P. O. Stoutland, L. J. Newman, J. M. Buchanan, R. G. Bergman, G. K. Yang, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3143–3145; c) T. Ziegler, V. Tschinke, A. Becke, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1351–1358; d) J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 41–48.

[7] a) S. E. Bromberg, T. Lian, R. G. Bergman, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2069–2072; b) P. E. Bloyce, A. J. Rest, I. Whitwell, W. A. G. Graham, R. Holmes-Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 846–848.

[8] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3929–3939.

[9] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352–354.

[10] B. J. Fisher, R. Eisenberg, *Organometallics* **1983**, *2*, 764–767.

[11] T. A. Mobley, C. Schade, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7822–7823.

[12] T. A. Mobley, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3253–3254.

[13] R. S. Tanke, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3444–3447.

[14] O. Boutry, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 143–150.

[15] R. Castarlenas, M. A. Esteruelas, M. Martín, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 241–247.

[16] R. A. Periana, R. G. Bergman, *Organometallics* **1984**, *3*, 508–510.

[17] W. D. McGhee, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4246–4262.

[18] E. Carmona et al., *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 860–873.

[19] E. Carmona et al., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4538–4546.

[20] R. H. Crabtree, J. M. Mihelcic, J. M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7738–7740.

[21] M. J. Burk, R. H. Crabtree, C. P. Parnell, R. J. Uriarte, *Organometallics* **1984**, *3*, 816–817.

[22] K. McNeill, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11244–11254.

[23] J. S. Merola, *Organometallics* **1989**, *8*, 2975–2977.

[24] K. Seemeyer, D. Schröder, M. Kempf, O. Lettau, J. Müller, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 4465–4470.

[25] O. Steck, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, **1993**.

[26] M. D. Fryzuk, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 245–256.

[27] a) H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 27–38; b) M. Schäfer, N. Mahr. J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1377–1379.

[28] M. Manger, J. Wolf, M. Teichert, D. Stalke, H. Werner, *Organometallics* **1998**, *17*, 3210–3221.

[29] P. Hofmann, C. Meier, U. Englert, M. U. Schmidt, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 353–365.

[30] C. Meier, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, **1989**.

[31] A. Maier, *Dissertation*, Technische Universität München, **1992**.

[32] C. Meier, E. Hovestreydt, F. Rominger, V. Sporys, O. Steck, P. Hofmann, *C-H and C-C Bond Activation Reactions of Organic Molecules with (η^3-Benzyl)[η^2-bis(di-t-butylphosphino)methane]iridium(I)*, Poster a) Symposium des Sonderforschungsbereichs 247, Tag der Chemie, Universität Heidelberg, **1999**; b) International Symposium: The Research of Georg Wittig – Relevance to Chemistry Today, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Heidelberg, **1997**; c) Begutachtung des Sonderforschungsbereichs 247 „Organsation und Reorganisation von π-Systemen mit Metallen“, Universität Heidelberg, **1997**.

[33] a) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 561–567; b) R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827; c) R. G. Pearson, *Science* **1966**, *151*, 172; d) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.

[34] H. Finkelstein, *Ber. dt. chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528–1532.

[35] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887–3897.

[36] A. C. Cooper, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 41–51.

[37] V. R. Sporys, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **1996**.

[38] M. Hansen, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **1999**.

[39] R. Dorta, A. Togni, *Organometallics* **1998**, *17*, 5441–5444.

[40] G. Bombieri, F. Faraone, G. Bruno, G. Faraone, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 379–387.

[41] J. Müller, B. Passon, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, C51.

[42] Z. Tang, Y. Nomura, S. Kuwata, Y. Ishii, Y. Mizobe, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4909–4920.

[43] X. Yan, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, X. Zhang, R. Nagelkerke, D. Sutton, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1237–1246.

[44] R. G. Ball, W. A. Graham, D. M. Heinekey, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, B. M. Mattson, S. T. Michel, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2023–2025.

[45] R. G. Ball, W. A. G. Graham, D. M. Heinekey, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, B. M. Mattson, S. T. Michel, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2023–2025.

[46] D. A. Vicic, W. D. Jones, *Organometallics* **1999**, *18*, 134–138.

[47] R. Dorta, A. Togni, *Organometallics* **1998**, *17*, 3423–3428.

[48] A. Streitwieser, Jr., L. L. Nebenzahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2188–2190.

[49] F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, J. A. Harrelson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1229–1231.

[50] H. Urtel, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **1999**.

[51] H.-H. Niemeyer, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, **1992**.

[52] H. G. O. Becker et al., *Organikum*, 20. bearb. u. erw. Aufl. (Hrsg.: K. Schwetlick), Johann Amrosius Barth Verlag, Heidelberg–Leipzig, **1996**.

[53] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarb. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.

[54] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Bd. 3 ^{31}P-NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.

[55] E. Diana, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, S. F. A.. Kettle, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 382–391.

[56] A. Haaland, J. E. Nilson, *Chem. Commun.* **1968**, 88.

[57] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. neubearb. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin–New York, **1995**.

[58] H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*,155.

[59] P. J. Wheatley, *Perspect. Struct. Chem.* **1967**, *1*, 1.

[60] M. J. Bennett, J. L. Pratt, R. M. Tuggle, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2408–2413.

[61] J. M. O´Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307–318.

[62] S. Niu, S. Zaric, C. A. Bayse, D. L. Strout, M. B. Hall, *Organometallics* **1998**, *17*, 5139–5147.

[63] J. M. Buchanan, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1537–1550.

[64] J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 223–224.

[65] P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4581–4582.

[66] T. M. Gilbert, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3502–3507.

[67] T. M. Gilbert, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3508–3516.

[68] R. G. Bergman, *Science* **1984**, *223*, 902–908.

[69] J. Müller, P. E. Gaede, K. Qiao, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1645–1653.

[70] J. Müller, C. Friedrich, P. E. Gaede, S. Sodemann, K. Qiao, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 249–258.

[71] J. Chen, Y. Su, R. A. Jacobsen, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 415–429.

[72] L. Andreucci, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Marchetti, V. Adovasio, M. Nardelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 803–812.

[73] J. Müller, P. E. Gaede, K. Qiao, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 213–220.

[74] M. D. Fryzuk, L. Huang, N. T. McManus, P. Paglia, S. J. Rettig, G. S. White, *Organometallics* **1992**, *11*, 2979–2990.

[75] F. Abu-Hasanayn, T. J. Emge, J. A. Maguire, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Organometallics* **1994**, *13*, 5177–5180.

[76] M. J. Burk, B. Segmuller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1987**, *6*, 2241–2246.

[77] J. Le Bras, H. Amouri, J. Vaissermann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5056–5060.

[78] J. W. Faller, R. H. Crabtree, A. Habib, *Organometallics* **1985**, *4*, 929–935.

[79] J. M. Buchanan, *Dissertation*, University of California, **1985**.

[80] a) A. Streitwieser, Jr. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5088–5096; b) A. Streitwieser, Jr., E. Ciuffarin, J. H. Hommons, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 63–67.

[81] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 22. überarb. u. aktualisierte Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**.

[82] J. S. Merola, R. T. Kacmarcik, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 329–331.

[83] M. C. Comstock, J. R. Shapley, *Organometallics* **1997**, *16*, 4816–4823.

[84] M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13415–13421.

[85] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1988.**

[86] C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, 16. Aufl., Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, **1989**.

[87] M. E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**,1208–1209.

[88] F. Basolo, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1503–1535.

[89] M. J. Nolte, E. Singleton, E. van der Stok, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1684–1687.

[90] A. L. Balch, F. Neve, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3395–3402.

[91] A. L. Balch, V. J. Catalano, M. A. Chatfield, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1252–1258.

[92] M. J. Davis, T. W. Muecke, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 1104–1108.

[93] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, S1-S19.

[94] S. E. Browne, S. E. Asher, E. H. Cornwall, J. K. Frisoli, L. J. Harris, E. A. Salot, E. A. Sauter, M. A. Trecoske, P. S. Veale, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1432–1440.

[95] A. Streitwieser, Jr., D. W. Boerth, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6443–6447.

[96] M. Rossi, D. M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1230–1235.

[97] *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Bd. 5*, Springer-Verlag, Berlin–New York, **1965**, III 1200.

[98] a) M. D. Butts, B. L. Scott, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *118*, 11831–11843; b) S. Deutrich, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **1996**.

[99] J. P. Joschek, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **1999**.

[100] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Auflage, CRC Press, New York–London, **1995–1996**.

[101] a) J. M. Smith, B. C. Taverner, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 131–140; b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348; c) C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 53; d) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953.

[102] a) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275; b) H. A. Bent, *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616.

[103] J. B. Wakefield, J. M. Stryker, *Organometallics* **1990**, *9*, 2428–2430.

[104] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1992**.

[105] L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry, Vol. I*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, **1987**.

[106] C. D. Broaddus, D. L. Muck, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *98*, 6533–6538.

[107] G. Schröder, *Chem. Ber.***1963**, *96*, 3178–3183.

[108] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **1993**.

[109] a) J. Müller (Technische Universität Berlin), 8. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Kloster Irsee, Oktober **1996**; b) J. Müller, *persönliche Mitteilung an P. Hofmann*.

[110] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo/Halsted Press, New York, **1981**.

[111] a) S. Seyferth in *Organic Syntheses, Coll. Vol. IV*, **1963**, 258–260; b) P. Maitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 499–504; c) H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**, 728–733.

[112] a) D. J. Foster, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 851–855; b) E. A. Braude, W. F. Forbes, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1755–1761.

[113] R. A. Finnegan, R. S. McNees, *Chem. Ind. (London)* **1961**, 1450.

[114] J. Silvestre, M. J. Calhorda, R. Hoffmann, P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *Organometallics* **1986**, *5*, 1841–1851.

[115] J. R. Bleeke, R. Behm, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8503–8511.

[116] M. Bovens, T. Gerfin, V. Gramlich, W. Petter, L. M. Venanzi, M. T. Haward, S. A. Jackson, O. Eisenstein, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 337–345.

[117] P. J. Alaimo, B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5269–5270.

[118] M. J. Fernández, M. J. Rodriguez, L. A. Oro, F. J. Lahoz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2073–2076.

[119] A. J. Blake, M. A. Halcrow, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1631–1639.

[120] J. Müller, R. Schubert, M. Tschampel, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 53–60.

[121] M. Aizenberg, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 4093–4095.

[122] H. Werner, D. A. Ortmann, O. Gevert, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 411–417.

[123] M. R. Churchill, S. A. Bezman, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 260–265.

[124] J. Müller, K. Qiao, R. Schubert, M. Tschampel, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 1558–1564.

[125] L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4100–4101.

[126] G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1392–1401.

[127] G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 725–733.

[128] H. Werner, M. Manger, M. Laubender, M. Teichert, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 189–194.

[129] L. Dahlenburg, A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 371–386.

[130] A. C. Albéniz, G. Schulte, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1992**, *11*, 242–249.

[131] G. Aullón, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3137–3144.

[132] M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, S. Taboada, E. Carmona, *Organometallics* **199**, *18*, 139–149.

[133] G. del Piero, G. Perego, A. Zazzetta, M. Cesari, *Cryst. Struct. Comm.* **1974**, *3*, 725–729.

[134] G. del Piero, G. Perego, M. Cesari, *Gazz. Chim. Ital.* **1975**, *105*, 529–537.

[135] M. D. Fryzuk, X. Gao, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3106–3117.

[136] S. Park, A. J. Lough, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3001–3006.

[137] a) M. Ciechanowicz, A. C. Skapski, P. G. H. Troughton, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 1673; b) M. Ciechanowicz, A. C. Skapski, P. G. H. Troughton, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1969**, *25*, S172.

[138] P. Zhou, A. A. Vitale, J. San Filippo, Jr., W. H. Saunders, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8049–8054.

[139] A. Albinati, K. G. Caulton, E. Clot, O. Eisenstein et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7300–7312.

[140] T. H. Tulip, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4201–4211.

[141] L.-Y. Huang, U. R. Aulwurm, F. W. Heinemann, F. Knoch, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1641–1646.

[142] M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1213–1214.

[143] *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Bd. 5*, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **1943**, II 40.

[144] J. Müller, C. Friedrich, T. Akhnoukh, K. Qiao, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 93–99.

[145] J. Müller, H. Menig, G. Huttner, A. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 251–263.

[146] M. H. Baghal-Vayjooee, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2838.

[147] I. Fleming, *Grenzorbitale und* Reaktionen *organischer Verbindungen*, 2. Nachdr. d. 1. korr. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**.

[148] D. Hellwinkel, *Chemiker Zeitung* **1978**, *102*, 369–385.

[149] a) J. Gawronski, K. Gawronska, G. Buczak, A. Katrunsiak, P. Skowronek, H. Suemune, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 301–306; b) M. Franck-Neumann, M. Miesch, S. Gries, H. Irngartinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 825–828.

[150] M. Brookhart, W. Hauptmann, D. M. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10394–10401.

[151] a) K. Mislow, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3319–3328; b) E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1994**.

[152] B. Testa, *Grundlagen der Organischen Stereochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.

[153] a) L. Horner, E. H. Winkelmann, *Neuere Methoden* **1961**, *3*, 98; b) L. Horner, E. H. Winkelmann, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 349.

[154] W. G. Young, L Richards, J. Azorlosa, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3070–3074.

[155] a) M. Frauenkron, A. Berkessel, J. H. Gross, *Eur. Mass Spectrom.* **1997**, *3*, 427–438; b) H. Nakata, K. Tanaka, *Org. Mass Spectrom.* **1994**, *29*, 283–288; c) W. Vetter, W. Meister, *Org. Mass Spectrom.* **1985**, *20*, 266–267.

[156] P. J. Pérez, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 8–9.

[157] F. Eisenträger, *Dissertation*, Universität Heidelberg, in Arbeit.

[158] a) M. Tensfeldt, *Dissertation*, Universität Heidelberg, in Arbeit; b) D. Warth, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **1999**.

[159] B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 918–932.

[160] J. A. Martinho Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629–688.

[161] K. Osakada, H. Takimoto, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 853–859.

[162] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Pople et al., *Gaussian 98*, *Revision A.5*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

[163] a) K. Reitmaier, *Dissertation*, Universität Heidelberg, in Vorbereitung; b) B. Goldfuß, *persönliche Mitteilung*, Universität Heidelberg, **1999**.

[164] a) A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *45*, 179–190; b) A. D. Walsh, *Nature (London)* **1947**, *160*, 902–903; c) A. D. Walsh, *Nature (London)* **1947**, *159*, 712–713 und 165.

[165] N. C. Payne, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2714–2718.

[166] M. J. Auburn, R. D. Holmes-Smith, S. R. Stobart, P. K. Bakshi, R. S. Cameron, *Organometallics* **1996**, *15*, 3032–3036.

[167] M. R. Churchill, J. J. Hackbarth, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2047–2051.

[168] C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, L. M. Petrovich, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11817–11825.

[169] P. Stössel, W. Heins, H. A. Mayer, R. Fawzi, M. Steimann, *Organometallics* **1996**, *15*, 3393–3403.

[170] A. Clearfield, R. Gopal, I. Bernal, G. A. Moser, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2727–2733.

[171] M Aizenberg, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 3317–3322.

[172] V. J. Catalano, N. Parodi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 537–541.

[173] U. Behrens, L. Dahlenburg, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 103–111.

[174] J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russell, G. C. Saunders, *Polyhedron* **1996**, *15*, 173–175.

[175] L. Dahlenburg, K. von Deuten, J. Kopf, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*,113–127.

[176] B. P. Cleary, R. Eisenberg, *Organometallics* **1992**, *11*, 2335–2337.

[177] C. E. Johnson, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3148–3160.

[178] a) B. J. Fisher, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3216–3222; b) C. E. Johnson, B. J. Fisher, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7772–7774.

[179] P. N. Swepston, N. L. Jones, J. A. Ibers, S. Maoyu, H. Jinling, L. Jiaxi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 39–41.

[180] J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston, K. A. Taylor, *Chem. Commun.* **1966**, 906–908.

[181] M. R. Churchill, J. C. Fettinger, L. A. Buttrey, M. D. Barkan, J. S. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 257–266.

[182] E. Kuwabara, R. Bau, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 1409–1411.

[183] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, H. M. Murdoch, L. J. Yellowlees, *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 657–659.

[184] M. Cowie, M. D. Gauthier, S. J. Loeb, I. R. McKeer, *Organometallics* **1983**, *2*, 1057–1059.

[185] S. A. Macgregor, K. H. Moock, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3284–3292.

[186] a) F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B37*, 890; b) F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 81–96.

[187] N. L. Jones, J. A. Ibers, *Organometallics* **1982**, *1*, 326–330.

[188] D. D. Wick, W. D. Jones, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2723–2729.

[189] B. K. McNamara, J. S. Yeston, R. G. Bergman, C. B. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6437–6443.

[190] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. überarb. u. erw. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1997**.

[191] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl. (Hrsg.: A. Höpfner), VCH, Weinheim, **1996**.

[192] S. Geftakis, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9953–9954.

[193] M. O. Albers, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *53*, 227.

[194] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1080–1090.

[195] L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**.

[196] G. P. Rosini, F. Liu, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, C. Li, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9256–9266.

[197] A. W. Ehlers, Y. Ruiz-Morales, E. J. Baerends, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5031–5036.

[198] M. M. Rahman, H.-Y. Liu, K. Eriks, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1989**, *8*, 1–7.

[199] A. Maier, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, **1989**.

[200] a) J. H. Gross, S. Giesa, W. Krätschmer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 815–820; b) J. H. Gross, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 1833–1838; c) P. Schöcker, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **1998**.

[201] a) H. Schmidbaur, A. Schier, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1938–1946; b) D. Seyferth, H. M. Cohen, *J. Organomet. Chem.* **1963**, *1*, 15–21.

[202] B. J. Hathaway in *Comprehensive Corrdination Chemistry, Vol. 5* (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1987**, 535–539.

[203] E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758–2767.

[204] T. R. Durkin, E. P. Schram, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1054–1059.

[205] A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 3047–3050.

[206] D. A. Wierda, A. R. Barron, *Polyhedron* **1989**, *8*, 831–834.

[207] a) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin–New York, **1985**, 870–885; b) F. A. Cotton, F. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 1. Nachdruck der 4. neubearb. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1985**, 347–350.

[208] M. Engeser, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, in Arbeit.

[209] H. Urtel, *persönliche Mitteilung*, Universität Heidelberg, **1999**.

[210] P. Hofmann, R. Gleiter, P. Bischof, Universität Heidelberg, *unveröffentlichte Ergebnisse*.

[211] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869; b) R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Accounts Chem. Res.* **1968**, *1*, 17.

[212] A. C. Cooper, E. Clot, J. C. Huffman, W. E. Streib, F. Maseras, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 97–106.

[213] G. Perego, G. del Piero, M. Cesari, M. G. Clerici, E. Perrotti, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, C51–C52.

[214] R. H. Crabtree, J. M. Quirk, H. Felkin, R. Fillebeen-Khan, C. Pascard, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, C32-C36.

[215] H. F. Luecke, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11538–11539.

[216] A. C. Cooper, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Organometallics* **1997**, *16*, 505–507.

[217] L. R. Smith, D. M. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3302–3309.

[218] a) E. Lindner, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Eichele, W. Hiller, *Organometallics* **1992**, *11*, 1033; b) E. Lindner, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Eichele, K. Pohmer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1102; c) P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229; d) P. E. Garrou, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1435–1439.

[219] a) P. Wagner, A. B. F. Duncan, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 516–519; b) A. A. Ashdown, L Harris, R. T. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 850–851.

[220] C. Hinderling, D. A. Plattner, P. Chen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 272–274; b) C. Hinderling, D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10793–10804.

[221] G. Hogarth, S. A. R. Knox, B. R. Lloyd, K. A. Macpherson, D. A. V. Morton, A. G. Orpen, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 167–176.

[222] T. G. P. Harper, P. J. Desrosiers, T. C. Flood, *Organometallics* **1990**, *9*, 2523–2528.

[223] A. C. Cooper, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9069–9070.

[224] M. Metz, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **1998**.

[225] T. H. Tulip, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2448–2450.

[226] a) S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds - A Practical Guide*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1997**; b) M. Schlosser, *Organometallics in Syntheses - A Manual*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1994**.

[227] W. A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 1*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.

[228] Firmenschrift der Fa. Merck: *Trocknen im Labor*, E. Merck, Darmstadt.

[229] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18-20.

[230] a) H. H. Karsch, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1027; b) Verfahren zur Herstellung von Bis(di-*t*-butylphosphino)methan, P. Hofmann, H. Heiß, Anmelder BASF AG, DE 4134772A1 DP 22.10.91 (Anmeldung), 7.5.92 (Offenlegung).

[231] a) A. C. Cope, T. A. Liss, G. W. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6287–6290; b) E. A. Braude, E. A. Evans, *J. Chem. Soc.* **1954**, 607–615; c) E. Pesch, S. L. Fries, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5756–5757.

[232] a) H. J. Dauben, Jr., L. L. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4863–4873; b) E. A. Braude, E. S. Waight, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1116–1122; c) M. C. Ford, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2240–2245; d) E. A. Braude, E. S. Waight, *Nature* **1949**, *164*, 241; e) K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann, E. Winkelmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *551*, 80.

[233] K. V. Baker, J. M. Brown, N. Hughes, A. J. Skarnulis, A. Sexton, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 698–703.

[234] K. L. Servis, E. A. Noe, N. R. Easton, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4185–4188.

[235] E. Breitmaier, G. Haas, W. Voelter, *Atlas of Carbon-13 NMR Data*, Heyden & Son, London–New York, **1975**.

[236] a) T. Weiß, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **1997**; b) C. Fritze, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 41–45.

[237] a) D. Hoffmann, W. Bauer, P. von Ragué Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 208–210; b) J. B. Grutzner, J. M. Lawlor, L. M. Jackman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2306–2308.

[238] J. N. Christopher, G. M. Diamond, R. F. Jordan, *Organometallics* **1996**, *15*, 4043–4044.

[239] a) J. B. Grutzner, J. M. Lawlor, L. M. Jackman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2307; b) W. Kitching, B. F. Hegarty, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, P39–P44.

[240] a) U. Schöllkopf in *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl), *Vol. 13/1* (Hrsg.: E. Müller), G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1970**, 22–25; b) H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 447–454.

[241] S. D. Smith, H. E. Simmons in *Organic Synthesis, Coll. Vol. V* (Hrsg.: H. E. Baumgarten), J. Wiley & Sons, New York–London, **1973**, 855–858.

[242] T. W. Gerl, *Dissertation,* Technische Universtiät München, **1994**.

[243] a) J. Müller, *Z. Naturforsch.* **1994,** 1645; b) J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 249.

[244] „Quecksilberdampflampen“: CD Römpp, *Chemie Lexikon*, 9. korr. u. verbesserte Aufl. (Hrsg.: J. Falbe, M. Resitz), Vers. 1.0, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.

[245] a) P. D. Boyle, *Growing Crystals That Will Make Your Crystallograper Happy*, Crystal Growing Guide, Raleigh (NC), **1997**; b) J. Hulliger, *Angew. Chem*. **1994**, *106*, 151-171.

[246] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution,* Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computung 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, **1985**, 175.

[247] *SIEMENS SHELXTL, Ver.5.03, Program for Crystal Structure Refinement,* Siemens Analytical Xray, **1994**.

[248] a) G. M. Sheldrick, **1996**, unveröffentlicht; b) R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sec. A*, **1995**, *51*, 33.

[249] G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-Ray Division, Madison (WI), **1997**.

[250] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenklatur der Anorganischen Chemie*, W. Liebscher, J. Neels, Deutsche Ausgabe der Empfehlungen 1990, VCH, Weinheim, **1995**.

[251] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.

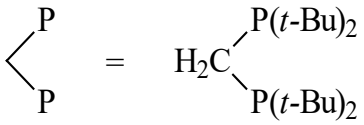
[252] R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 381–411.

[253] a) P. Hofmann, H. Heiß, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 880; b) P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, M. E. Krause, O. Krumberger, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 897; c) P. Hofmann, H. Heiß, G. Müller, *Z. Naturforsch*. **1987**, *42b*, 395-409.

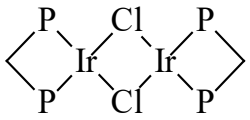
[254] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412.

[255] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*, *Band I*, 2. Aufl., Salle + Sauerländer Verlag, Frankfurt am Main, **1992**.

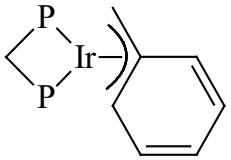
8 Nummerierung der Verbindungen



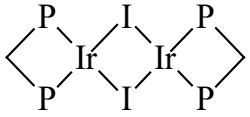
1



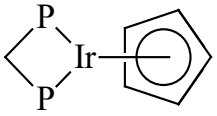
2



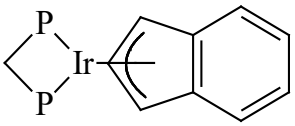
3



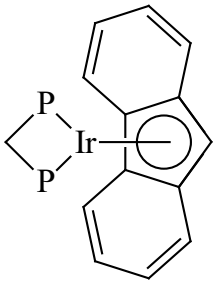
4



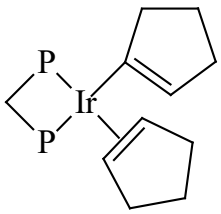
5



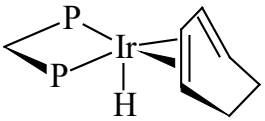
6



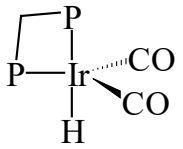
7



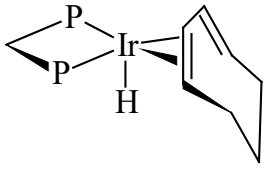
8



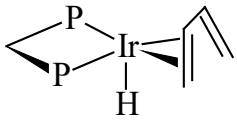
9



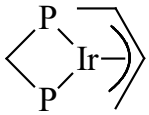
10



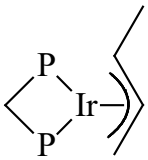
11



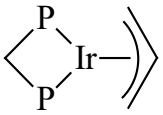
12



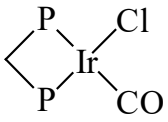
13a



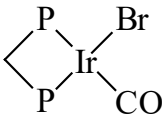
13s



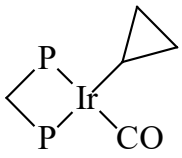
14



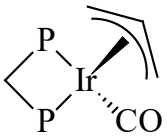
15



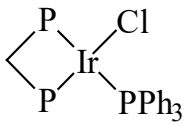
16



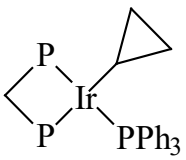
17



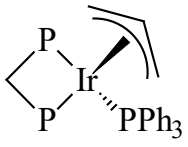
18



19



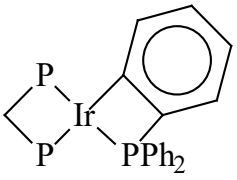
20



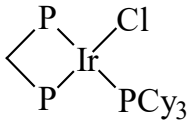
21

$Ph_3P\text{-}AlMe_3$

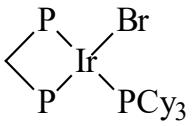
22



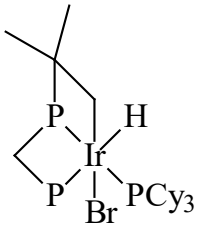
23



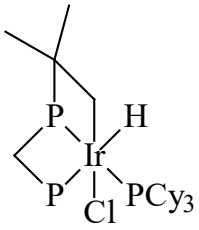
24



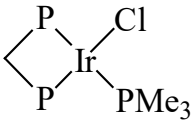
25



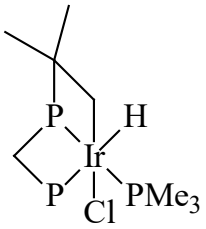
26



27



28



29

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Volker R. Sporys Heidelberg, den 06.11.1999