



**Iridium- und Rhodiumhydrido-Komplexe mit  
1,8-Bis(diorganylphosphino)anthracen-Liganden  
als thermostabile homogene Katalysatoren  
für die Dehydrierung von Alkanen**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von  
Marc Andre Schneider  
aus Dülmen

Düsseldorf 2003

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. M. W. Haenel

Korreferent: Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2000 bis Mai 2003 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in der Abteilung Synthetische Organische Chemie durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. *M. Braun* danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. *W. Kaska* danke ich herzlich für das große Interesse am erfolgreichen Fortgang meiner Arbeit und die hilfreichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. *M. W. Haenel* danke ich sehr für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die zahlreichen, interessanten und hilfreichen Diskussionen und ganz besonders für die gewährten Freiheiten die mir bei der Anfertigung dieser Arbeit zu Teil wurden.

Ich bedanke mich herzlich bei den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen für die ständige Hilfsbereitschaft und die Durchführung zahlreicher Analysen.

Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Frau *C. Wirtz* und Herrn Dr. *R. J. Mynott* für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen und die stetige Diskussionsbereitschaft.

Bei Herrn *U.-B. Richter* und Herrn *E. Wöstefeld* möchte ich mich ganz besonders für die ständige, große Hilfsbereitschaft bei der Lösung technischer Probleme und das freundliche Arbeitsklima bedanken.

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	1
1/1	Die Alkanaktivierung.....	1
1/2	Zielsetzung.....	8
<b>2</b>	<b>Hauptteil</b> .....	11
2/1	Eigenschaften von Komplexen: Bedeutung des Metalls und der Liganden .....	11
2/2	Diphosphine mit polycyclisch-aromatischem bzw. -heteroaromatischem Rückgrat als Chelatliganden .....	15
2/3	Darstellung der Chelatliganden 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)anthracen <b>9</b> und 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen <b>10</b> .....	17
2/4	Darstellung von 1,8-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) <b>14</b> .....	18
2/5	Untersuchungen zur Darstellung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) <b>11</b> .....	20
2/6	Untersuchungen zur Darstellung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryldichloro-iridium(III) <b>45</b> .....	27
2/7	Darstellung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-iridium(III) <b>51</b> , 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) <b>53</b> , 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-iridium(III) <b>50</b> , 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryliden- <i>cis</i> -dichlorohydrido-iridium(V) <b>47</b> und 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidentrichlorohydrido-iridium(V) <b>46</b> .....	30
2/8	Untersuchungen zur Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) <b>12</b> .....	38
2/9	Untersuchungen zur Darstellung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) <b>55</b> .....	42
2/10	Untersuchungen zur Darstellung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryldichlororhodium(III) <b>56</b> .....	49

2/11	Diskussion zur Bildungsweise der Chlorohydridometall-Komplexe <b>11</b> , <b>12</b> , <b>14</b> , <b>55</b> , Dichlorometall-Komplexe <b>45</b> , <b>56</b> und Carben-Komplexe <b>46</b> , <b>47</b> ..... 51	51
2/12	Untersuchungen zur Bildung der Alkalimetall-1,8-bis(diorganylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridate(III) <b>80-85</b> und 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V)-Komplexe <b>15</b> , <b>16</b> ..... 67	67
2/12/1	Umsetzung der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III)-Komplexe <b>11</b> , <b>12</b> , <b>14</b> mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid und Wasserstoff ..... 67	67
2/12/2	Umsetzung der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III)-Komplexe <b>11</b> , <b>12</b> , <b>14</b> mit Natriumcarbonat und Wasserstoff ..... 71	71
2/12/3	Diskussion der Ergebnisse zur Darstellung der Alkalimetall-1,8-bis(diorganylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridate(III) <b>80-85</b> und 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V)-Komplexe <b>15</b> , <b>16</b> ..... 73	73
2/12/4	Darstellung von Natrium-1,8-bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltrihydrido-iridat(III) <b>88</b> und 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) <b>89</b> und deuteriertem Kalium-1,8-bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltrideuterido-iridat(III) <b>90</b> ..... 76	76
2/13	H/D-Isotopenaustausch von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryldihydrido-iridium(III) <b>18</b> mit [D <sub>8</sub> ]THF und 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) <b>16</b> mit [D <sub>6</sub> ]Benzen ..... 79	79
2/14	Versuch der Bestimmung des Iridium-Wasserstoff-Bindungsmodus im 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V)-Komplex <b>16</b> : klassischer vs. nicht-klassischer Wasserstoff-Übergangsmetall-Komplex ..... 92	92
2/14/1	Klassische und nicht-klassische Wasserstoff-Übergangsmetall-Komplexe ..... 92	92
2/14/2	Die <i>Inversion Recovery</i> -Technik ..... 95	95

2/14/3	Diskussion der Ergebnisse der <i>Inversion Recovery</i> -NMR-Messungen des 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoirdium(V)-Komplex <b>16</b> .....	99
2/15	Untersuchungen zur Darstellung der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylhydridotrifluormethansulfonatoirdium(III)-Komplexe <b>124</b> und <b>125</b> sowie der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylhydridoirdium(III)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat-Komplexe <b>126</b> und <b>127</b> .....	104
2/16	Theoretische Aspekte zur katalytischen C-H-Aktivierung: Iridium-PCP-Pincer-Komplexe vs. Iridium-PCP-Anthryl-Komplexe .....	111
2/16/1	Katalysezyklen für die Dehydrierung von Alkanen .....	111
2/16/2	Diskussion der Ergebnisse von <i>DFT</i> -Berechnungen zum C-H-aktivierenden Verhalten der Modellverbindungen <b>131</b> , <b>132</b> , <b>139</b> , <b>142</b> und <b>145</b> .....	115
2/16/3	Einfluß der Liganden von Komplexen zur C-H-Aktivierung: sterische Effekte und Reaktionen .....	118
2/17	Dehydrierungsexperimente von Cyclooctan und Cyclododecan mit 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoirdium(III) <b>11</b> und 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoirdium(V) <b>16</b> .....	121
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	129
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	135
4/1	Meßgeräte .....	135
4/2	Hinweise zum Arbeiten unter inerten Bedingungen.....	136
4/3	Käuflich erworbene Chemikalien bzw. vorhandene Chemikalien und deren Aufbereitung .....	136
4/4	Trocknung und Aufbereitung der verwendeten Lösungsmittel .....	137
4/5	Synthesen zur Darstellung der Liganden .....	138
4/5/1	1,8-Difluor-9,10-anthrachinon <b>38</b> und 1,8-Difluoranthracen <b>39</b> .....	138
4/5/2	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)anthracen <b>9</b> .....	138
4/5/3	1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen <b>10</b> .....	139
4/6	Komplexsynthesen.....	140

4/6/1	Iridium-Komplexe mit 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)anthracen und 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydroanthracen.....	140
4/6/1/1	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)anthracentrichloroiridium(III) <b>44</b> .....	140
4/6/1/2	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) <b>11</b> .....	141
	Varianten zur Darstellung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) <b>11</b> .....	142
	Umsetzung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)anthracen <b>9</b> mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat unter Wasserstoffatmosphäre in <i>iso</i> -Propanol/THF (2:5) .....	142
	Umsetzung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) <b>45</b> mit Wasserstoff in [D <sub>2</sub> ]Methylenchlorid .....	143
	Umsetzung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) <b>45</b> mit Natriumcarbonat und Wasserstoff in [D <sub>2</sub> ]Methylenchlorid.....	144
4/6/1/3	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) <b>45</b> .....	145
	Variante zur Darstellung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) <b>45</b> .....	146
	Umsetzung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)anthracen <b>9</b> mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat in THF/Wasser (10:1).....	146
4/6/1/4	Umsetzung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)anthracen <b>9</b> mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat in <i>iso</i> -Propanol/Methanol (7:1 bzw. 1:4) .....	147
4/6/1/5	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-iridium(III) <b>51</b> .....	148
4/6/1/6	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-iridium(III) <b>50</b> .....	149
4/6/1/7	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) <b>53</b> .....	151
4/6/1/8	Kalium-1,8-bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltrideuterido-iridat(III) <b>90</b> .....	152
4/6/1/9	Alkalimetall-1,8-bis(diorganylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridat(III)-Komplexe <b>80-85</b> .....	153

	Variante zur Darstellung von Natrium-1,8-bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltrihydroiridat(III) <b>80</b> .....	153
	Natrium-1,8-bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltrihydroiridat(III) <b>80</b> .....	154
	Kalium-1,8-bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltrihydroiridat(III) <b>81</b> .....	155
4/6/1/10	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltetrahydroiridium(V) <b>16</b> .....	155
	Variante zur Darstellung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltetrahydroiridium(V) <b>16</b> .....	156
4/6/1/11	NMR-spektroskopische Untersuchung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltetrahydroiridium(V) <b>16</b> in [D <sub>6</sub> ]Benzen: Bildung von deuteriertem 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltetrahydroiridium(V) <b>94</b> .....	157
4/6/1/12	Natrium-1,8-bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltrihydroiridat(III) <b>88</b> .....	158
4/6/1/13	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltetrahydroiridium(V) <b>89</b> .....	159
4/6/1/14	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryliden- <i>cis</i> -dichlorohydroiridium(V) <b>47</b> .....	160
4/6/1/15	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidentrichloroiridium(V) <b>46</b> .....	161
4/6/1/16	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylhydridotrifluormethansulfonatoiridium(III) <b>124</b> .....	162
	Umsetzung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) <b>11</b> mit Silbertrifluormethansulfonat in [D <sub>8</sub> ]THF .....	163
4/6/1/17	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidenchlorohydridotrifluormethansulfonatoiridium(V) <b>129</b> .....	165
4/6/2	Iridium-Komplexe mit 1,8-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)anthracen .....	166
4/6/2/1	Natrium-1,8-bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)-9-anthryltrihydroiridat(III) <b>82</b> .....	166
4/6/2/2	Kalium-1,8-bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)-9-anthryltrihydroiridat(III) <b>83</b> .....	167
4/6/2/3	1,8-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)-9-anthryltetrahydroiridium(V) <b>15</b> .....	167
4/6/3	Iridium-Komplexe mit 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen .....	168
4/6/3/1	1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) <b>12</b> .....	168
4/6/3/2	Natrium-1,8-bis(diphenylphosphino)-9-anthryltrihydroiridat(III) <b>84</b> .....	170

	Kalium-1,8-bis(diphenylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridat(III) <b>85</b> .....	171
4/6/3/3	Umsetzung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchloro- hydrido-iridium(III) <b>12</b> mit Kaliumhydrid in [D <sub>8</sub> ]THF .....	171
4/6/3/4	1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylhydridotrifluormethan- sulfonato-iridium(III) <b>125</b> .....	172
4/6/4	Iridium-Komplexe mit 2,6-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphinomethyl)benzen .....	173
4/6/4/1	Kalium-2,6-bis(di- <i>tert</i> -butylphosphinomethyl)phenyltrihydrido- iridat(III) <b>87</b> .....	173
4/6/4/2	2,6-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphinomethyl)phenyltetrahydrido-iridium(V) <b>86</b> .....	174
	Variante zur Darstellung von 2,6-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino- methyl)phenyltetrahydrido-iridium(V) <b>86</b> .....	174
4/6/5	Rhodium-Komplexe mit 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)anthracen und 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydroanthracen.....	175
4/6/5/1	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)anthracen-trichlororhodium(III) <b>57</b> und 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) <b>55</b> .....	175
4/6/5/2	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) <b>55</b> .....	176
4/6/5/3	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryldichlororhodium(III) <b>56</b> .....	177
4/6/5/4	Umsetzung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)anthracen <b>9</b> mit Rhodium(III)-chlorid-trihydrat in <i>iso</i> -Propanol.....	178
	Umsetzung von 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)anthracen <b>9</b> mit Rhodium(III)-chlorid-trihydrat in <i>iso</i> -Propanol/THF (1:5 bzw. 1:10) .....	179
4/6/5/5	1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydrido- rhodium(III) <b>59</b> .....	180
4/7	Dehydrierungsversuche .....	181
4/7/1	Reinigung von Cyclododecan.....	181
4/7/2	Reinigung von <i>n</i> -Pentan .....	182
4/7/3	Allgemeine Versuchsvorschrift zu den Dehydrierungsversuchen.....	182
4/7/4	Dehydrierungsversuch von Cyclooctan bei 150°C unter Verwendung katalytischer Mengen 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchloro- hydrido-iridium(III) <b>11</b> .....	183

4/7/5	Dehydrierungsversuch von Cyclododecan bei 250°C unter Verwendung katalytischer Mengen 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) <b>11</b> .....	183
4/7/6	Dehydrierungsversuch von Cyclooctan bei 150°C unter Verwendung katalytischer 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) <b>16</b> (Natriumchlorid-haltig) .....	183
4/7/7	Dehydrierungsversuch von Cyclooctan bei 150°C unter Verwendung katalytischer Mengen 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium <b>11</b> (Natriumchlorid-frei) .....	184
4/7/8	Dehydrierungsversuch von Cyclododecan bei 250°C unter Verwendung katalytischer Mengen 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) <b>16</b> (Natriumchlorid-haltig) .....	185
4/7/9	Dehydrierungsversuch von Cyclododecan bei 250°C unter Verwendung katalytischer Mengen 1,8-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) <b>16</b> (Natriumchlorid-frei) .....	186
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	188
<b>6</b>	<b>Anhang</b> (Kristallstrukturdaten) .....	196

# 1 Einleitung

## 1/1 Die Alkanaktivierung

Die Verbindungsklasse der Alkane stellt den Hauptbestandteil der weltweiten Erdgas- und Erdölressourcen dar. Aufgrund der hohen Erdgas- und Erdölvorkommen sind sie deshalb für die Industrie von großem Interesse. Erdgas enthält je nach Region 80 bis 95%vol Methan.<sup>[1]</sup> Die restlichen Bestandteile entfallen überwiegend, neben Verunreinigungen von Stickstoff und Kohlendioxid, auf die Gase Ethan, Propan und Butan. Der Anteil dieser höheren Homologen nimmt mit steigender Molmasse ab. Die Verwendung von Erdgas als Brennstoff gewinnt aufgrund des hohen Methananteils und des damit verbundenen niedrigen C/H-Verhältnisses aus ökologischer Sicht immer mehr Bedeutung. Bei der Verbrennung von Methan wird bezogen auf das entstehende Kohlendioxid mehr Energie freigesetzt als beispielsweise bei der Verbrennung von Erdöl oder Kohle. Dieses Verhältnis ist besonders in Bezug auf den globalen Klimaschutz wichtig. Die weltweite Nutzung von verflüssigtem Erdgas als Kraftstoff für den mobilen Verkehr ist allerdings aus ökonomischen Gründe unattraktiv. Zur Darstellung von flüssigen Brennstoffen aus Methan wird heute das Fischer-Tropsch-Verfahren verwendet.<sup>[2]</sup> Bei diesem Verfahren wird Methan zu Synthesegas (CO/H<sub>2</sub>) und anschließend katalysatorvermittelt zu Methanol oder höheren Alkanen umgesetzt. Allerdings handelt es sich hierbei, aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen, ebenfalls um kostenintensive Prozesse. Die Funktionalisierung von Methan zur Darstellung eines flüssigen Derivats (z.B. Methanol, Dimethylether) unter kostengünstigen, milden chemischen Bedingungen wäre wünschenswert.

Die erste partielle katalytische Oxidation von Methan zu Methanol wurde von *Shilov* entwickelt.<sup>[3-5]</sup> Unter Verwendung katalytischer Mengen Platin(II)-chlorid und stöchiometrischer Mengen Hexachloroplatinat(IV) synthetisierte *Shilov* aus Methan Methanol (Abb. 1).

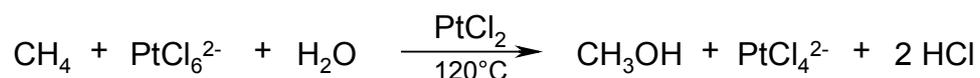


Abb. 1: *Shilov*-System zur Darstellung von Methanol aus Methan.<sup>[3, 4]</sup>

Das Hexachloroplatinat(IV) dient bei dieser Reaktion als Oxidationsmittel. Das *Shilov*-System eignet sich allerdings nicht zum großtechnischen Einsatz. Die benötigten stöchiometrischen Mengen an Hexachloroplatinat(IV) und die hohe Reduktionsempfindlichkeit des Katalysators sind von großem Nachteil. Zudem tritt als Nebenprodukt Chlormethan auf.

Die Reduktion des Platin(II)-Katalysators zum metallischen Platin kann durch Verwendung stärker gebundener Liganden verhindert werden.<sup>[6]</sup> Versuche, das Hexachloroplatinat(IV) durch Sauerstoff, Wasserstoffperoxid oder *tert*-Butylhydroperoxid zu ersetzen, gelangen bisher jedoch nicht.<sup>[7]</sup>

Eine andere Variante zur Methanaktivierung wurde von *Periana* entwickelt. Hierbei wird Methan in rauchender Schwefelsäure (2% SO<sub>3</sub>) unter der katalytischen Wirkung von η<sup>2</sup>-2,2'-Bipyrimidindichloroplatin(II) **1** bei 220°C zu Schwefelsäuremonomethylester umgesetzt (Abb. 2).<sup>[6]</sup>

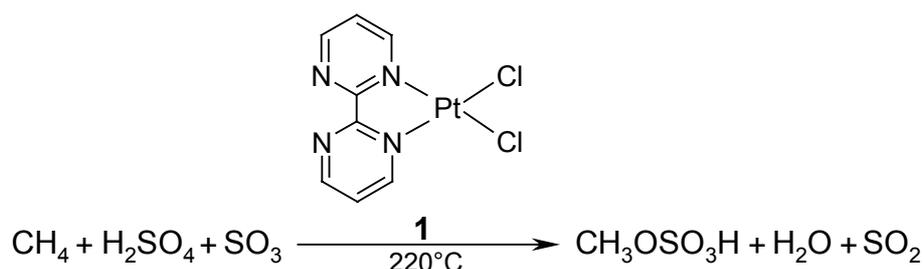


Abb. 2: Darstellung von Schwefelsäuremonomethylester aus Methan nach *Periana*.<sup>[6]</sup>

Der synthetisierte Ester muß allerdings anschließend durch Hydrolyse zum gewünschten Methanol umgesetzt werden.

In neueren Arbeiten verwendete *Periana* Iod anstelle von Platin(II)-Katalysatoren.<sup>[8]</sup> Die unter der Wirkung des Oleums generierten I<sub>2</sub>-Kationen zeigten eine bemerkenswerte katalytische Aktivität bei der Reaktion von Methan zu Schwefelsäuremonomethylester.

Die Methoden zur Derivatisierung von Methan sind zwar noch nicht ausgereift, die bisherigen Forschungsergebnisse sind allerdings vielversprechend.

Die Nutzung von Erdöl beruht in erster Linie auf der Verwendung als Ausgangsprodukt zur Gewinnung von Kraftstoffen. Die Darstellung chemischer Produkte aus den gewonnenen Erdölprodukten macht nur einen Anteil von ca. 9% aus. Die bedeutendste petrochemische Substanzklasse zur Darstellung verschiedener Basischemikalien sind die Olefine.<sup>[9]</sup> Aufgrund

ihres vielfältigen Einsatzes als Ausgangssubstanzen zur Synthese funktionalisierter Aliphaten (z.B. Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren) und Polymere sind besonders  $\alpha$ -ständige Monoolefine großtechnisch von hohem Interesse. Mittels Hydratisierungs- und Hydroformylierungsreaktionen werden sie beispielsweise zu Alkoholen umgesetzt, welche zur Herstellung von Weichmachern und Detergentien verwendet werden.<sup>[9]</sup>

Die momentan industriell genutzten thermischen und vor allem katalytischen Crack-Prozesse zur Darstellung von Olefinen, kurzkettigen und verzweigten Aliphaten und Aromaten aus langkettigen Aliphaten laufen über einen radikalischen Reaktionsmechanismus ab.<sup>[10]</sup> Bei diesen Verfahren ist es somit nicht möglich, selektiv bestimmte Alkene darzustellen und mit Reaktionstemperaturen von 800°C bis 900°C handelt es sich nicht um sehr ökonomische und ökologische Prozesse. Zweifellos sind die Crack-Verfahren wichtige industrielle Prozesse zur Gewinnung von aliphatischen, olefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die gezielte Synthese von Alkenen aus Alkanen erfordert allerdings weitere Forschung.

Die ersten stöchiometrischen Dehydrierungen von Alkanen wurden von *Crabtree* durchgeführt.<sup>[11, 12]</sup> Bei der Umsetzung von Diacetonhydridobis(triphenylphosphin)iridium(III)-tetrafluoroborat **2** mit verschiedenen Cycloalkenen in siedendem Methylenchlorid synthetisierte *Crabtree* die entsprechenden kationischen Olefinbis(triphenylphosphin)iridium-Komplexe. Als Substrate wurden 1,5-Cyclooctadien, [2.2.2]Bicycloocten und Cyclohexen eingesetzt. Die Reaktion ist exemplarisch für die Umsetzung von Cyclohexen zum 1,3-Cyclohexadienbis(triphenylphosphin)iridium(I)-tetrafluoroborat **3** wiedergegeben (Abb. 3).

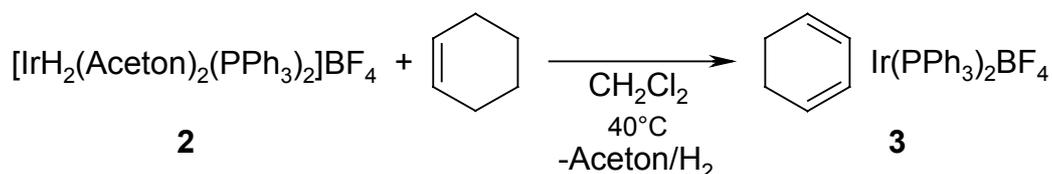


Abb. 3: Stöchiometrische Dehydrierung von Cyclohexen unter Bildung von 1,3-Cyclohexadienbis(triphenylphosphin)iridium(I)-tetrafluoroborat **3** nach *Crabtree*.<sup>[11]</sup>

Mitte der 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts berichtete *Crabtree* über die Verwendung von Iridium-Komplexen in der katalytischen Transferdehydrierung (Abb. 4).<sup>[13-15]</sup>

Hierbei wird dem Substrat/Katalysator-Gemisch ein nichtkoordinierendes „Opferolefin“ (im allg. *tert*-Butylethylen) zugesetzt, welches den „freiwerdenden“ Wasserstoff des eingesetzten Aliphaten katalysatorvermittelt bindet.



Abb. 4: Schema der Transferdehydrierung.

Durch die Verwendung des Wasserstoffakzeptors wird die bei der Eliminierung auftretende, hohe positive Reaktionsenthalpie gesenkt. Die Reaktion kann dadurch bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt werden, wodurch die Zersetzung von thermisch weniger stabilen Katalysatoren vermieden wird. Der Nachteil der Transferdehydrierung besteht darin, daß man zur Synthese eines Olefins ein anderes Olefin „opfern“ muß. Dies ist aus ökonomischen Gründen unerwünscht. Eine solche Reaktion gewinnt erst an Attraktivität, wenn man ein preiswertes Olefin (z.B. Propen) einsetzen kann. Allerdings ist dies aufgrund der Blockierung des aktiven Zentrums durch das sterisch anspruchslose Alken bei den momentan zur Verfügung stehenden Katalysatoren nicht möglich.

*Jensen* und *Kaska* gelang erstmals die effektive, katalytische, akzeptorlose Dehydrierung von Cyclodecan (Abb. 5).<sup>[16]</sup> Als Katalysator wurde 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphino-methyl)phenyldihydrido-iridium(III) **4** verwendet.

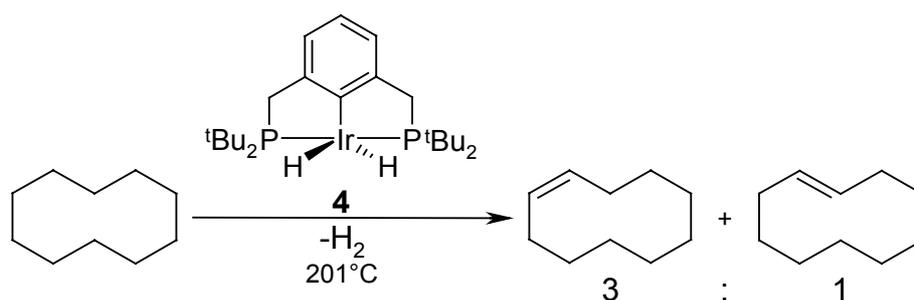


Abb. 5: Katalytische, akzeptorlose Dehydrierung von Cyclodecan unter Verwendung von 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphino-methyl)phenyldihydrido-iridium(III) **4**.<sup>[16]</sup>

Der PCP-Pincer-Komplex **4** (engl.: Pincer = Pinzette) hat nach *Jensen* und *Kaska* den Vorteil, daß er in Lösung bei einer Temperatur von 201°C keine Zersetzung zeigt.<sup>[16]</sup> Diese

Thermostabilität wird auf die vorliegende Chelatisierung durch die Phosphor-Donatoren und die Cyclometallierung über den Arylkohlenstoff zurückgeführt.

Die Thermostabilität des Katalysators bietet zwei Vorteile. Die Reaktion kann bei der zur endothermen Wasserstoffeliminierung erforderlichen hohen Temperatur durchgeführt werden. Desweiteren verringert sich bei der hohen Reaktionstemperatur die Neigung des Alkens, das Metallzentrum zu komplexieren und dadurch zu deaktivieren.

Unter Verwendung des Iridium-Komplexes **4** als Katalysator in der Transferdehydrierung von *n*-Alkanen konnte die regioselektive Bildung von kinetisch bevorzugten  $\alpha$ -Olefinen beobachtet werden.<sup>[17]</sup> Allerdings scheint der Komplex anschließend die Isomerisierung zu den thermodynamisch stabileren internen Olefinen zu katalysieren.<sup>[18]</sup> Der Iridium(III)-PCP-Pincer-Komplex **4** wurde sogar zur katalytischen Transferdehydrierung von Substraten mit Donoreigenschaften (THF, Ethylbenzen) eingesetzt.<sup>[19]</sup>

*Goldman* setzte 2,6-Bis(di-*iso*-propylphosphinomethyl)phenyldihydridoiridium(III) **5** als Katalysator zur akzeptorlosen Dehydrierung von Cyclodecan ein (Abb. 6).<sup>[18]</sup>

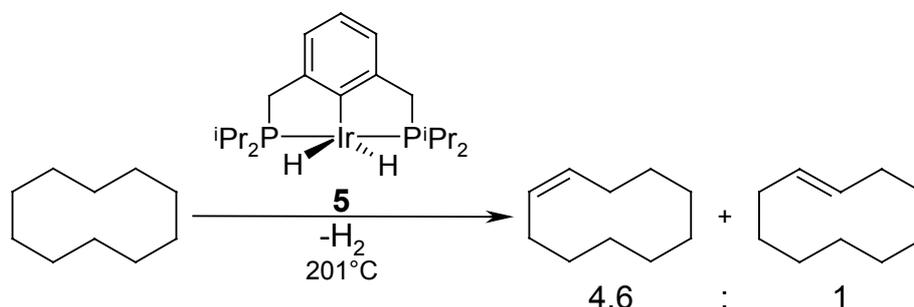


Abb. 6: Katalytische, akzeptorlose Dehydrierung von Cyclodecan unter Verwendung von 2,6-Bis(di-*iso*-propylphosphinomethyl)phenyldihydridoiridium(III) **5**.<sup>[18]</sup>

Der PCP-Pincer-Komplex **5** zeigte, im Vergleich zum Komplex **4**, eine ca. neunmal höhere Aktivität. Der analoge Reaktivitätsunterschied wurde bei der Dehydrierung von Cyclooctan beobachtet.<sup>[16, 18]</sup> Das größere katalytische Potential des Komplexes **5** wird auf den geringeren sterischen Anspruch der *iso*-Propylgruppen und der damit verbundenen besseren Zugänglichkeit des Metallzentrums zurückgeführt.

Der von *Haenel* und *Kaska* entwickelte, zu dem PCP-Pincer-Komplex **4** analoge 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryldihydridoiridium(III)-Komplex **6** wies sogar eine Stabilität bis

250°C auf.[20] Dieser Komplex konnte effektiv in der katalytischen, akzeptorlosen Dehydrierung von Cyclododecan eingesetzt werden (Abb. 7).

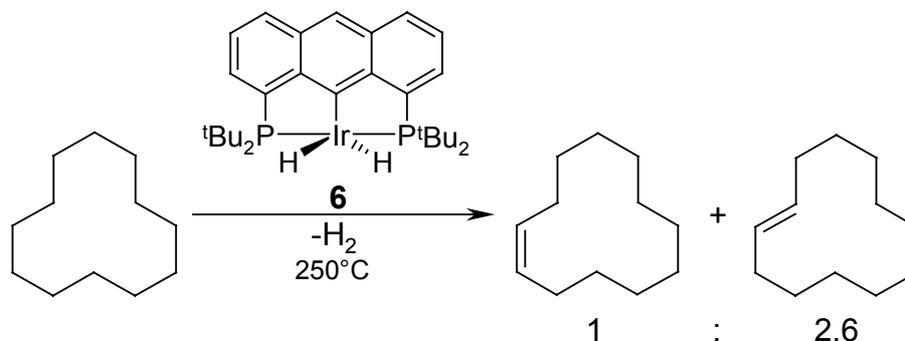


Abb. 7: Katalytische, akzeptorlose Dehydrierung von Cyclododecan unter Verwendung von 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryldihydroiridium(III) **6**.<sup>[20]</sup>

Neben Iridium eignen sich auch andere späte Übergangsmetalle zur katalytischen, akzeptorlosen Dehydrierung von Alkanen. *Leitner* verwendete Bis(dicyclohexylphosphino)methanbis(2-methylallyl)ruthenium(II) **7**. Dieser Ruthenium-Komplex wurde zur katalytischen, akzeptorlosen Dehydrierung von Cyclooctan eingesetzt (Abb. 8).<sup>[21]</sup>

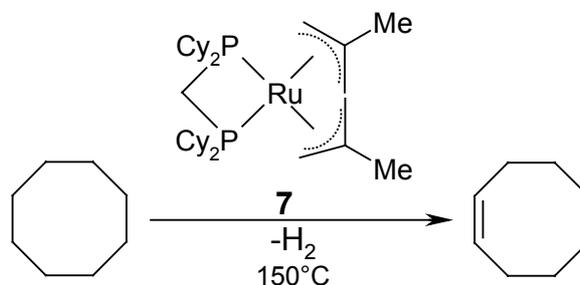


Abb. 8: Katalytische, akzeptorlose Dehydrierung von Cyclooctan unter Verwendung von Bis(dicyclohexylphosphino)methanbis(2-methylallyl)ruthenium(II) **7**.<sup>[21]</sup>

Allerdings kommt es auch bei diesem System, wie auch bei den anderen vorgestellten katalytischen, akzeptorlosen Dehydrierungen, nach wenigen Katalysezyklen zum Stillstand der Reaktion. Dies wird auf die Blockierung des Metallzentrums durch das entstehende Olefin zurückgeführt.<sup>[12, 22]</sup> Durch eine kontinuierliche Abtrennung des Olefins während der Reaktion könnte dieses Problem umgangen werden. Die direkte Umsetzung des generierten Olefins zu einem nichtkoordinierenden Produkt ist ebenfalls vorstellbar.

Die direkte Funktionalisierung von Alkanen an einem Kohlenstoffatom bietet ebenfalls einen Ansatz zur Synthese von Basischemikalien. Mit einer von *Hartwig* vorgestellten photochemischen Reaktion werden Alkane zu  $\alpha$ -borylierten Alkanen funktionalisiert.<sup>[23]</sup> Die verwendeten borylierten Carbonyl- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyleisen-, -ruthenium- und -wolfram-Komplexe müssen allerdings in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden.

Durch den Einsatz stöchiometrischer Mengen 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan ( $B_2pin_2$ ) und katalytischer Mengen Tricarbonyl- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienylrhenium(I) **8** konnte das Verfahren stark vereinfacht werden (Abb. 9).<sup>[24]</sup>

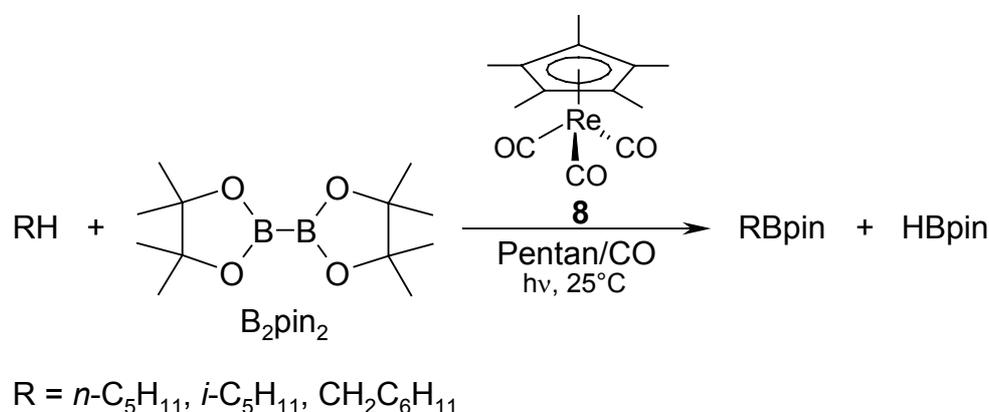


Abb. 9: Direkte Borylierung von Alkanen unter Verwendung katalytischer Mengen Tricarbonyl- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienylrhenium(I) **8**.<sup>[24]</sup>

Durch die Verwendung von labileren Rhodium- und Iridium-Komplexen ( $MCp^*L_2$ ;  $M = Rh, Ir$ ;  $L = C_2H_4, C_2H_3SiMe_3, H_2, HSiEt_3$ ) konnte die Reaktion thermisch durchgeführt werden. Mittels der Komplexe  $\eta^4$ -Benzen- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienylrhodium(I) und  $\eta^4$ -Benzen- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyliridium(I) wurde ein vollständiger Umsatz des Borylierungsreagens erhalten. Als Nebenprodukt entstand nicht das unerwünschte 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (Hbpin), sondern Wasserstoff.<sup>[25]</sup>

Ein Nachteil dieser Funktionalisierungsreaktionen sind die hohen Kosten der verwendeten Borreagenzien, so daß eine Anwendung im industriellen Maßstab sehr unwahrscheinlich sein wird.<sup>[26]</sup>

## 1/2 Zielsetzung

Das Ziel des vorliegenden Forschungsprojektes lag in der Entwicklung von 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryldihydroiridium(III)-Komplexen. Diese sollten als thermostabile Katalysatoren zur homogenen, akzeptorlosen, katalytischen C-H-Aktivierung von cyclischen Aliphaten eingesetzt werden.

Durch die Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** bzw. 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat sollten der 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III)-Komplex **11** und der 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III)-Komplex **12** synthetisiert werden (Abb. **10**).

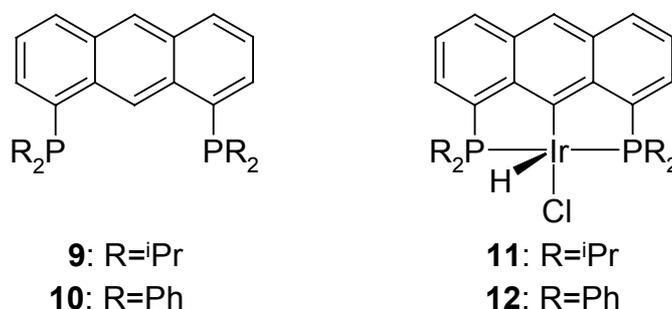


Abb. **10**: Syntheseziel: 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) **11** und 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) **12** aus den 1,8-Bis(diorganylphosphino)anthracenen **9** und **10**.

Die Darstellung der Komplexe **11** und **12** sollte aufbauend auf den Arbeiten von *Shaw*<sup>[27]</sup> und *Haenel*<sup>[20]</sup> entwickelt werden. *Haenel* synthetisierte den 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III)-Komplex **14** durch Umsetzung von 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)anthracen **13** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat im *iso*-Propanol/Wasser-Lösungsmittelgemisch (15:2) (Abb. **11**).<sup>[20]</sup>

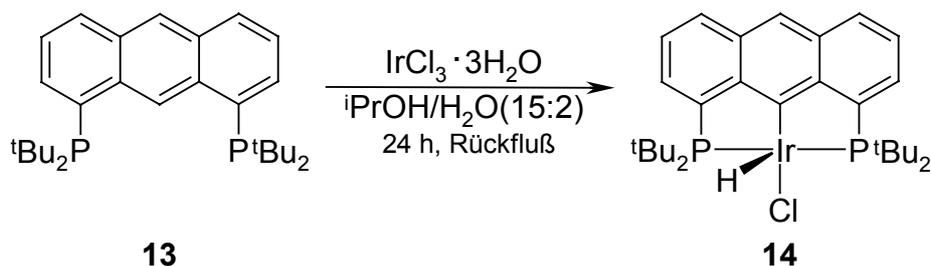


Abb. 11: Darstellung von 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **14**.<sup>[20]</sup>

Der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **14** diente als Ausgangssubstanz in der Umsetzung mit Natriumhydrid unter Wasserstoffatmosphäre zur Darstellung des Tetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **15** (Abb. 12).<sup>[20]</sup> Über die Eliminierung von Wasserstoff wurde anschließend der gewünschte Dihydrido-iridium(III)-Komplex **6** (vgl. Kapitel 1/1) erhalten.

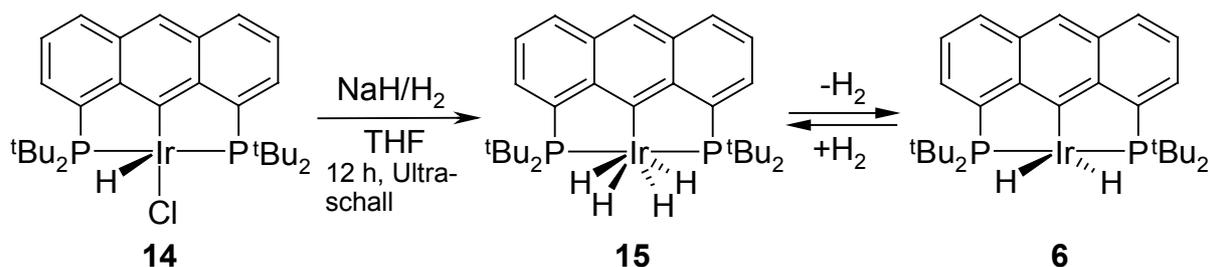


Abb. 12: Darstellung von 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **15** und 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryldihydrido-iridium(III) **6**.

In Analogie zur Synthese der Komplexe **15** und **6** sollten Versuche zur Darstellung der entsprechenden Tetrahydrido-iridium(V)-Komplexe **16** und **17** und Dihydrido-iridium(III)-Komplexe **18** und **19** durchgeführt werden (Abb. 13).

Der PCP-Pincer-Komplex **5** zeigte im Vergleich zum PCP-Pincer-Komplex **4** eine ca. neunmal höhere Aktivität in der katalytischen, akzeptorlosen Dehydrierung von Cyclooctan und Cyclodecan. Mittels des Komplexes **18** sollte die Annahme überprüft werden, ob der geringere sterische Anspruch der *iso*-Propylgruppen, im Vergleich zu den *tert*-Butylgruppen des Komplexes **6**, ebenfalls zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität führt.

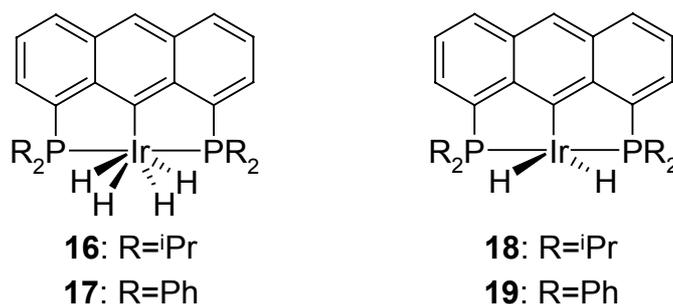


Abb. 13: Syntheseziel: 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldihydroiridium(III) **18** und 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthryldihydroiridium(III) **19** aus den 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryltetrahydroiridium(V)-Komplexen **16** und **17**.

Die Komplexe **18** und **19** besitzen am Phosphoratom Substituenten mit gegensätzlichen elektronischen Eigenschaften. Die *iso*-Propylgruppen haben einen positiven induktiven Effekt im Vergleich dazu verhalten sich die Phenylgruppen aufgrund des negativen induktiven und mesomeren Effektes elektronenziehend. Der sterische Anspruch der *iso*-Propylgruppen ist zudem größer als bei den Phenylgruppen.

Diese Gegensätzlichkeit sollte als Voraussetzung zur Untersuchung von elektronischen und sterischen Effekten auf die katalytische Aktivität der Komplexe dienen.

## 2 Hauptteil

### 2/1 Eigenschaften von Komplexen: Bedeutung des Metalls und der Liganden

Bei der Entwicklung von Übergangsmetall-Komplexen als Katalysatoren für homogenkatalytische Prozesse hat man zwei Möglichkeiten, auf die Eigenschaft des Komplexes Einfluß zu nehmen.

Durch das Metallzentrum, welches über koordinative Bindungen an einen oder mehrere Liganden gebunden ist, wird im allgemeinen die zu katalysierende Reaktion bestimmt, d. h. für bestimmte Reaktionstypen (Reaktionstypselektivität) eignen sich bestimmte Metallzentren gut, andere weniger gut oder gar nicht. Diese Eigenschaft eines Metalls ist abhängig von der Affinität, mit bestimmten Elementen Bindungen einzugehen und muß empirisch ermittelt werden.

Die Übergangsmetalle Cobalt, Rhodium, Iridium der 8. Nebengruppe besitzen beispielsweise eine hohe Affinität zu Wasserstoff und zeigen bemerkenswerte Reaktivitätsunterschiede. Der kationische  $\eta^2$ -Dihydrogentris(diphenylphosphinoethyl)phosphincobalt(I)-Komplex **20** liegt als Feststoff und in Lösung (THF) als nicht-klassischer Komplex (siehe Kapitel 2/14/1) vor und isomerisiert Maleinsäuredimethylester zu Fumarsäuredimethylester (Abb. 14).<sup>[28]</sup> Der entsprechende kationische Rhodium-Komplex **22** liegt als Feststoff und in Lösung (THF, unter  $-90^\circ\text{C}$ ) als Dihydridotris(diphenylphosphinoethyl)phosphinrhodium(III)-Komplex **22** vor.<sup>[29]</sup> Bei einer Temperatur über  $-90^\circ\text{C}$  isomerisiert der Komplex zum kationischen  $\eta^2$ -Dihydrogentris(diphenylphosphinoethyl)phosphinrhodium(I)-Komplex **23**. Bei der Umsetzung des kationischen  $\eta^2$ -Dihydrogen-Komplexes **23** mit Maleinsäuredimethylester kommt es überwiegend zur Hydrierung der C-C-Doppelbindung (70%), 30% des Substrates werden isomerisiert.<sup>[28]</sup> Der entsprechende Iridium-Komplex liegt als Feststoff und in Lösung (THF) als kationischer Dihydridotris(diphenylphosphinoethyl)phosphiniridium(III)-Komplex **21** vor und reagiert nicht mit Maleinsäuredimethylester.<sup>[28, 30]</sup>

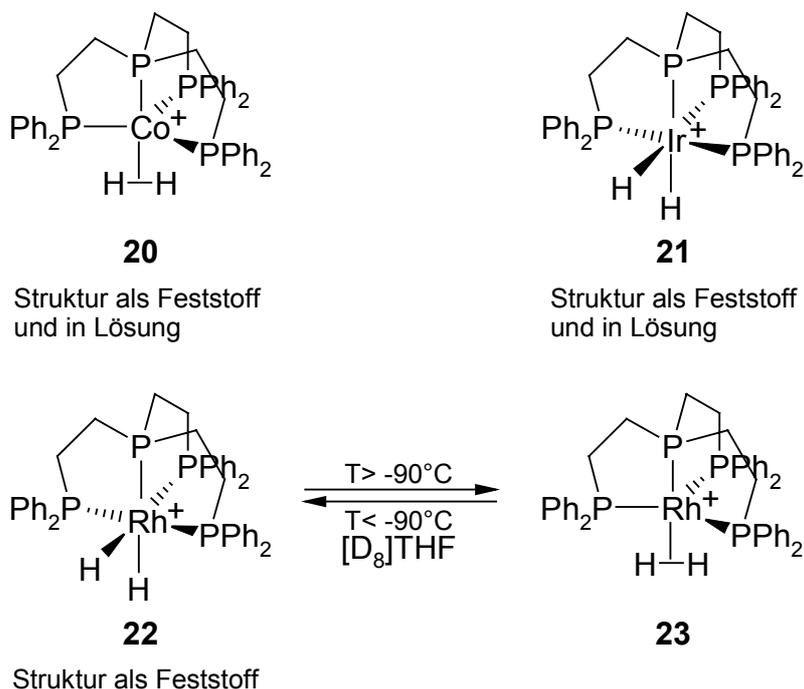


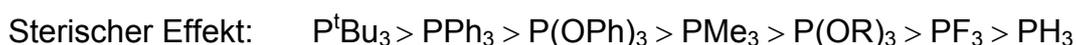
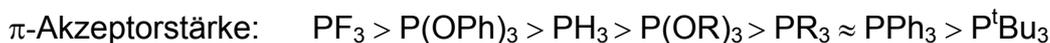
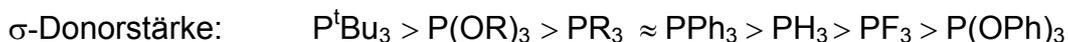
Abb. 14: Wasserstoffbindungsmodi der kationischen Tris(diphenylphosphinoethyl)phosphinmetall-Wasserstoff-Komplexe **20-23**.<sup>[28-30]</sup>

Für die unterschiedlichen Bindungsmodi und die damit verbundenen Reaktivitätsunterschiede der Metalle ist die unterschiedlich starke Ausbildung der  $\text{M}-\eta^2\text{-H}_2$ -Rückbindung (siehe Kapitel 2/14/1) verantwortlich. Die Stärke der Rückbindung nimmt mit der Hauptquantenzahl zu.

Durch die Liganden wird im wesentlichen die Aktivität des koordinierten Metalls, bzw. Metallions beeinflusst. Mittels verschiedener Liganden hat man die Möglichkeit, das Löslichkeitsverhalten und die elektronischen sowie sterischen Eigenschaften von Metall-Komplexen zu steuern. Über den sterischen Anspruch kann beispielsweise die Regio- oder Enantioselektivität, mit welcher das Substrat in einer katalytischen Reaktion umgesetzt wird, beeinflusst werden.

Die Substanzklasse der Phosphine hat sich aufgrund ihrer relativ leichten und vielfältigen Synthesemöglichkeiten<sup>[31]</sup> und ihrer hervorragenden Eigenschaften als Liganden zur Synthese von Übergangsmetall-Komplexen besonders bewährt. Je nach Substituenten wirken Phosphine überwiegend als  $\sigma$ -Donor- oder  $\pi$ -Akzeptor-Liganden (Abb. 15). So eignet sich beispielsweise Trifluorphosphin als starker  $\pi$ -Akzeptor-Ligand besonders gut zur

Stabilisierung der späten Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen und kann auch nullwertiges Nickel, in Analogie zu Kohlenmonoxid, stabilisieren.<sup>[32]</sup>



R=Alkyl

Abb. 15: Elektronische und sterische Effekte von Phosphin-Liganden.<sup>[33]</sup>

Triphenylphosphin ist ebenfalls zur Stabilisierung später Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen (z.B.  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ) geeignet. Unter den reduktiven Bedingungen, wie sie z.B. bei den Hydroformylierungs- und Hydrierungsreaktionen auftreten, ist dies zur Stabilisierung der eingesetzten Komplexe von entscheidender Bedeutung. Bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen muß das Metallion durch die Liganden vor der Reduktion zum Metall geschützt werden. Dies ist in diesem Fall allerdings auf die allgemein hohe Ligandenfeldstärke von Phosphin-Liganden zurückzuführen, welche auf der Kombination der Donor/Akzeptor-Eigenschaften<sup>[34]</sup> beruht. Sind mehrere Phosphin-Liganden an einem Übergangsmetall gebunden, so ist die Bildung einer freien Koordinationsstelle durch Dissoziation eines Phosphin-Liganden möglich. Dies ist auf ihren hohen *trans*-Effekt<sup>[35, 36]</sup> und sterische Wechselwirkungen<sup>[37, 38]</sup> zurückzuführen. Durch diese Eigenschaften wird die Bildung von aktiven Reaktionszentren am Metall ermöglicht.

In den letzten Jahren haben besonders Polyphosphin-Liganden aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften, im Vergleich zu einzähnigen Phosphin-Liganden, an Bedeutung gewonnen.

Dies ist auf die folgenden Punkte zurückzuführen:<sup>[36]</sup>

1. Hervorragende Bindungseigenschaften zu Metallen in variablen Oxidationsstufen unter der Bildung stabiler Komplexe
2. Erhöhte Basizität (oder Nucleophilie) am Metall
3. Starker *trans*-Effekt

#### 4. Möglichkeit zur strukturellen Aufklärung aufgrund der Ermittlung von M,P- und P,P-Kopplungskonstanten

Dies hat zur Folge, daß Polyphosphinmetall-Komplexe thermodynamisch stabiler sind als die vergleichbaren Monophosphin-Komplexe, was die Isolierung und Charakterisierung reaktiver Zwischenprodukte ermöglicht.

Für die Verwendung von Polyphosphinmetall-Komplexen als Katalysatoren bestehen allerdings unter Umständen einige Einschränkungen.

Während der *Wilkinson*-Komplex **24** beispielsweise unter milden Bedingungen und niedrigen Drucken (25°C, 1 bar Wasserstoff) Olefine hydriert, addiert der Bis(diphenylphosphinopropyl)phenylphosphinchlororhodium(I)-Komplex **25** unter analogen Bedingungen irreversibel Wasserstoff<sup>[36]</sup> und eignet sich nicht zur Hydrierung von Olefinen (Abb. 16).

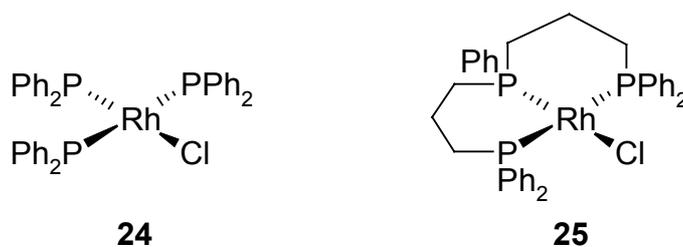


Abb. 16: *Wilkinson*-Hydrierkatalysator **24** und entsprechender Bis(diphenylphosphinopropyl)phenylphosphinchlororhodium(I)-Komplex **25** ohne Hydrieraktivität.<sup>[36]</sup>

Dieses Ergebnis wird darauf zurückgeführt, daß der Bis(diphenylphosphinopropyl)phenylphosphin-Ligand nicht zur Bildung einer freien Koordinationsstelle für die Aktivierung des Substrates geeignet ist. Eine andere Situation ergibt sich, sobald der Komplex Liganden enthält, welche an der katalytischen Hydrierung beteiligt sind. Wird der Chloro-Ligand des Komplexes **25** gegen einen Hydrido-Ligand ausgetauscht, so findet die Hydrierung unter milden Bedingungen (25°C, 1 bar Wasserstoff) statt.<sup>[36]</sup> Die Bildung einer freien Koordinationsstellen durch Dissoziation einer Ligandbrücke erweist sich dann als unnötig.

Im Fall der 2,6-Bis(diorganylphosphinomethyl)phenylmetall-Komplexe (PCP-Pincer-Komplexe) sowie der in dieser Arbeit synthetisierten 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryliridium-Komplexe ist die Bildung freier Koordinationstellen durch die Dissoziation einer Phosphin-Ligandbrücke nicht zu erwarten. Bei den PCP-Pincer-Komplexen wäre die Bildung einer freien Koordinationsstelle aufgrund der konformativen Beweglichkeit der

Methylengruppen zwar vorstellbar, wurde jedoch bisher nicht nachgewiesen. Dies wird auf die starke Metall-Phosphor-Bindung zurückgeführt. Die 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryliridium-Komplexe verfügen dagegen über ein unflexibles Gerüst, so daß die Konformation der Phosphor-Donoren invariant ist.

In NCN-Pincer-Komplexen sind die Stickstoff-Donoren nur zur Ausbildung einer  $\sigma$ -Donorbindung mit dem Metall befähigt. Eine  $\pi$ -Rückbindung, wie sie im Fall der Phosphor-Donoren vorkommt, liegt hier nicht vor. Bei NCN-Pincer-Komplexen ist deshalb die Möglichkeit zur Bildung freier Koordinationsstellen gegeben.<sup>[39, 40]</sup>

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Iridium-Komplexen scheint allerdings gerade diese Fixierung der Phosphor-Donoren, sowie die Metall-Kohlenstoff-Bindung durch Cyclometallierung<sup>[38, 41, 42]</sup> der C-9-Position des Anthracen-Gerüsts für die Thermostabilität verantwortlich zu sein.

Der Chelateffekt<sup>[43]</sup> und die Cyclometallierung des C-9-Atoms der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryl-Liganden bieten somit die Möglichkeit zur Synthese thermostabiler Komplexe, welche besonders bei endothermen Reaktionen mit hoher positiver Reaktionsenthalpie eine Anwendung als Katalysatoren finden können.

## **2/2 Diphosphine mit polycyclisch-aromatischem bzw. -heteroaromatischem Rückgrat als Chelatliganden**

Die Darstellung und Koordinationschemie polycyclischer aromatischer, bzw. heteroaromatischer Diphosphin-Liganden wurde eingehend von *Haenel* untersucht.<sup>[44-50]</sup> Als Liganden fanden unter anderem Anthracen-, Acridin-, Dibenzofuran- und Dibenzothiophen-Fragmente Anwendung (Abb. 17).

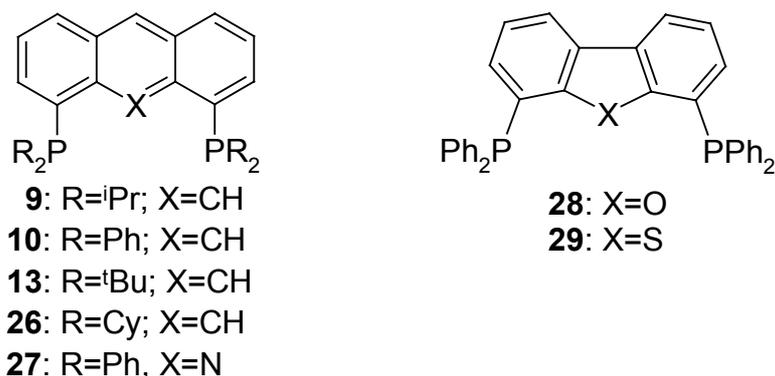


Abb. 17: 1,8-Bis(diorganylphosphino)anthracene **9**, **10**, **13**, **26**, 4,5-Bis(diphenylphosphino)acridin **27** und 4,6-Bis(diphenylphosphino)dibenzofuran **28** und 4,6-Bis(diphenylphosphino)dibenzothiophen **29** nach *Haenel*.<sup>[44, 45, 47-49, 51]</sup>

Die 1,8-Bis(diorganylphosphino)anthracene **9**, **10**, **13** und **26**, das 4,5-Bis(diorganylphosphino)acridin **27** sowie das 4,6-Bis(diphenylphosphino)dibenzofuran **28** erwiesen sich als geeignete Chelatliganden zur Stabilisierung von Metallen der 8. Nebengruppe.

Von den zahlreichen synthetisierten Koordinationsverbindungen seien hier nur einige exemplarisch wiedergegeben (Abb. 18).

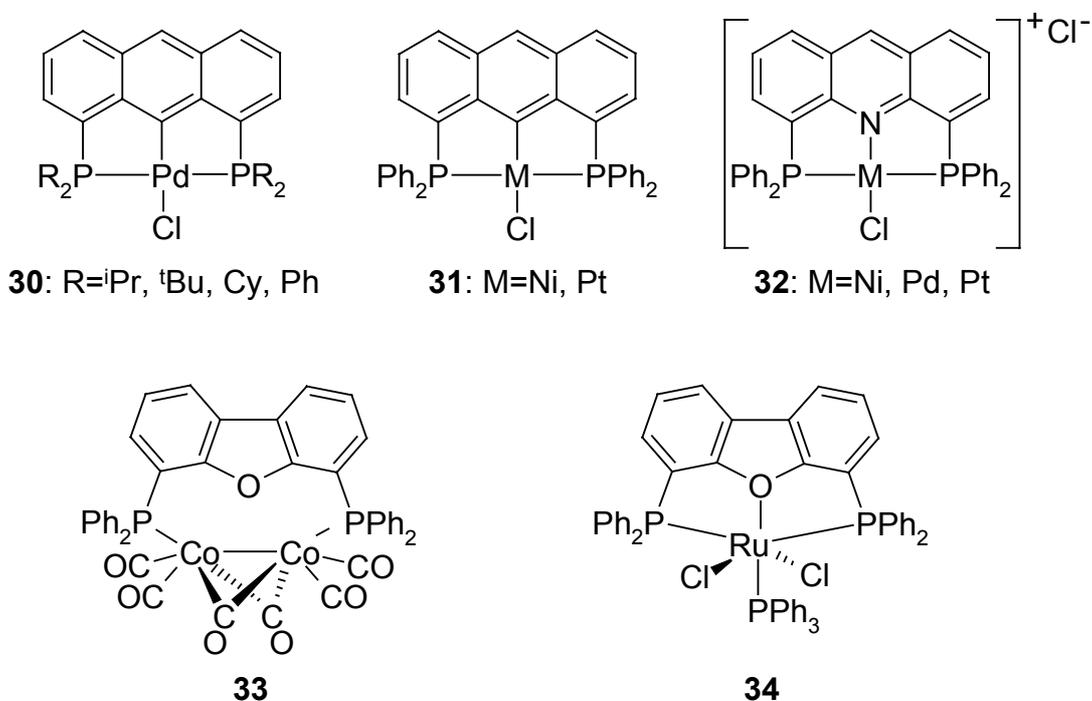


Abb. 18: Übergangsmetall-Komplexe **30-34** nach *Haenel*.<sup>[45, 47-49]</sup>

*Yamamoto* und *Akiba* synthetisierten Liganden mit Anthracen-Rückgrat, welche in 9-Position über eine labile Bindung zu einem Heteroatom verfügen (Abb. 19).<sup>[52-55]</sup> Diese Verbindungen sind dadurch in der 9-Stellung aktiviert.

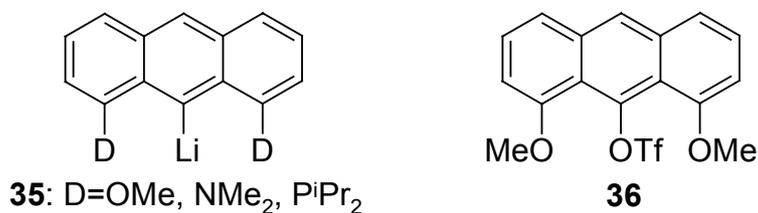


Abb. 19: Liganden **35** und **36** mit Anthracen-Gerüst nach *Yamamoto* und *Akiba*.<sup>[52-55]</sup>

Die Liganden **35** und **36** konnten zur Synthese von Verbindungen eingesetzt werden, in denen die Hauptgruppenelemente Bor und Kohlenstoff hypervalent pentakoordiniert gebunden vorkommen.

### 2/3      Darstellung der Chelatliganden 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10**

In dieser Arbeit wurde 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10** als Ligand eingesetzt.<sup>[45, 48, 51]</sup> Die Darstellung der Liganden erfolgte ausgehend vom käuflich erworbenen 1,8-Dichloranthrachinon **37**. Dieses wurde mittels Cäsiumfluorid in Dimethylsulfoxid bei 137°C zum 1,8-Difluoranthrachinon **38** umgesetzt (Abb. 20).<sup>[48, 56]</sup> Nach anschließender Reduktion mittels Zink-Pulver in Ammoniakwasser und nachfolgender Behandlung mit Salzsäure,<sup>[48, 57]</sup> erhielt man 1,8-Difluoranthracen **39**, welches als Edukt zur Diphosphinsynthese eingesetzt wurde.

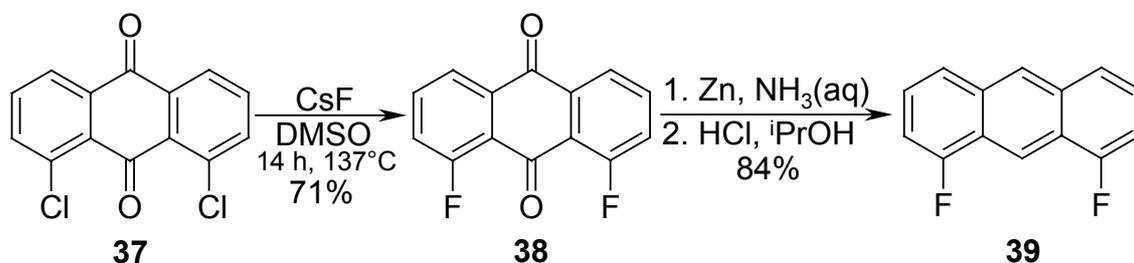


Abb. 20: Darstellung von 1,8-Difluoranthracen **39**.<sup>[48, 56, 57]</sup>

Das 1,8-Difluoranthracen **39** wurde anschließend über eine nucleophile aromatische Substitution der Fluoride<sup>[58, 59]</sup> durch Umsetzung mit Lithium-di-*iso*-propylphosphid bzw. Kalium-diphenylphosphid-Lösung (THF) in die Liganden **9** und **10** überführt.<sup>[48, 51]</sup> Als Lösungsmittel wurde ein Dioxan/THF-Gemisch mit einem Verhältnis von 5 zu 1 eingesetzt. Der Ansatz wurde 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt (Abb. **21**). Nach Hydrolyse und anschließender Umkristallisation aus Methanol (bei **9**) bzw. 2-Methoxyethanol (bei **10**) wurden die Liganden als kristalline gelbe Feststoffe erhalten.<sup>[48]</sup>

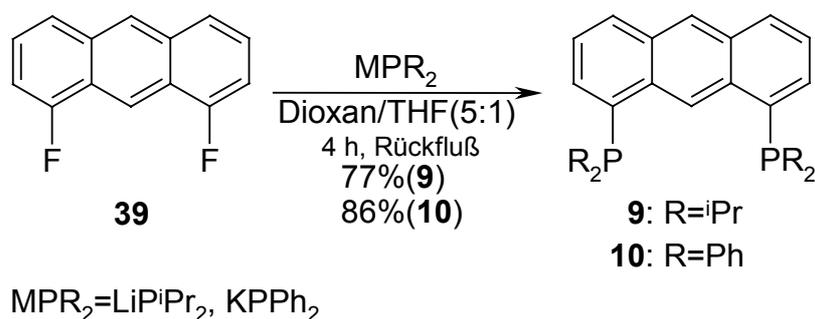


Abb. **21**: Darstellung der 1,8-Bis(diorganylphosphino)anthracene **9** und **10**.<sup>[48, 51]</sup>

Das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mußte zur restlosen Entfernung des Methanols pulverisiert und bei 60°C im Hochvakuum 4 Tage getrocknet werden. Bei der Darstellung des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** (siehe Kapitel **2/6**) entstanden bei unzureichender Trocknung des Liganden aufgrund der reduzierenden Wirkung des Methanols auch Spuren des Chlorohydroidridium(III)-Komplexes **11**.

#### 2/4 Darstellung von 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthrylchlorohydroidridium(III) **14**

Mitte der 70er Jahre des vergangenen Jahrhunderts berichtete *Shaw* über die Darstellung einiger Komplexe später Übergangsmetalle mit 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)benzen als dreizähligen Liganden (Abb. **22**).<sup>[27]</sup>

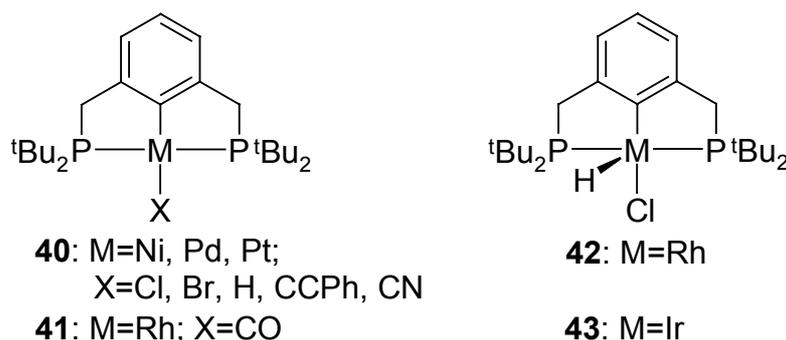


Abb. 22: PCP-Pincer-Komplexe **40-43** mit 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)benzen-Ligand nach *Shaw*.<sup>[27]</sup>

*Shaw* synthetisierte das 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenylchlorohydroiridium(III) **43** durch Umsetzung von 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)benzen mit hydratisiertem Iridium(III)-chlorid. Als Lösungsmittel wurde ein *iso*-Propanol/Wasser-Gemisch der Zusammensetzung 15 zu 2 verwendet und der Ansatz 20 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Der Chlorohydroiridium(III)-PCP-Pincer-Komplex **43** wurde als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 74% isoliert. Der Komplex **43** diente *Jensen* und *Kaska* als Ausgangssubstanz zur Darstellung des Dihydroiridium(III)-PCP-Pincer-Komplexes **4** (vgl. Kapitel 1/1).<sup>[60]</sup>

In der vorliegenden Arbeit sollten Katalysatoren zur akzeptorlosen Dehydrierung von Alkanen entwickelt werden. Als aktives Zentrum sollte ebenfalls Iridium Verwendung finden. Als Ausgangssubstanz zur Synthese des Dihydroiridium(III)-Komplexes **6** (siehe Kapitel 1/1 und 2/12) verwendeten *Haenel* und *Kaska* den 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III)-Komplex **14**.

Die Darstellung des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **14** erfolgte ebenfalls unter Verwendung des *iso*-Propanol/Wasser-Gemisches (15:2) (Abb. 23).<sup>[20]</sup> Zur Synthese des Komplexes **14** wurden 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)anthracen **13** und Iridium(III)-chlorid-trihydrat in dem Lösungsmittelgemisch zunächst 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit trat die Vorkoordination des Iridiumions mit den Phosphor-Donoren ein. Es entstand eine blaßgrüne flockige Suspension. Dies wurde als Hinweis auf die Bildung einer vorkoordinierten Spezies gewertet. Anschließend wurde die Suspension 24 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die entstandene rotbraune Suspension wurde kalt filtriert und der erhaltene

rote Feststoff getrocknet. Der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **14** konnte mit einer Ausbeute von 86% isoliert werden.<sup>[51]</sup>

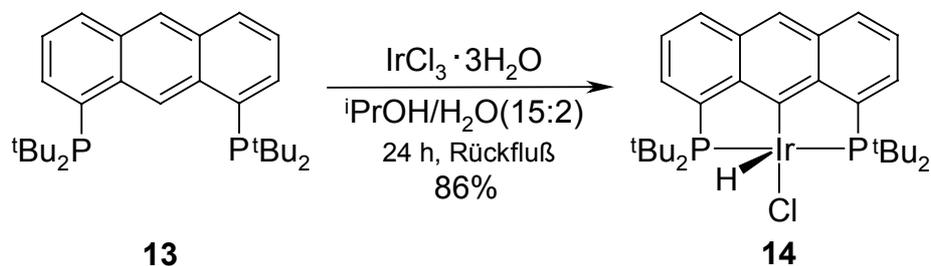


Abb. 23: Darstellung von 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **14**.<sup>[20]</sup>

## 2/5 Untersuchungen zur Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11**

In der vorliegenden Arbeit sollten die Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexe **11** und **12** als Ausgangssubstanzen zur Darstellung der entsprechenden Dihydrido-iridium(III)-Komplexe **18** und **19** synthetisiert werden (Abb. 24).

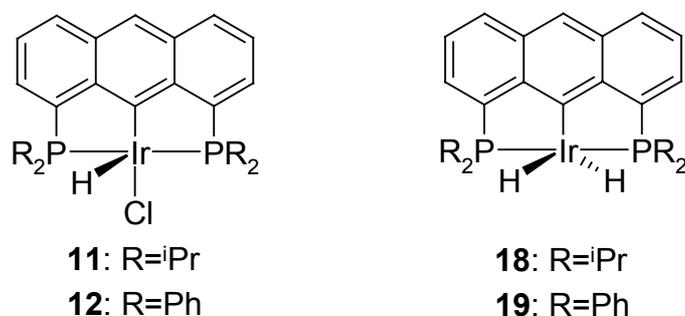


Abb. 24: Zielsetzung: Darstellung der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III)-Komplexe **11** und **12** als Edukte zur Synthese der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryldihydrido-iridium(III)-Komplexe **18** und **19**.

Die Verwendung des *iso*-Propanol/Wasser-Gemisches erwies sich jedoch bei der Darstellung des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** als unvorteilhaft. In Analogie zur Synthese des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **14** wurden 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und Iridium(III)-chlorid-trihydrat zunächst in *iso*-Propanol/Wasser (15:2) 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend weitere 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wonach

eine rotbraune Suspension vorlag. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels konnte im Rohprodukt der gewünschte Chlorohydroiridium(III)-Komplex **11** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 50.9$  ppm,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) nur als Nebenprodukt identifiziert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum war eine Identifizierung des gewünschten Komplexes aufgrund der geringen Konzentration und der enthaltenen unerwünschten Hauptprodukte nicht möglich.

Bei den Hauptprodukten dieser Reaktionsdurchführung handelte es sich um das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracentricloroiridium(III) **44**, 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45**, 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidetricloroiridium(V) **46** sowie das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylid-*cis*-dichlorohydroiridium(V) **47** (Abb. 25).

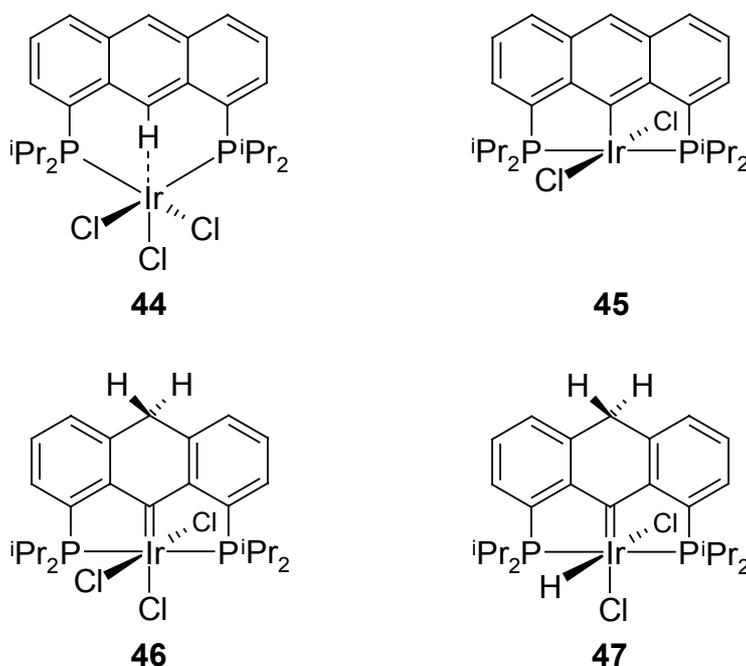


Abb. 25: Hauptprodukte (**44-47**) bei der Umsetzung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat in *iso*-Propanol/Wasser (15:2) nach 24 Stunden Rückfluß.

Eine genaue prozentuale Angabe des Anteils der verschiedenen Produkte war aufgrund der unvollständigen Löslichkeit des Rohproduktes in  $[\text{D}_2]\text{Methylenchlorid}$  nicht möglich.

Die Identifizierung des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** erfolgte über die Ermittlung der Kristallstruktur (siehe Kapitel 2/6).

Die durchgeführten Experimente zur Identifizierung des Vorkoordinations-Komplexes **44** sind in Kapitel **2/11** beschrieben. Die Beschreibung der Versuche zur Identifizierung der Carben-Komplexe **46** und **47** ist in Kapitel **2/7** ausgeführt.

Aufgrund des schlechten Resultats und der Frage nach der Notwendigkeit des Wassers im Lösungsmittelgemisch wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Iridium(III)-chlorid-trihydrat löst sich im Gegensatz zu Iridium(III)-chlorid in Wasser und Alkoholen. Das Iridium(III)-chlorid-trihydrat löst sich mit blaßgrüner Farbe in *iso*-Propanol. Die Verwendung von 2 Einheiten Wasser auf 15 Einheiten *iso*-Propanol ist somit nicht für das Lösen von Iridium(III)-chlorid-trihydrat notwendig. Die Löslichkeit der 1,8-Bis(diorganylphosphino)anthracene **9**, **10** und **13** nimmt allerdings in reinem *iso*-Propanol deutlich zu.

Aufgrund der Ähnlichkeit von Methanol zu Wasser wurde die Reaktion unter Verwendung eines *iso*-Propanol/Methanol-Lösungsmittelgemisches (7:1) durchgeführt. Das Methanol sollte in diesem Versuch die unbekannt Funktion des Wassers übernehmen und eventuell zu einer Reduzierung der unerwünschten Produkte führen. Der Ansatz wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur vorkoordiniert. Die entstandene blaßgrüne Suspension wurde anschließend 8 Tage bis zum Vorliegen einer roten Lösung unter Rückfluß erhitzt. Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren des in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid gelösten Rohproduktes zeigten eine, bis auf Spuren von Verunreinigungen, saubere Umsetzung zu dem gewünschten Chlorohydroiridium(III)-Komplex **11** und dem Dichloroiridium(III)-Komplex **45** im Verhältnis 2 zu 1. Dieses Ergebnis wies darauf hin, daß zum vollständigen Umsatz der Edukte mindestens das Refluxieren bis zur Bildung einer klaren Lösung notwendig ist.

Die Reaktion wurde in einem *iso*-Propanol/Methanol-Gemisch mit einem Verhältnis von 1 zu 4 wiederholt. Nach 30 Stunden Rückfluß lag bereits eine nahezu klare orangerote Lösung vor. Nach 4 Tagen wurde die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel abkondensiert, der rote Feststoff in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid gelöst und <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Probe enthielt 63% des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11**, 21% des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45**, 8% des Dichlorohydroiridium(III)-Komplexes **47** und 8% des Vorkoordinations-Komplexes **44**.

Aufgrund dieser Resultate wurde die Reaktion in absolutem *iso*-Propanol durchgeführt. Eine klare rote Lösung wurde nach ca. 14 Tagen Rückfluß erhalten. Allerdings war für den

vollständigen Umsatz zum Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** eine Reaktionszeit von 20 Tagen erforderlich (Abb. 26).

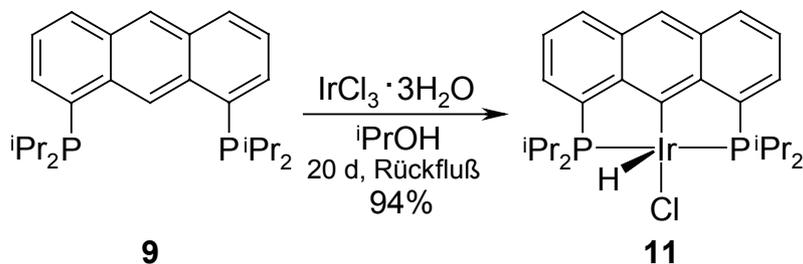


Abb. 26: Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11**.

Das  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes wiesen auf eine quantitative Umsetzung ausschließlich zum gewünschten Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** hin.

Bei der Umkristallisation aus Methanol wurden rote Kristalle erhalten, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 27).

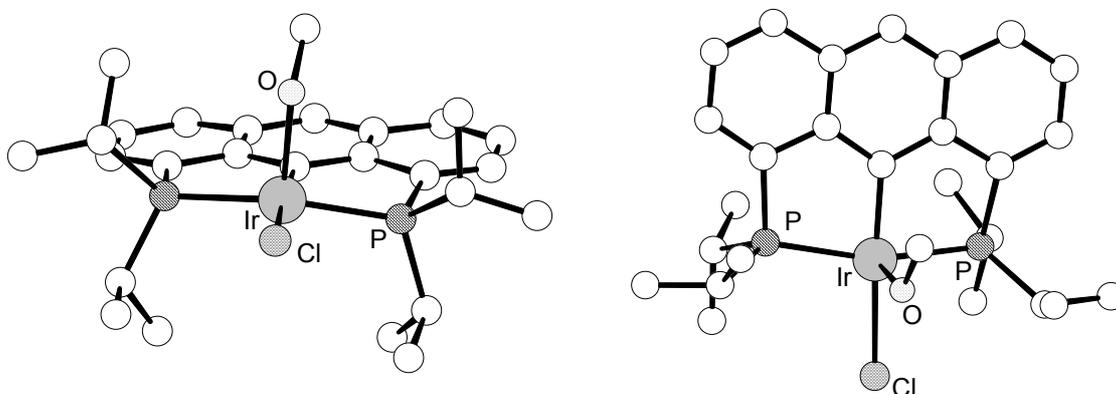


Abb. 27: Röntgenstruktur von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11** mit koordiniertem Methanol.

Anhand der Röntgenstruktur erkennt man, daß der Iridium-Komplex **11** ein koordiniertes Methanol enthält. Das Chloratom befindet sich in *trans*-Stellung zum C-9-Atom des Anthracen-Gerüsts. Das am Iridium gebundene Wasserstoffatom, welches in den Röntgenstrukturanalysen aufgrund seiner geringen Elektronendichte nicht bestimmt werden konnte, ist senkrecht zur Anthracen-Ebene *trans*-ständig zum koordinierten Methanol

gebunden. Mittels der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Analyse (600 MHz) des in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelösten Komplexes **11** konnte die Anwesenheit des Hydrid-Wasserstoffatoms eindeutig bestätigt werden. Das Triplettssignal des hydridischen Wasserstoffatoms wurde bei  $\delta = -32.9$  ppm ( $^2J_{\text{H,P}} = 14.5$  Hz) detektiert. Die *iso*-Propylgruppen ober- und unterhalb der Anthracen-Ebene sind chemisch nicht äquivalent und dementsprechend zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methin- und die Methylprotonen zwei bzw. vier Signale.

Die Konfiguration läßt sich mit Hilfe des thermodynamischen *trans*-Effektes<sup>[61]</sup>, welcher im allg. zur Erklärung von Substitutionsgeschwindigkeiten an quadratisch-planaren Komplexen verwendet wird, erklären.

Die Stabilisierung aufgrund des thermodynamischen *trans*-Effektes wird auf zwei Wechselwirkungen zurückgeführt. Verfügen die Liganden über Orbitale mit  $\sigma$ -Donoreigenschaft, so können sie durch Überlappung mit einem unbesetzten p-Orbital des Metallzentrums miteinander in Wechselwirkung treten. Besitzt beispielsweise der Ligand X eine höhere Elektronegativität als ein in *trans*-Position gebundener Ligand T, so verkürzt und verstärkt sich die Bindung zwischen dem Metall und dem Ligand T (Abb. 28). Dies führt zu einer Stabilisierung des elektronischen Grundzustandes der M-T-Bindung. Das umgekehrte gilt, wenn der Ligand X ein stärkerer Elektronendonator ist als der Ligand T.

Verfügen die Liganden X und T zusätzlich über Orbitale mit  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft, so können diese über ein besetztes d-Orbital des Metallzentrums miteinander wechselwirken. Der stärkere  $\pi$ -Akzeptor-Ligand stabilisiert über die Metall-Ligand-Rückbindung seine Bindung zum Metall. Die Rückbindung zum Ligand in *trans*-Stellung wird destabilisiert.

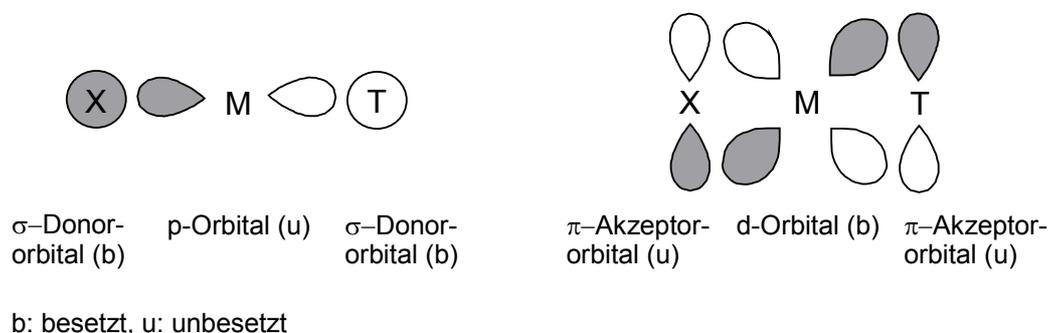


Abb. 28: Orbitalwechselwirkungen beim thermodynamischen *trans*-Effekt.<sup>[61]</sup>

In der Literatur sind nur wenige Ausnahmen<sup>[62, 63]</sup> zum thermodynamischen *trans*-Effekt beschrieben.

*Milstein* berichtete über eine bemerkenswerte Ausnahme an einem PCP-Pincer-Komplex (Abb. 29).<sup>[64]</sup> Beim Erhitzen des 2,6-Bis(di-*iso*-propylphosphinomethyl)phenylcarbonyl-*cis*-dihydridoiridium(III)-Komplexes **48** auf 90°C unter Wasserstoffüberdruck (35 psi) wurde der thermodynamisch stabilere *trans*-Komplex **49** erhalten. Allein aufgrund der *trans*-Effekte hätte man die umgekehrten relativen Stabilitäten erwartet.

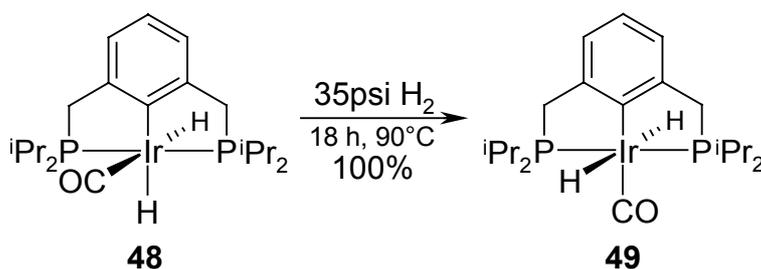


Abb. 29: Unerwartete Isomerisierung von 2,6-Bis(di-*iso*-propylphosphinomethyl)phenylcarbonyl-*cis*-dihydridoiridium(III) **48** zum thermodynamisch stabileren *trans*-Dihydridoiridium(III)-Komplex **49**.<sup>[64]</sup>

Zur Erklärung der Struktur des Chlorohydridoiridium(III)-Komplexes **11** kann die beschriebene Wirkung des thermodynamischen *trans*-Effektes auf die vorliegende verzerrte oktaedrische Anordnung der Liganden angewendet werden. Anhand der Kristallstruktur erkennt man, daß das am Iridium gebundene Wasserstoffatom, welches wie das C-9-Atom des Anthracen-Gerüsts als starker  $\sigma$ -Elektronendonator fungiert, senkrecht zur Anthracen-Ebene angeordnet ist. In *trans*-Stellung zum Wasserstoffatom koordiniert ein schwach  $\sigma$ -donierender Ligand. Hier handelt es sich um Methanol. Das Chloratom nimmt die *trans*-Position zum C-9-Atom ein. Beim Chloratom handelt es sich zwar ebenfalls um einen  $\sigma$ -Elektronendonator, dieser ist jedoch wesentlich schwächer als der hydridische Wasserstoff. Über ein unbesetztes d-Orbital kann das Chloratom zusätzlich mit einem besetzten d-Orbital des Metalls wechselwirken. Der in *trans*-Position befindliche Anthryl-Ligand konkurriert durch die Überlappung des unbesetzten  $\pi$ -Akzeptormolekülorbitals mit dem Chloratom um die Metall-Ligand-Rückbindung.

Aufgrund des größeren *trans*-Effektes des hydridischen Wasserstoffs im Vergleich zum carbanionischen C-9-Atom, wird die *trans*-Anordnung des Wasserstoffatoms zum Chloratom vermieden. Durch diese Geometrie wird die sterische Wechselwirkung der *iso*-Propylgruppen verringert und ihnen steht zudem mehr konformationelle Freiheit zur Verfügung. Dies führt aus energetischer und entropischer Sicht zu einer zusätzlichen thermodynamischen Stabilisierung des Komplexes im gelösten Zustand.

Die *iso*-Propylgruppen nehmen bei der Kristallisation eine ihrem sterischen Anspruch entsprechende Konformation ein. Auf der Oberseite des Anthracen-Gerüsts drehen sich die *iso*-Propylgruppen aufgrund des koordinierten Methanols nach außen. Die *iso*-Propylgruppen unterhalb der Anthracen-Ebene orientieren sich daraufhin nach innen zum kaum raumbeanspruchenden Hydrid, so daß eine Gruppenthäufung der oberen und unteren *iso*-Propylgruppen vermieden wird.

Die durchgeführten Experimente zur Darstellung des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** haben gezeigt, daß durch Variation des Lösungsmittels die Möglichkeit zur quantitativen Bildung des Komplexes **11** gegeben ist. Weitere Beobachtungen (siehe Kapitel 2/9) führten dazu, das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat im *iso*-Propanol/THF-Lösungsmittelgemisch (2:5) unter Wasserstoffatmosphäre umzusetzen. Zur Vorkoordination wurde der Ansatz 1 Stunde unter Wasserstoffatmosphäre gerührt und anschließend zum Rückfluß erhitzt. Nach 4 Tagen wurde die Reaktion abgebrochen. Es lag eine rotbraune Suspension vor. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurde der erhaltene rotorange Feststoff in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid gelöst und mittels der <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Probe enthielt 45% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9**, 50% Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** und 5% des Carben-Komplexes **47**. Unter Argonatmosphäre wurde bei der Umsetzung in diesem Lösungsmittelgemisch als Hauptprodukt der entsprechende Dichloro-iridium(III)-Komplex **45** erhalten (siehe Kapitel 2/6). Dieses Ergebnis zeigt, daß man mit Wasserstoff nahezu lösungsmittelunabhängig die bevorzugte Bildung des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** erreichen kann.

## 2/6 Untersuchungen zur Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45**

Die Darstellung des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** gelang durch Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat im *iso*-Propanol/THF-Lösungsmittelgemisch (1:5) (Abb. **30**).

Nach einer Vorkoordinationszeit von 18 Stunden lag eine blaßgrüne Suspension vor. Die Suspension wurde 14 Tage zum Rückfluß erhitzt, bis schließlich eine orange Lösung vorlag. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen des in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid gelösten orangen Rohproduktes bestätigten das Vorliegen des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** zu 87% und des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11** zu 13%.

Durch Umkristallisation aus 2-Methoxyethanol konnte der Dichloroiridium(III)-Komplex **45** als oranger, kristalliner Feststoff isoliert werden. Die orange Farbe war auf die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls zurückzuführen. Unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde bei Raumtemperatur der lösungsmittelfreie dunkelgrüne Dichloroiridium(III)-Komplex **45** erhalten.

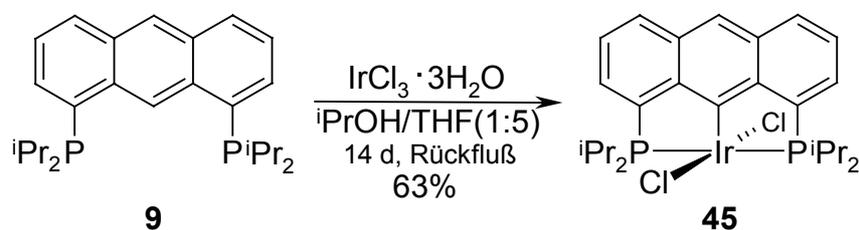


Abb. **30**: Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45**.

An Luft kam es ebenfalls zu einer Verfärbung des dunkelgrünen Komplexes **45** nach orange. Unter Vakuum trat die Rückreaktion ein. Diese Beobachtung wurde auf die reversible Addition von Wasser zurückgeführt. *Cross* beobachtete die analoge Reaktion an einem Dichlororhodium-PCP-Pincer-Komplex.<sup>[65]</sup> Der „pink“-farbene, wasserfreie Komplex färbte sich durch Luftfeuchtigkeit orange. Beim Überleiten von trockenem Stickstoff trat der reversible Prozess ein. In  $[\text{D}]$ Chloroform war der gelöste Rhodium-Komplex ebenfalls orange gefärbt.

Durch Umkristallisation aus einem *iso*-Propanol/Wasser-Lösungsmittelgemisch (7:1), wurden orange Kristalle erhalten, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 31).

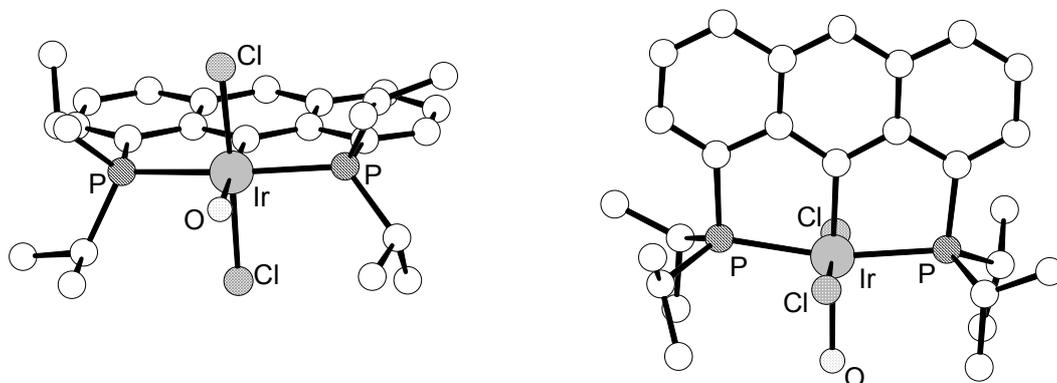


Abb. 31: Röntgenstruktur von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45** mit einem koordinierten Wassermolekül.

Wie schon anhand der Farbe zu erwarten war, enthält der aus *iso*-Propanol/Wasser kristallisierte Komplex **45** ein koordiniertes Wassermolekül.

Bei der Aufbewahrung einer NMR-Probe des Rohproduktes in  $[D_2]$ Methylenchlorid bei  $-20^\circ\text{C}$  wurden orange Kristalle erhalten, welche ebenfalls zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 32). In diesem Fall war an dem Komplex **45** ein THF-Molekül koordiniert, das aus der Herstellung in *iso*-Propanol/THF stammte.

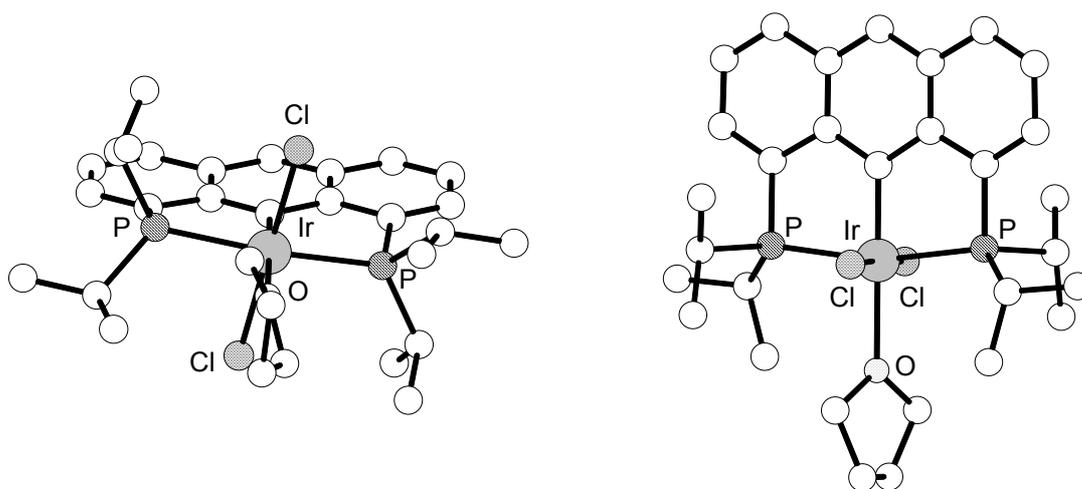


Abb. 32: Röntgenstruktur von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45** mit einem koordinierten THF-Molekül.

Beide Röntgenstrukturen zeigen eine leicht verzerrte oktaedrische Koordination des Iridiumatoms, wobei Wasser bzw. THF die sechste Koordinationsstelle besetzen. Die beiden Chloratome sind *trans*-ständig zueinander ober- und unterhalb der Anthracen-Ebene angeordnet (vgl.<sup>[65, 66]</sup>). Im Gegensatz zu den Chlorohydroiridium(III)-Komplexen **11** und **12** (siehe Kapitel **2/5** und **2/8**) vermeiden die Chloratome die elektronisch ungünstige *trans*-Anordnung zum stark  $\sigma$ -elektronendonierenden C-9-Atom des Anthracen-Gerüsts.

Auf beiden Seiten der Anthracen-Ebene dreht sich jeweils eine *iso*-Propylgruppe in die Richtung des Chloratoms. Die andere *iso*-Propylgruppe nimmt eine Konformation ein, bei welcher die Methylgruppen nach außen gerichtet sind. Der Komplex erhält dadurch näherungsweise eine  $C_2$ -Symmetrie ( $C_2$ -Achse: O-Ir-C9-Bindungsachse). Dies ist für die am gleichen Phosphoratom befindlichen *iso*-Propylgruppen die sterisch günstigste Anordnung. Eine Anordnung, bei welcher alle Methylgruppen der *iso*-Propylgruppen in Richtung der Chloratome gedreht wären, wäre ebenfalls vorstellbar. Diese wird vermutlich aufgrund der zwei zusätzlichen sterischen Wechselwirkungen zwischen den *iso*-Propylgruppen und den Chloratomen vermieden. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß die beobachteten Konformationen der *iso*-Propylgruppen auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen sind.

In absolutem THF konnten keine nennenswerten Umsetzungen des Iridium(III)-chlorid-trihydrats mit 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** erhalten werden. Nach mehrtägigem Erhitzen unter Rückfluß konnten neben dem Liganden nur Spuren des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse wurden auf die schlechte Löslichkeit des Iridium(III)-chlorid-trihydrats in absolutem THF zurückgeführt. Aufgrund dieser Beobachtung wurde als Cosolvens Wasser eingesetzt. Das THF/Wasser-Lösungsmittelverhältnis wurde mit 10 zu 1 gewählt.

Das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und das Iridium(III)-chlorid-trihydrat wurden als Gemisch vorgelegt und das Wasser zugegeben. Das Iridium-Salz löste sich vollständig, was sich durch die Gelbfärbung des Lösungsmittels bemerkbar machte. Das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** ist in Wasser unlöslich. Anschließend wurde THF zugegeben und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit entstand eine blaßgrüne Suspension, welche 24 Stunden zum Rückfluß erhitzt wurde. Nach ca. 3 Stunden lag bereits eine gelbe Lösung vor. Das in  $[D_2]$ Methylenchlorid gelöste orange

Rohprodukt wurde  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Der Vorkoordinations-Komplex **44** und der gewünschte Dichloroiridium(III)-Komplex **45** ließen sich zu Anteilen von 73% und 27% bestimmen. Es lag kein Chlorohydridoirdium(III)-Komplex **11** vor.

Der Versuch wurde wiederholt, allerdings wurde die Reaktion erst nach 6 Tagen abgebrochen. Der Anteil des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** betrug 83%. Die restlichen 17% entfielen auf den Vorkoordinations-Komplex **44**.

**2/7 Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydridoirdium(III) **51**, 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydridoirdium(III) **53**, 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydridoirdium(III) **50**, 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryliden-*cis*-dichlorohydridoirdium(V) **47** und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidentrichloroiridium(V) **46****

Zur Untersuchung des Bildungsmechanismus des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoirdium(V)-Komplexes **16** (siehe Kapitel 2/12) wurde der Chlorohydridoirdium(III)-Komplex **11** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bzw.  $[\text{D}_2]\text{Methylenchlorid}$  mit Wasserstoff, ohne Zugabe von Natrium- bzw. Kaliumhydrid, umgesetzt. Aus systematischen Gründen erfolgt die Beschreibung der durchgeführten Experimente und die Diskussion der resultierten Ergebnisse an dieser Stelle. In  $[\text{D}_2]\text{Methylenchlorid}$  trat während einer 24-stündigen Reaktionszeit eine Verfärbung von rot zu orange auf. In  $[\text{D}_8]\text{THF}$  war nach einer Reaktionszeit von 17 Tagen keine Verfärbung der roten Lösung nach orange eingetreten. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Analysen zeigten die Bildung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydridoirdium(III) **50** (Abb. 33).

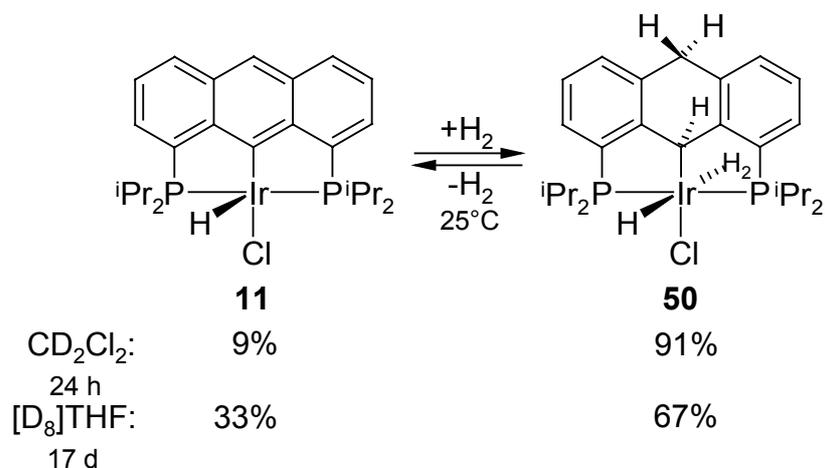


Abb. 33: Bildung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogen-hydrido-iridium(III) **50** durch Umsetzung des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** mit Wasserstoff.

Unter Verwendung von [D<sub>8</sub>]THF konnten nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen nur Spuren des Komplexes **50** nachgewiesen werden.

Der Komplex **50** erwies sich in Lösung als instabil und reagierte langsam unter Wasserstoffabspaltung zum Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** zurück. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten daraufhin unter Wasserstoffatmosphäre (1 bar) in einem geschlossenen NMR-Rohr. Die Darstellung des reinen  $\eta^2$ -Dihydrogen-Komplexes **50** gelang aufgrund des vorliegenden Gleichgewichtes nicht. Die Aufbewahrung des Komplexgemisches als Feststoff war hingegen möglich.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C) des Komplexes **50** zeigte für die 9,10-Dihydro-9-anthryl-Einheit ein ABX-Spinsystem mit  $\delta_A = 4.02$  ppm,  $\delta_B = 3.95$  ppm,  $\delta_X = 5.25$  ppm,  $^2J_{A,B} = 17.2$  Hz und  $^5J_{A,X} = 4.2$  Hz. In [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur bei  $\delta = -4.0$  ppm ( $\eta^2$ -Dihydrogen-Signal) und bei  $\delta = -23.5$  ppm (Hydridsignal) jeweils ein breites <sup>1</sup>H-NMR-Signal gemessen. Die Signale wiesen ein Verhältnis von 0.6 zu 1 auf. Die Aufnahme des NMR-Spektrums (300 MHz) bei -80°C lieferte entsprechend ein scharfes Singulettsignal bei  $\delta = -4.5$  ppm und ein Triplettsignal bei  $\delta = -23.7$  ppm ( $^2J_{H,P} = 13.4$  Hz) mit einem Intensitätsverhältnis von 2 zu 1. Unter Verwendung von [D<sub>8</sub>]THF wurden analoge Ergebnisse erhalten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, 25°C) wurde ein breites <sup>1</sup>H-NMR-Signal bei  $\delta = -3.5$  ppm und ein weiteres bei

$\delta = -23.3$  ppm gemessen, das Integrationsverhältnis lag bei 1 zu 1. Bei  $-80^\circ\text{C}$  wurde dementsprechend ein scharfes Singulettsignal bei  $\delta = -4.5$  ppm und ein Triplettsignal bei  $\delta = -22.4$  ppm ( $^2J_{\text{H,P}} = 13.7$  Hz) gemessen. Hier lag ein Signalverhältnis von 2 zu 1 vor. Diese Ergebnisse führten zu der Vermutung, daß es sich im Fall des  $\eta^2$ -Dihydrogen-Komplexes **50** um einen Polyhydrido-Komplex handelte, welcher klassisch und nicht-klassisch gebundenen Wasserstoff enthält. Die Signallage im Bereich von  $\delta = -3.0$  ppm bis  $\delta = -5.0$  ppm sowie die breite Signalstruktur bei Raumtemperatur und Signalverschärfung beim Abkühlen sind für  $\eta^2$ -Dihydrogenorganylphosphinometall-Komplexe von Iridium und Rhodium typisch und dokumentiert.<sup>[67-69]</sup>

Daß die NMR-Messungen bei Raumtemperatur breite Signale zeigten, welche das 2 zu 1 Verhältnis nicht widerspiegelten, ist auf eine Dynamik, eventuell sogar zwischen den verschiedenen Bindungsmodi, zurückzuführen.

Mittels eines Kern-Overhauser-NMR-Experiments wurde versucht, die Konfiguration des 9-H-Atoms zum Hydrid (*cis* oder *trans*) zu bestimmen. Die Sättigung der Hydridresonanz führte zu einem negativen NOE-Effekt für das 9-H-Atom. Dieses Ergebnis läßt keinen Schluß auf die vorliegende Konfiguration zu.

Zur Abschätzung der Stabilitätsunterschiede zwischen den beiden vorstellbaren *cis/trans*-Isomeren wurden theoretische Berechnungen nach der semiempirischen MNDO/d-Methode<sup>[70-72]</sup> durchgeführt.<sup>[73]</sup> Die benötigten Bindungsabstände und Bindungswinkel wurden den Kristallstrukturdaten des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11** entnommen. Für das Metall wurden die MNDO/d-Parameter von Zink verwendet. Die Koordinationssphäre des Metalls (Bindungswinkel und -abstände) wurden bei den Berechnungen konstant gehalten, alle anderen Molekülbereiche (Anthryl-Ligand) wurden optimiert. Der ermittelte Stabilitätsunterschied zwischen den Isomeren lag bei ca. 1 kcal/mol, was für die verwendete Methode und die festgelegten Randbedingungen keine Aussage über die bevorzugte Bildung eines der beiden Isomeren zuläßt.

Die Bildung des  $\eta^2$ -Dihydrogen-Komplexes **50** läßt sich anhand der in Abb. **34** gezeigten Reaktionen erklären. Bei der Umsetzung des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11** mit Wasserstoff kommt es im ersten Reaktionsschritt vermutlich zur Bildung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydroiridium(III)-Komplexes **51**. Dafür spricht die Beobachtung, daß die Reaktion in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  sehr viel langsamer ablief, da das THF

mit Wasserstoff um die freie Koordinationsstelle am Iridiumzentrum konkurriert. Im Vergleich zu THF ist die Koordination von Methylenchlorid über ein Chloratom wesentlich schwächer. Der Komplex **51** reagiert anschließend zum 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidenchloro-*trans*-dihydrido-iridium(V)-Komplex **52**. Im Komplex **52** ist die Konfiguration des 9-H-Atoms im entstehenden Komplexes **50** bereits vorgegeben (Abb. 34). Aufgrund des starken *trans*-Effektes der Hydride isomerisiert der Komplex **52**, welcher NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte, zum 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **53**.

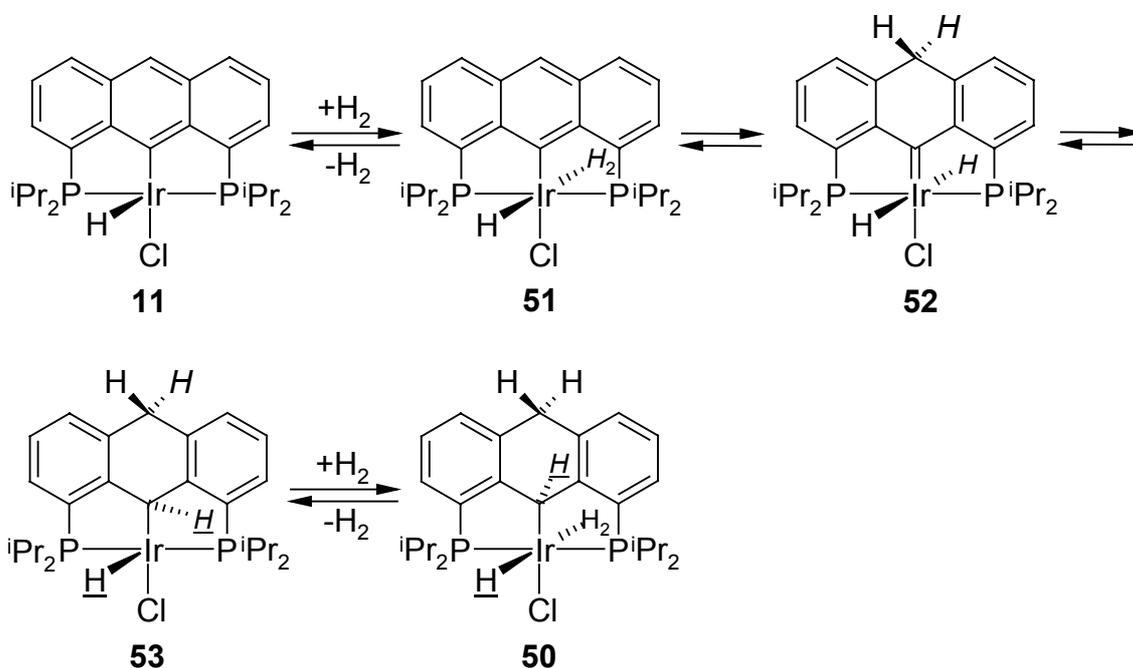


Abb. 34: Schema zur Bildung des *trans*-konfigurierten 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-iridium(III)-Komplexes **50**.

Der Komplex **53** reagiert anschließend mit überschüssigem Wasserstoff zum  $\eta^2$ -Dihydrogen-Komplex **50**.

Zur Bestätigung der vermuteten Ir- $\eta^2$ -H<sub>2</sub>-Bindung im Komplex **50** wurde das Methylenchlorid abkondensiert und der orange Feststoff 20 Stunden bei Raumtemperatur unter Hochvakuum ( $10^{-6}$  mbar) getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid gelöst und die orange Lösung bis zur NMR-spektroskopischen Untersuchung bei  $-78^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Bei der <sup>1</sup>H-NMR-Messung (300 MHz,

[D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, -80°C) konnte das Singulettsignal bei  $\delta = -4.5$  ppm nicht mehr detektiert werden. Das Hydridsignal des wasserstofffreien Komplexes **53** lag bei  $\delta = -26.2$  ppm und war im Vergleich zum  $\eta^2$ -Dihydrogen-Komplex **50** um  $\Delta\delta = 2.5$  ppm hochfeldverschoben und wies keine Triplettfeinstruktur auf.

Bei den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (300 MHz) des  $\eta^2$ -Dihydrogen-Komplexes **50** in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid bei -30°C und -80°C wurde bei  $\delta = -3.8$  ppm ein breites intensitätsschwaches Signal detektiert. Dieses Signal wurde auf koordinativ gebundenen Wasserstoff des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryl- $\eta^2$ -dihydrogenchlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **51** zurückgeführt. Aufgrund der geringen Konzentration konnte die Signalintensität nicht mit anderen Protonen des Chloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-Komplexes **51** in Bezug gesetzt werden.

Zur Bestätigung der Zuordnung dieses <sup>1</sup>H-NMR-Signals wurde ein Experiment zur gezielten Darstellung des Chloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-Komplexes **51** durchgeführt. Dazu wurde der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid gelöst, die Lösung auf -78°C abgekühlt und 5 Minuten unter Wasserstoffatmosphäre kräftig gerührt. Die kalte Lösung wurde unter Wasserstoffatmosphäre in ein auf -78°C gekühltes NMR-Rohr mit Young-Hahn überführt. Anschließend wurde die Probe 20 Stunden bei -78°C bis zur <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Analyse (300 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, -80°C) aufbewahrt. Die Probe enthielt 77% des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11**, 15% des  $\eta^2$ -Dihydrogen-Komplexes **50** und 8% des postulierten Chloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-Komplexes **51**. Das Hydridsignal des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** bei  $\delta = -37.0$  ppm zeigte keine Triplettfeinstruktur und trat zu dem gemessenen Signal bei  $\delta = -3.8$  ppm ( $\eta^2$ -gebundener Wasserstoff) in einem Intensitätsverhältnis von 1 zu 0.1 auf. Außer dem Signal bei  $\delta = -3.8$  ppm konnten für den Komplex **51** keine von Komplex **11** getrennten Signale zugeordnet werden, da die Differenzen der chemischen Verschiebungen offenbar zu gering sind. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (122 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, -80°C) wurde das Signal des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** erwartungsgemäß bei  $\delta = 59.0$  ppm detektiert, zusätzlich wurde bei  $\delta = 57.0$  ppm ein weiteres intensitätsschwaches Signal gemessen. Die beiden <sup>31</sup>P-NMR-Signale wiesen ebenfalls ein Verhältnis von 1 zu 0.1 auf. Vermutlich handelte es sich bei dem schwachen Signal um das <sup>31</sup>P-NMR-Signal des

Chloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-Komplexes **51**. Molekularer Wasserstoff wurde bei diesem Experiment in hohem Überschuß bereitgestellt. Das Gleichgewicht der  $\eta^2$ -Dihydrogen-Koordination liegt hier offensichtlich weit auf der Seite der Edukte.

In gleicher Weise wie der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** wurde auch der Dichloroiridium(III)-Komplex **45** mit Wasserstoff in  $[D_2]$ Methylenchlorid umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden bzw. 3 Tagen wurde die Lösung  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch analysiert (Abb. 35).

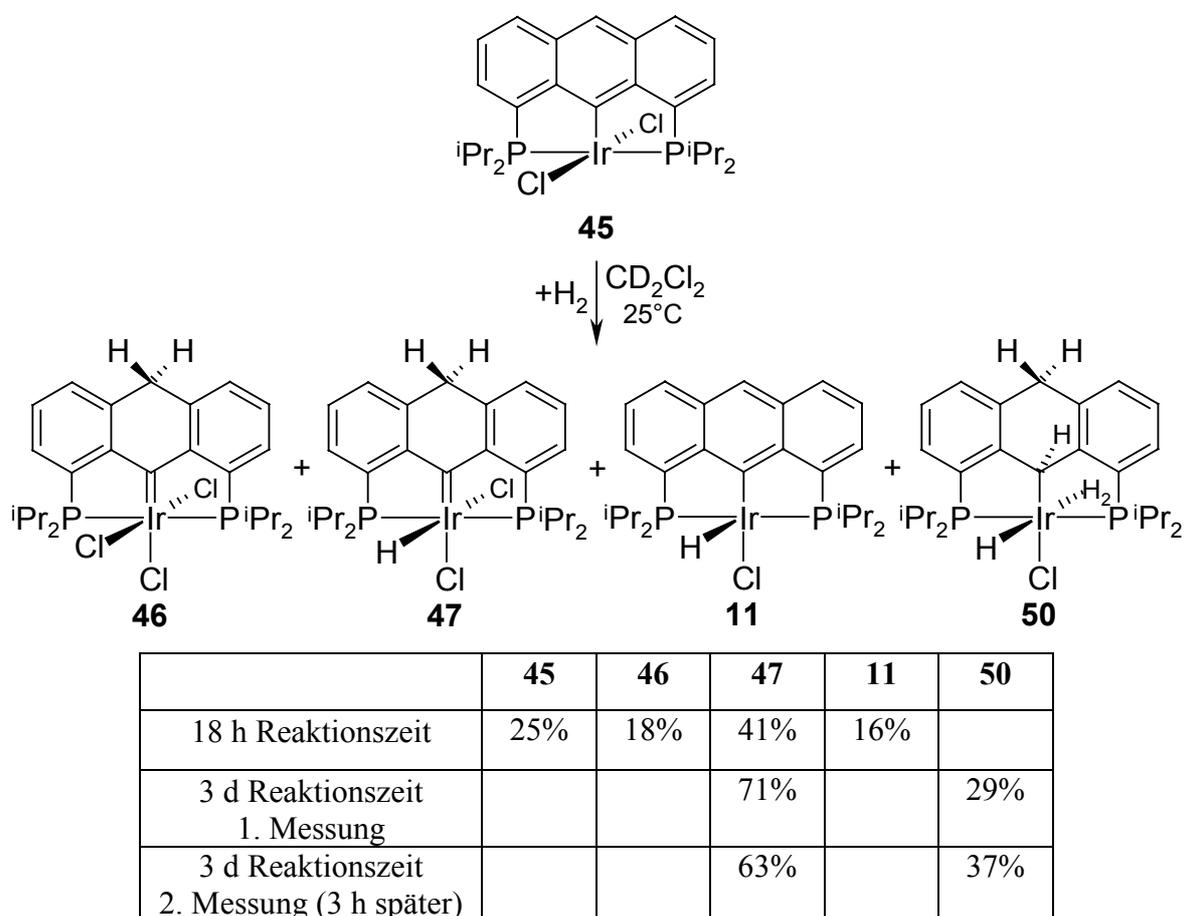


Abb. 35: Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45** mit Wasserstoff in  $[D_2]$ Methylenchlorid.

Nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden setzte sich die Probe aus 41% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryliden-*cis*-dichlorohydrido-iridium(V) **47**, 25% Dichloroiridium(III)-Komplex **45**, 18% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-

anthrylidentrichlorohydrido-iridium(V) **46** und 16% Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** zusammen. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen lag nur der  $\eta^2$ -Dihydrogen-Komplex **50** (29%) und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryliden-*cis*-dichlorohydrido-iridium(V) **47** (71%) vor. Die Probe wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt und erneut  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Der Komplex **50** lag zu 37% und der Komplex **47** zu 63% vor.

Hinweise auf die Struktur der Carben-Komplexes **46** und **47** wurden aus dem  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten. Für die 10,10-Dihydroanthracenprotonen des Komplexes **46** wurde im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 25°C) ein Singulettsignal mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 3.5$  ppm detektiert. Die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen zeigten ein Multipllett bei  $\delta = 3.4$  ppm und die Methylgruppen zwei Signalsätze bei  $\delta = 1.63$  ppm und  $\delta = 1.55$  ppm. Dies deutete daraufhin, daß der Komplex **46** bezüglich der Anthracen-Ebene spiegelsymmetrisch ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (151 MHz) wurde für das C-9-Atom ein Singulettsignal bei  $\delta = 251.5$  ppm gemessen. Die chemische Verschiebung liegt im erwarteten Bereich für Carben-Kohlenstoffe.

Für den Komplex **47** wurde im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 25°C) ein Triplettsignal für das Hydrid bei  $\delta = -14.0$  ppm ( $^3J_{\text{H,P}} = 11.7$  Hz) mit einer Intensität von 1 detektiert. Die 10,10-Dihydroanthracenprotonen zeigten ein AB-Spinsystem mit  $\delta_{\text{A}} = 3.3$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = 3.1$  ppm und  $^2J_{\text{A,B}} = 25.4$  Hz. Die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen lieferten zwei Multiplettsignale ( $\delta = 3.4$  ppm,  $\delta = 2.8$  ppm) und die Methylgruppen vier Signale ( $\delta = 1.7$  ppm,  $\delta = 1.5$  ppm,  $\delta = 1.3$  ppm,  $\delta = 1.0$  ppm). Dies deutete daraufhin, daß der Komplex **47** ober- und unterhalb der Anthracen-Ebene zwei chemisch nicht-äquivalente Seiten aufweist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (151 MHz) wurde für das C-9-Atom ein Singulettsignal bei  $\delta = 245.4$  ppm gemessen.

Die Carben-Komplexe **46** und **47** traten im Rohprodukt bei der Umsetzung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat im *iso*-Propanol/Wasser-Lösungsmittelgemisch (15:2) auf (siehe Kapitel 2/5).

Das Reaktionsschema der Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45** mit Wasserstoff ist in Abb. **36** wiedergegeben.

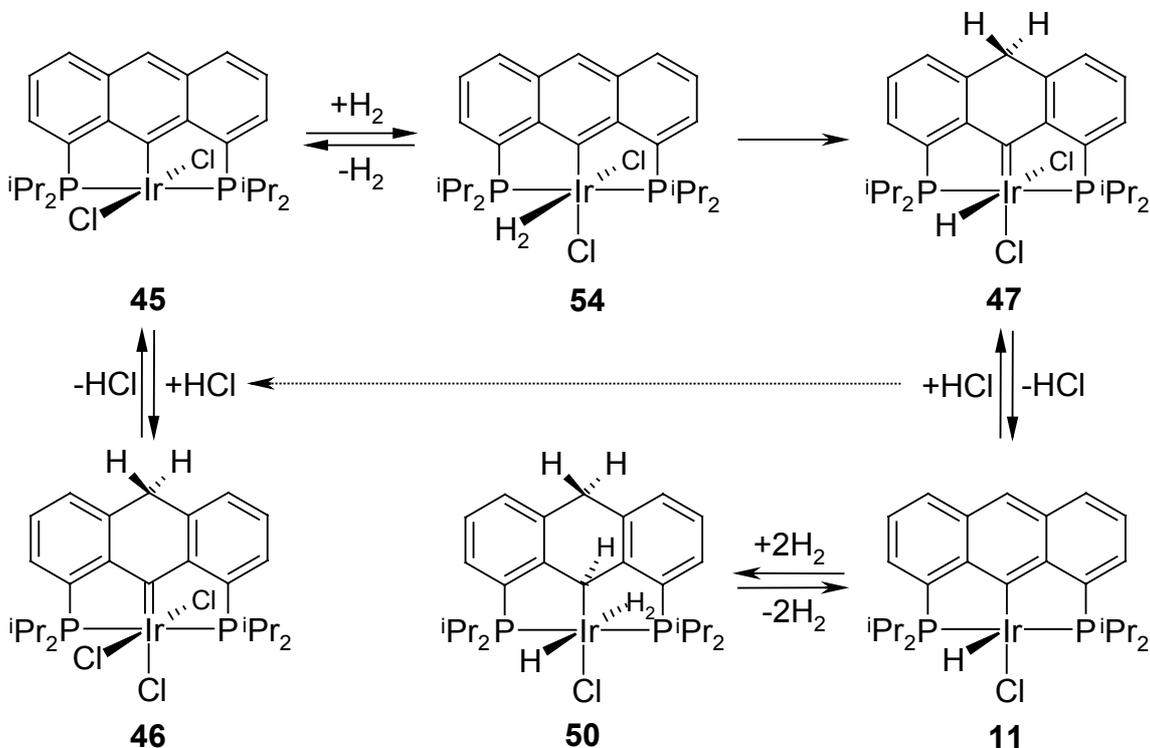


Abb. **36**: Schema zu Erläuterung der Bildung der Komplexe **11**, **46**, **47** und **50** durch Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45** mit Wasserstoff.

Bei der Umsetzung des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** mit Wasserstoff in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid bildet sich im ersten Reaktionsschritt vermutlich der 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryl-*cis*-dichloro-η<sup>2</sup>-dihydrogeniridium(III)-Komplex **54**. Die in der Formel gewählte Konfiguration des η<sup>2</sup>-gebundenen Wasserstoffs im Komplex **54** ermöglicht die Reaktion zum 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryliden-*cis*-dichlorohydroiridium(V) **47**. Durch Eliminierung von Chlorwasserstoff reagiert der Carben-Komplex **47** anschließend zum Chlorhydroiridium(III)-Komplex **11**. Der Chlorhydroiridium(III)-Komplex **11** reagiert nach der Eliminierung von Chlorwasserstoff mit Wasserstoff zum 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryl-η<sup>2</sup>-dihydrogenchlorohydroiridium(III) **51** (Abb. **34**). Das bei der Reaktion von Komplex **47** zu Komplex **11** freigesetzte Chlorwasserstoffgas kann mit überschüssigem Dichloroiridium(III)-Komplex **45** zum

1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidetrichlorohydroiridium(V) **46** reagieren (Abb. **36**, gepunkteter Pfeil). Zur Bestätigung des Reaktionsschrittes von Komplex **47** zu Komplex **11** wurde das Komplexgemisch **11/47** mit Natriumcarbonat versetzt. Der Carben-Komplex **47** setzte sich quantitativ zum Chlorohydroiridium(III)-Komplex **11** um. Dies konnte anhand der Farbänderung von schwarz zu rot und mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen bestätigt werden. Die Reaktion ist reversibel, was anhand der Umsetzung des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11** mit Chlorwasserstoff in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid überprüft wurde. Die anfangs rote Lösung färbte sich sofort schwarz. Der Carben-Komplex **47** bildete sich quantitativ. Die Bildung des Carben-Komplexes **46** aus dem Dichloroiridium(III)-Komplex **45** und Chlorwasserstoffgas (Abb. **36**) wurde unabhängig in einem Experiment durch Umsetzung des Komplexes **45** mit Chlorwasserstoff in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid bestätigt. Die anfangs orange Lösung färbte sich sofort schwarz. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten die quantitative Bildung des Carben-Komplexes **46**.

## 2/8 Untersuchungen zur Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) **12**

Die Verwendung des *iso*-Propanol/Wasser-Gemisches (15:2) erwies sich im Fall der Umsetzung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat zum Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **12** als völlig unpraktikabel!

Nachdem beide Feststoffe in diesem Lösungsmittelgemisch zur Vorkoordination 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurden, lag eine blaßgrüne klare Lösung und ein Bodensatz aus den eingesetzten Kristallen des 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracens **10** vor.

Der Ansatz zeigte auch nach 24-stündiger sowie 72-stündiger Vorkoordinationszeit keine Veränderung. Die Färbung der überstehenden Lösung war auf das gelöste Iridium(III)-chlorid-trihydrat zurückzuführen.

Nach 1 Stunde Rückfluß lag eine gelbe Lösung mit einem braunen, flockigen Niederschlag vor. Nach 24 Stunden Rückfluß war keine Veränderung eingetreten. Über die massenspektrometrische Untersuchung des Rohproduktes mittels ESI (THF), konnte das positive Fragment des Liganden  $[\text{L}]^+$  (546 g/mol) sowie die Fragmente  $[\text{IrL-H}]^+$  (737 g/mol)

und  $[\text{IrL}_2]^+$  (1285 g/mol) nachgewiesen werden. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung des braunen Rohproduktes mittels EI konnte nur das eingesetzte 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10** bestimmt werden. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse des in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid gelösten Rohproduktes deutete auf das Vorliegen von mehreren Produkten und 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10** hin. Der gewünschte Chlorhydrido-iridium(III)-Komplex **12** ließ sich nur in Spuren nachweisen.

Dieses Ergebnis wurde auf die schlechte Löslichkeit des 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracens **10** in *iso*-Propanol zurückgeführt.

Aufgrund der guten Löslichkeit des Liganden in THF wurde das Iridium(III)-chlorid-trihydrat in *iso*-Propanol gelöst und anschließend das in THF gelöste 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10** unter Rühren zu dieser Lösung getropft.

Die entstandene grüne Suspension wurde anschließend sehr langsam über mehrere Stunden bis zum Rückfluß erhitzt. Nach 8 Tagen lag eine orange Lösung vor. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des orangen Rohproduktes zeigte einen quantitativen Umsatz der Edukte zum gewünschten Chlorhydrido-iridium(III)-Komplex **12** (Abb. 37).

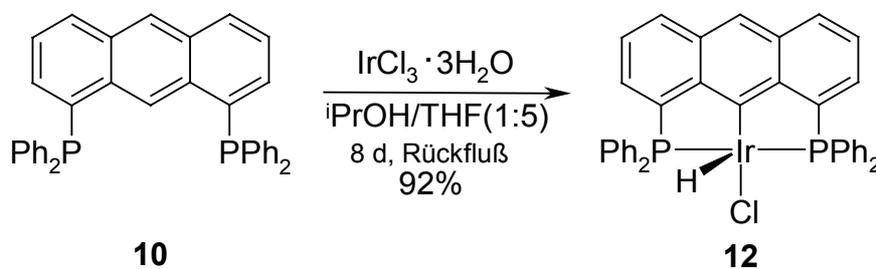


Abb. 37: Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydro-iridium(III) **12**.

Das langsame Erhitzen des Ansatzes zum Rückfluß stellte sich als notwendig heraus, da es ansonsten zur Bildung von Nebenprodukten (ca. 2-5%) kam.

Es erwies sich ebenfalls als notwendig, die Lösung des 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracens **10** zur Lösung des Iridium(III)-chlorid-trihydrats zu tropfen. Wurde diese Reihenfolge umgekehrt, so bildet sich ebenfalls eine grüne Suspension, diese lag allerdings auch nach 2 Tagen Rückfluß noch vor. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse des

Rohproduktes bestätigte Bildung des gewünschten Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **12** (ca. 92%) und der oben erwähnten Nebenprodukte (ca. 8%).

Der zum Komplex **45** analoge 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III)-Komplex konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus der nach Beendigung der Reaktion vorliegenden orangen Lösung wurden beim Abdampfen des Lösungsmittels orange Kristalle erhalten, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. **38**).

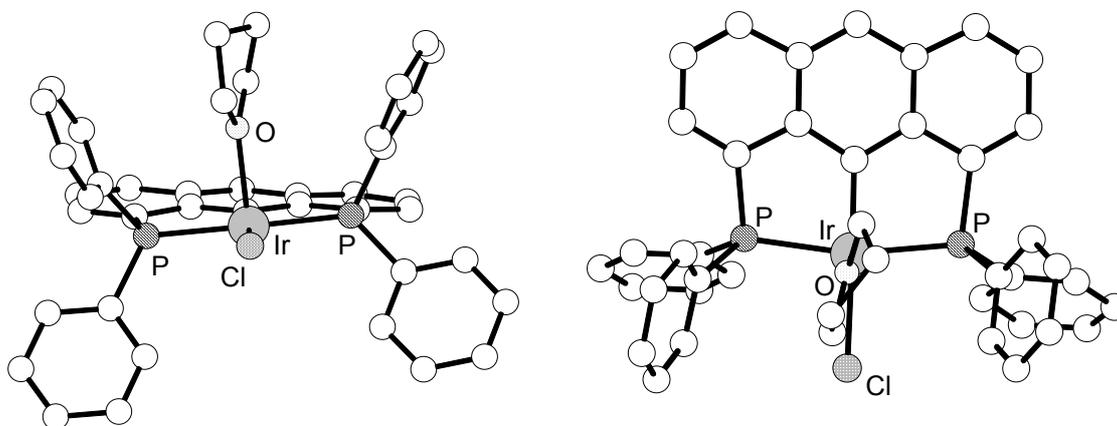


Abb. **38**: Röntgenstruktur von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) **12** mit einem koordinierten THF-Molekül.

Bei der Aufbewahrung einer NMR-Probe des Komplexes **12** in  $[D_2]$ Methylenchlorid, bei  $-20^\circ\text{C}$ , wurden orange Kristalle erhalten, welche ebenfalls zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 39).

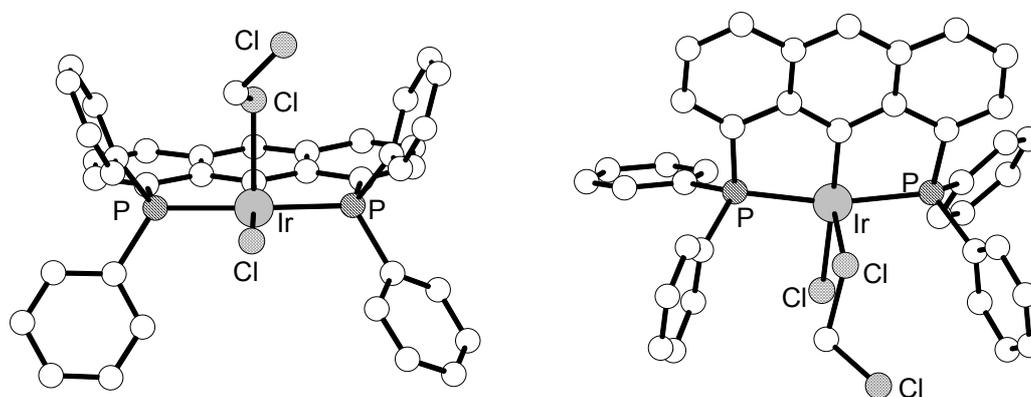


Abb. 39: Röntgenstruktur von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **12** mit einem koordinierten  $[D_2]$ Methylenchlorid.

Beide Röntgenstrukturen des Komplexes **12** zeigen die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls, THF bzw.  $[D_2]$ Methylenchlorid, in *trans*-Position zum Hydrid-Wasserstoffatom, das in den Röntgenstrukturanalysen aufgrund seiner geringen Elektronendichte selbst nicht bestimmt werden konnte. Seine Anwesenheit ergibt sich aber eindeutig aus dem in  $[D_2]$ Methylenchlorid bei  $\delta = -27.0$  ppm detektierten  $^1\text{H}$ -NMR-Signal ( $t, {}^2J_{\text{H,P}} = 14.0$  Hz).

Für die Konfiguration des Komplexes **12** sind die gleichen Effekte verantwortlich wie beim Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11**. Die Anordnung des am Iridium gebundenen Wasserstoffatoms und des Chloratoms ist identisch und läßt sich analog über den thermodynamischen *trans*-Effekt erklären. Man erkennt hier ebenfalls, daß die Phenylgruppen auf der Unterseite des Anthracen-Gerüsts (Seite des hydridischen Wasserstoffs) eine zur P-Ir-P-Bindungsachse parallele Konformation einnehmen. Auf der Oberseite nehmen die Phenylgruppen die sterisch weniger anspruchsvolle, weitgehend parallele Konformation zum Lösungsmittelmolekül THF bzw.  $[D_2]$ Methylenchlorid ein. Diese nahezu planare Konformation könnte der Grund dafür sein, daß zur Entfernung des THF-Moleküls drastische Bedingungen notwendig sind.

Im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) erhält man bei  $150^{\circ}\text{C}$  den THF-freien dunkelbraunen Komplex **12**. Das THF-Molekül wird nach *Kaska* offensichtlich durch die beiden Phenyl-Ringe „in die Zange genommen“.

Die Koordination des THF-Moleküls statt eines *iso*-Propanolmoleküls ist offenbar auf die stärker elektronendonierende Eigenschaft des Sauerstoffatoms und die geringere sterische Wechselwirkung zurückzuführen.

## 2/9 Untersuchungen zur Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55**

Die für die Synthese der Iridium-Komplexe gefundenen Reaktionsbedingungen wurden auf die Darstellung von Rhodium-Komplexen übertragen.

Zur Vorkoordination wurde 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** und Rhodium(III)-chlorid-trihydrat in absolutem *iso*-Propanol 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine orange Suspension entstand. Anschließend wurde die Suspension zum Rückfluß erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde lag bereits eine nahezu klare orange Lösung vor. Nach 3 Tagen wurde die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel abkondensiert. Die Untersuchung des in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid gelösten orangeroten Rohproduktes mittels der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte, daß der Chlorohydridorhodium(III)-Komplex **55** und der Dichlororhodium(III)-Komplex **56** zu 85% und zu 15% gebildet wurden (Abb. **40**).

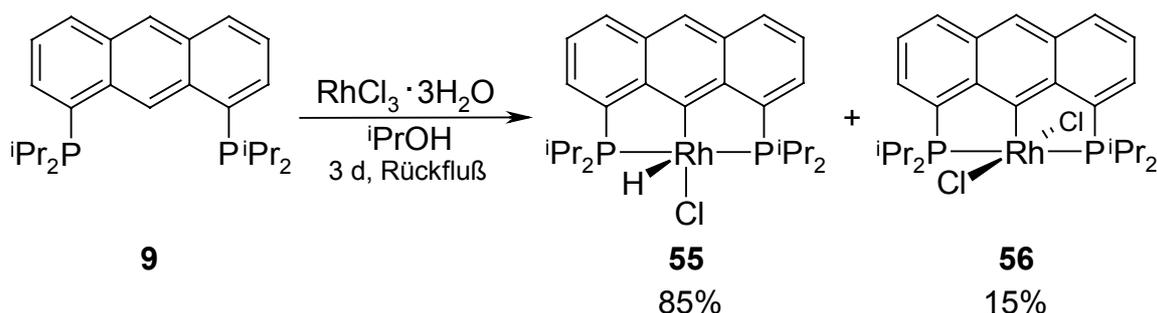


Abb. **40**: Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55** und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichlororhodium(III) **56**.

Die Umsetzung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Rhodium(III)-chlorid-trihydrat im *iso*-Propanol/Wasser-Lösungsmittelgemisch (15:2) führte ebenfalls zur Bildung der Komplexe **55** und **56** mit Anteilen von 85% und 15%.<sup>[51]</sup>

Die Bildung des Komplexgemisches **55/56** unter Verwendung von absolutem *iso*-Propanol führte zu der Annahme, daß die reduzierende Wirkung des *iso*-Propanols zur quantitativen Bildung des Chlorhydridorhodium(III)-Komplexes **55** nicht ausreichte. Die Synthese wurde deshalb unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Nach ca. 30 Minuten Rückfluß lag bereits eine nahezu klare orange Lösung vor. Nach 5 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel abkondensiert und der orange Feststoff in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid gelöst. Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes bestätigte das Vorliegen des Chlorhydridorhodium(III)-Komplexes **55** und von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracentrichlororhodium(III) **57** zu 67% und 33% (Abb. 41). Eine ausführliche Diskussion zur Vorkoordination unter Bildung des Komplexes **57** befindet sich im Kapitel 2/11. Hier werden nur die Ergebnisse dieses Experimentes wiedergegeben.

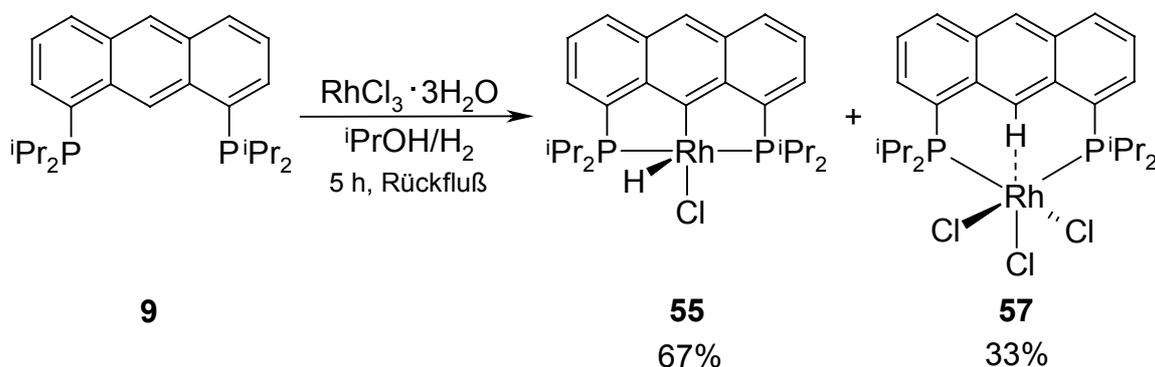


Abb. 41: Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55** und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracentrichlororhodium(III) **57** unter Wasserstoffatmosphäre (nach 5 Stunden Rückfluß).

Ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Signallagen des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** mit denen des Vorkoordinations-Komplexes **57** zeigt die erwartete Verschiebung des Signals des Anthracenprotons 9-H zu höheren Feldstärken (Tab. 1). Die Signale der Methin- und Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen waren stark verbreitert. Erwartungsgemäß sollten für eine statische, nicht-planare Konformation (siehe Kapitel 2/11) für die Methinprotonen zwei Signalsätze und für die Methylprotonen vier Signalsätze beobachtet werden. Dies konnte

hier nicht bestätigt werden. Die Signalverschiebungen sind allerdings sehr klein und somit kann nicht ausgeschlossen werden, daß die chemische Nicht-Äquivalenz, wie sie im Fall der Methin- und Methylprotonen erwartet wird, nicht detektierbar war.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des Vorkoordinations-Komplexes **57** konnte aufgrund der starken Verbreiterung nicht identifiziert werden.

Tab. 1: Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (**9**: 300 MHz, **57**: 400 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $25^\circ\text{C}$ ) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (**9**: 122 MHz, **57**: 162 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $25^\circ\text{C}$ ) von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracentricloro-iridium(III) **57**.

$^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -Atome	<b>9</b> $\delta$ [ppm]	<b>57</b> $\delta$ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]
9-H	10.37	10.01	+0.36
10-H	8.46	8.56	-0.10
4/5-H	8.04	8.16	-0.12
2/7-H	7.71	8.01	-0.30
3/6-H	7.51	7.59	-0.08
$\text{CH}(\text{}^i\text{Pr})$	2.37	2.63	-0.26
$\text{CH}_3(\text{}^i\text{Pr})$	1.20	1.30	-0.10
$\text{CH}_3(\text{}^i\text{Pr})$	1.00	1.09	-0.09
P	-6.39	kein Signal detektiert (sehr breit)	

Die Reaktion wurde wiederholt, allerdings wurde der Ansatz 20 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid gelösten orangen Rohproduktes wies auf einen 85%igen Anteil des Chlorohydridorhodium(III)-Komplexes **55** hin. Die restlichen 15% entfielen auf einen Rhodium-Komplex, für den anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zunächst die Struktur **58** angenommen wurde (Abb. 42).

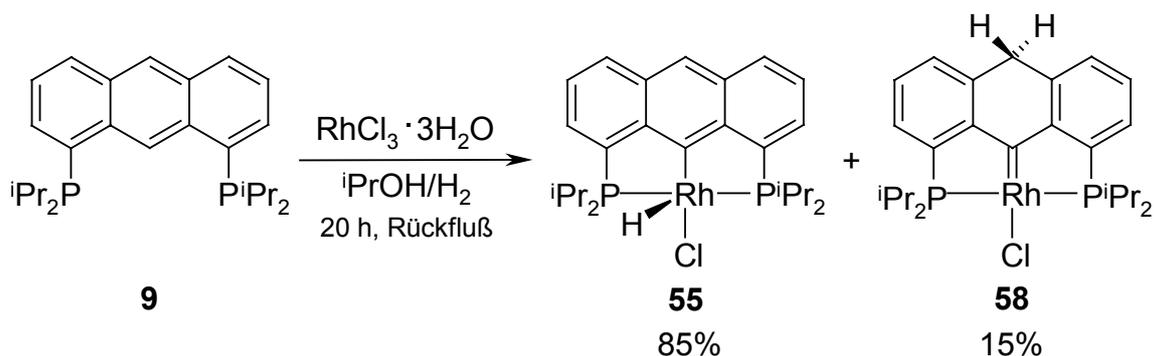


Abb. 42: Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Rhodium(III)-chlorid-trihydrat in *iso*-Propanol unter Wasserstoffatmosphäre (nach 20 Stunden Rückfluß).

Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus *iso*-Propanol wurden rote Kristalle des Chlorohydridorhodium(III)-Komplexes **55** erhalten, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 43).

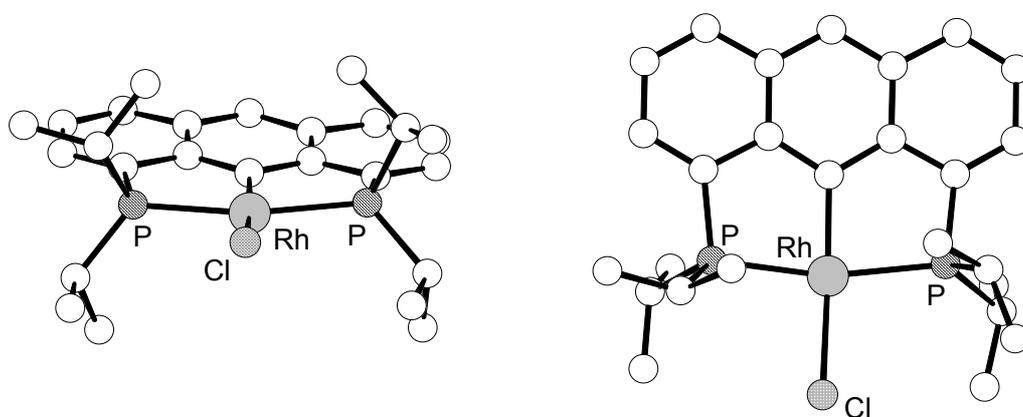


Abb. 43: Röntgenstruktur von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55**.

Die ermittelte Struktur entspricht der des Chlorohydridoiridium(III)-Komplexes **11** (siehe Kapitel 2/5), allerdings wird im Rhodium-Komplex **55** die freie Koordinationsstelle nicht von einem *iso*-Propanolmolekül besetzt. Hierfür ist vermutlich der sterische Anspruch des Lösungsmittels verantwortlich, der sich für das kleinere Rhodiumatom stärker als im Fall von Iridium auswirkt.<sup>[65]</sup>

Die Vermutung lag nahe, daß der postulierte Carben-Komplex **58** (Abb. 42) durch Reaktion des Chlorhydridorhodium(III)-Komplexes **55** mit Wasserstoff entstanden war. Im ersten Reaktionsschritt könnte es zur Bildung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorhydridorhodium(III)-Komplexes **59** gekommen sein (vgl. Kapitel 2/7, Abb. 34). Dieser hätte anschließend durch die Eliminierung von Wasserstoff den 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidenchlorrhodium(III)-Komplex **58** bilden können (Abb. 44).

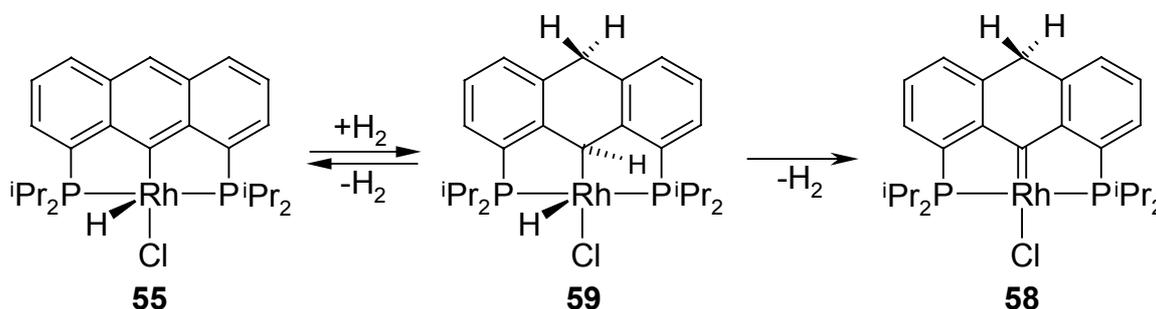


Abb. 44: Hypothese zur Bildung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidenchlorrhodium(III) **58**.

Zur genaueren NMR-spektroskopischen Analyse des postulierten Carben-Komplexes **58**, wurde der Chlorhydridorhodium(III)-Komplex **55** in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid gelöst und 24 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Die Probe bestand zu 90% aus dem vermuteten Carben-Komplex **58** und zu 10% aus dem Chlorhydridorhodium(III)-Komplex **55**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 25°C) zeigte für die zwei 10,10-Dihydroanthracenprotonen ein breites Singulettssignal bei  $\delta = 4.0$  ppm. Für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen wurde ein breites unstrukturiertes Signal bei  $\delta = 2.8$  ppm gemessen. Die Methylgruppen zeigten zwei verbreiterte Signalsätze bei  $\delta = 1.3$  ppm und  $\delta = 1.1$  ppm. Ein Hydridsignal konnte nicht detektiert werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (243 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 25°C) wurde ein breites Dublettsignal bei  $\delta = 62.5$  ppm ( $^1J_{\text{Rh,P}} = 118.0$  Hz) gemessen. Die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-Messung deuteten somit auf die Struktur des Carben-Komplexes **58** hin.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (151 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 25°C) wurde kein Carbonsignal (Bereich ca.  $\delta = 240$  ppm bis  $\delta = 250$  ppm, vgl. entsprechende Iridium-Komplexe **46** und **47**)

detektiert. Statt dessen wurde das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des C-9-Atoms bei  $\delta = 41.1$  ppm, mit einer Rh,C-Kopplung von 25.0 Hz gemessen. Im C-H-Korrelationsspektrum wurde für C-9 und 9-H kein Kreuzpeak erhalten, und in der  $^{13}\text{C}$ -DEPT 135-Messung konnte das C-9-Signal nicht detektiert werden. Im gated- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}; ^{31}\text{P}\}$ -Spektrum (151 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 25°C) wurde bei  $\delta = 41.1$  ppm ein Dublett-von-Triplett-Signal mit einer Rh,C-Kopplung von 25.0 Hz und einer C,H-Kopplung von 60.0 Hz gemessen. Dies läßt darauf schließen, daß am C-9-Atom im zeitlichen Mittel zwei Wasserstoffatome gebunden sind.

Die Ergebnisse führten zu der Annahme, daß es sich bei dem untersuchten Komplex um den 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydridorhodium(III)-Komplex **59** handelte und dieser bei Raumtemperatur eine fluktuierende Struktur aufwies (Abb. 45).

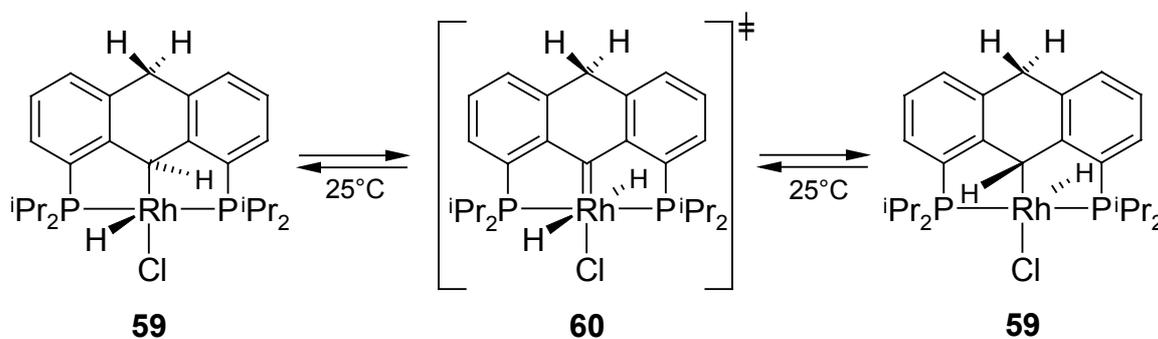


Abb. 45: Fluktuierende Struktur von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **59** bei Raumtemperatur.

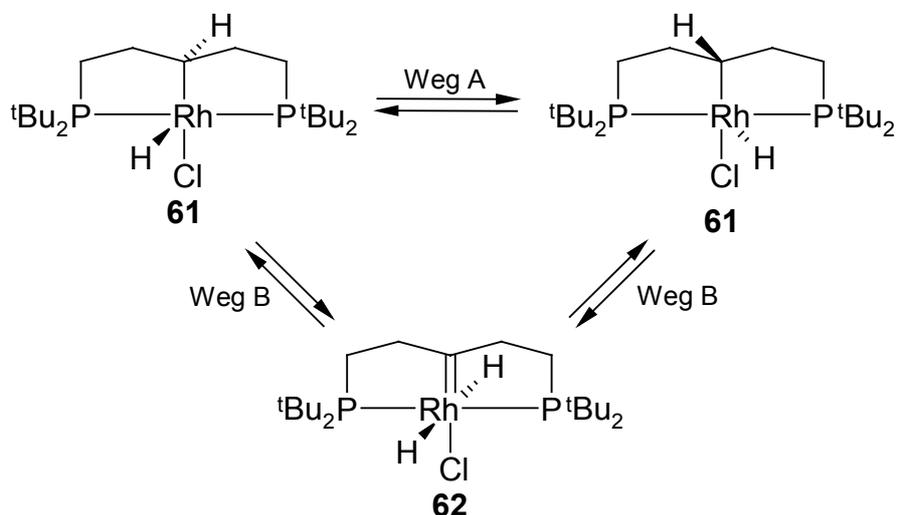
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $-30^\circ\text{C}$ ) des Komplexes **59** konnte das Signal für das Dihydroanthracenproton 9-H bei  $\delta = 5.6$  ppm (verbreitertes Singulett) und ein Hydridsignal bei  $\delta = -24.3$  ppm (verbreitertes Singulett) detektiert werden. Die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen zeigten nur einen Signalsatz bei  $\delta = 2.7$  ppm, die Methylprotonen lieferten überlagerte  $^1\text{H}$ -NMR-Signale im Bereich von  $\delta = 0.7$  ppm bis  $\delta = 1.6$  ppm, die darauf schließen ließen, daß die erwarteten vier Signalsätze vorhanden waren.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Messung wurde daraufhin bei  $-80^\circ\text{C}$  durchgeführt. Bis auf die Signale der Methylprotonen waren alle anderen Signale breiter und unstrukturierter. Die vier Signalsätze der Methylprotonen konnten allerdings bei  $\delta = 0.8$  ppm,  $\delta = 1.0$  ppm,  $\delta = 1.2$  ppm und  $\delta = 1.3$  ppm detektiert werden.

Der zum 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydridorhodium(III)-Komplex **59** entsprechende Iridium-Komplex **53** (siehe Kapitel 2/7) wies bei Raumtemperatur keine entsprechende fluktuierende Struktur auf. Die Aktivierungsenergie für die Fluktuation ist im Komplex **53** offensichtlich größer als im Komplex **59**.

Die beobachtet Fluktuation wurde bereits an 1,5-Bis(di-*tert*-butylphosphino)pentan-Komplexen der 8. Nebengruppe festgestellt. *Shaw* entdeckte eine analoge fluktuierende Struktur für den 1,5-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-3-pentylchlorohydridorhodium(III)-Komplex **61** (Abb. 46).<sup>[74]</sup>

Er postulierte für die Fluktuation sowohl einen konzertierten Mechanismus (Weg A) als auch einen Mechanismus, bei welchem ein Carbenintermediat (Weg B) involviert ist.



Weg A: konzertierter Mechanismus

Weg B: Mechanismus über das Carbenintermediat

Abb. 46: Postulierte Mechanismen nach *Shaw* für die fluktuierende Struktur des 1,5-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-3-pentylchlorohydridorhodium(III) **61**.<sup>[74]</sup>

Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung des Komplexes **61** ( $[\text{D}]\text{Chloroform}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) konnte kein Hydridsignal gemessen werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurde ein Dublettsignal bei  $\delta = 84.8$  ppm gemessen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde für das carbenoide Kohlenstoffatom ein Signal bei  $\delta = 49.8$  ppm mit einer Rh,C-Kopplung von 24.0 Hz detektiert. Durch die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums bei  $-87^\circ\text{C}$ , konnte das Hydridsignal bei  $\delta = -30.1$  ppm gemessen werden.

Aufgrund der NMR-spektroskopischen Befunde werden analoge fluktuierende Strukturen für den 1,5-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-3-pentyl- $\eta^2$ -dihydrogenrhodium(I)-Komplex **63** von *Milstein*<sup>[67]</sup> sowie für den 1,5-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-3-pentyl-dihydroiridium(III)-Komplex **64** von *Mayer* und *Kaska*<sup>[75]</sup> vorgeschlagen (Abb. 47).

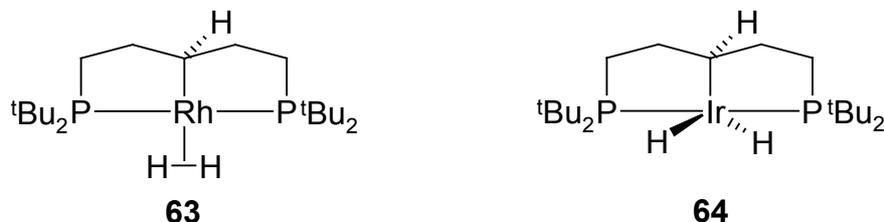


Abb. 47: 1,5-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-3-pentyl- $\eta^2$ -dihydrogenrhodium(I) **63**<sup>[67]</sup> und 1,5-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-3-pentyl-dihydroiridium(III) **64**<sup>[75]</sup> mit fluktuierenden Strukturen.

Zur abschließenden Überprüfung der Wirkungsweise des Wasserstoffs auf die Bildung des Chlorohydridorhodium(III)-Komplexes **55** wurde die Reaktion des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** mit Rhodium(III)-chlorid-trihydrat in THF (nicht absolutiert) unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Unter Verwendung dieses Lösungsmittels war unter Argonatmosphäre die Bildung des Dichlororhodium(III)-Komplexes **56** zu erwarten (vgl. Kapitel 2/6 und 2/10). Nach 4 Stunden Rückfluß lag eine orange Lösung vor. Die Analyse des in  $[D_2]$ Methylenchlorid gelösten Rohproduktes mittels  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie ergab eine 98%ige Umsetzung zum Chlorohydridorhodium(III)-Komplex **55**. Die restlichen 2% entfielen auf den Dichlororhodium(III)-Komplex **56**.

## 2/10 Untersuchungen zur Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichlororhodium(III) **56**

In Anlehnung an die Synthese des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** wurde das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Rhodium(III)-chlorid-trihydrat im *iso*-Propanol/THF-Gemisch (2:5) umgesetzt. Die Edukte wurden als Feststoffgemisch vorgelegt und anschließend *iso*-Propanol zugegeben. Anschließend wurde das THF zugefügt und die Lösung zur Vorkoordination 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die

entstandene orange Suspension wurde 18 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach 2 Stunden lag bereits eine gelbe Lösung vor.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse des in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid gelösten Rohproduktes zeigte, daß der Dichlororhodium(III)-Komplex **56** und der Chlorohydridorhodium(III)-Komplex **55** zu Anteilen von 80% und 20% entstanden waren. Unter Verwendung eines *iso*-Propanol/THF-Lösungsmittelgemisches im Verhältnis 1 zu 10, konnte der Anteil des Dichlororhodium(III)-Komplexes **56** auf 90% im Produktgemisch erhöht werden (Abb. 48).

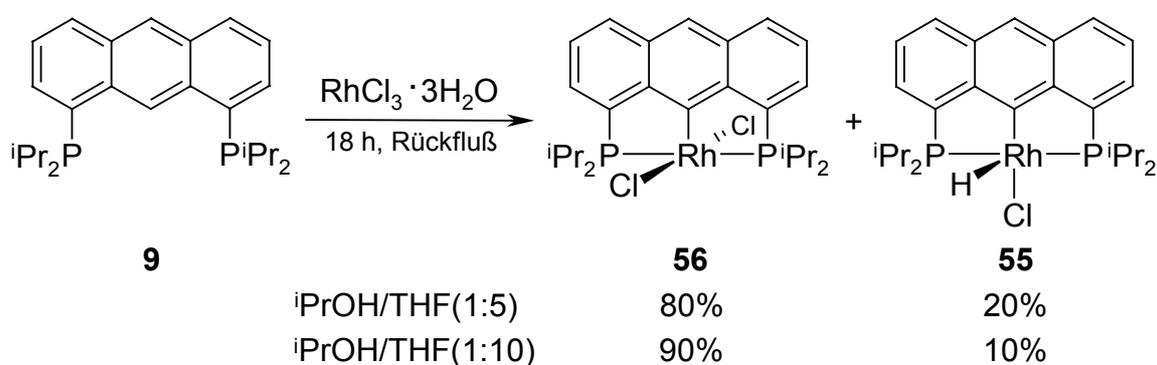


Abb. 48: Optimierungsversuche zur Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichlororhodium(III) **56**.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Rhodium(III)-chlorid-trihydrats konnte in absolutem THF keine nennenswerte Umsetzung erhalten werden. Nach 2 Tagen Erhitzen unter Rückfluß wurden neben dem Liganden nur Spuren des Dichlororhodium(III)-Komplexes **56** nachgewiesen. Aus diesem Grund wurde Wasser als Cosolvens eingesetzt (Abb. 49).

Zu dem vorgelegten Feststoffgemisch aus 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und Rhodium(III)-chlorid-trihydrat wurde Wasser gegeben. Das Rhodium-Salz löste sich unter Rosafärbung. Nach der Zugabe des Lösungsmittels THF entstand eine blaßgelbe Lösung, welche sofort zum Rückfluß erhitzt wurde. Die Lösung war bereits nach 1 Stunde deutlich gelb gefärbt. Während der 48-stündigen Reaktionszeit trat keine weitere farbliche Veränderung auf. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und das orange Rohprodukt in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid gelöst und mittels der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Der Dichlororhodium(III)-Komplex **56** entstand quantitativ.

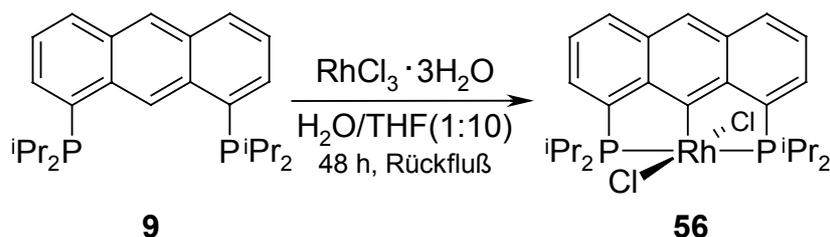


Abb. 49: Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichlororhodium(III) **56**.

## 2/11 Diskussion zur Bildungsweise der Chlorohydridometall-Komplexe **11**, **12**, **14**, **55**, Dichlorometall-Komplexe **45**, **56** und Carben-Komplexe **46**, **47**

In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen führte die Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Iridium(III)- bzw. Rhodium(III)-chlorid-trihydrat zu Chlorohydridometall(III)- oder zu Dichlorometall(III)-Komplexen. Hierbei wurden auch weitere Komplexe wie die Carben-Komplexe **46** und **47** beobachtet. Die mehrstufige Bildungsweise der Komplexe wird im folgenden mechanistisch diskutiert.

### Die Vorkoordination

Im ersten Reaktionsschritt, der Vorkoordination, findet eine Ligandensubstitution am solvatisierten Metall(III)-chlorid statt (Abb. **50**).

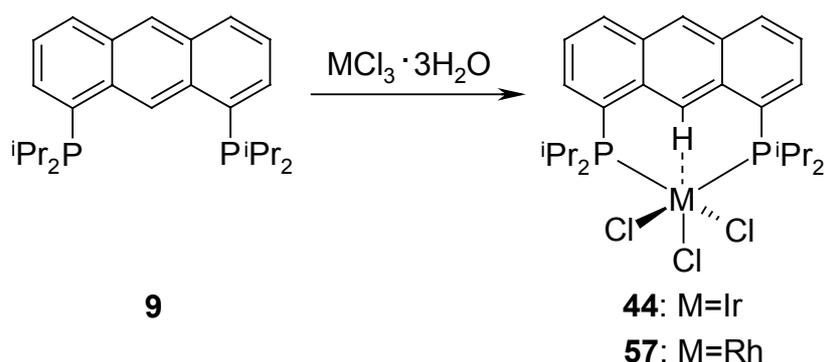
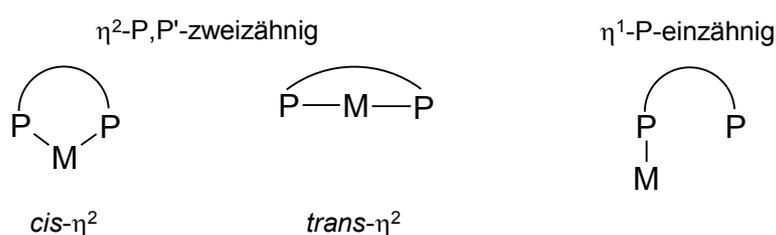


Abb. **50**: Die Vorkoordination: Bildung der 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrichlorometall(III)-Komplexe **44** und **57**.

Hierbei kommt es zur Substitution eines Solvensmoleküls durch einen Phosphor-Donor der 1,8-Bis(diorganylphosphino)anthracene **9**, **10** bzw. **13**. Der konzertierte Chelatringeschluß wird im allg. als unwahrscheinlich angesehen.<sup>[61]</sup> Der entstandene  $\eta^1$ -P-Vorkoordinations-Komplex kann mit verschiedenen Koordinationsverbindungen<sup>[76]</sup> im Gleichgewicht stehen (Abb. 51).

### Einkernige Komplexe



### Zweikernige, oligomere oder polymere Komplexe

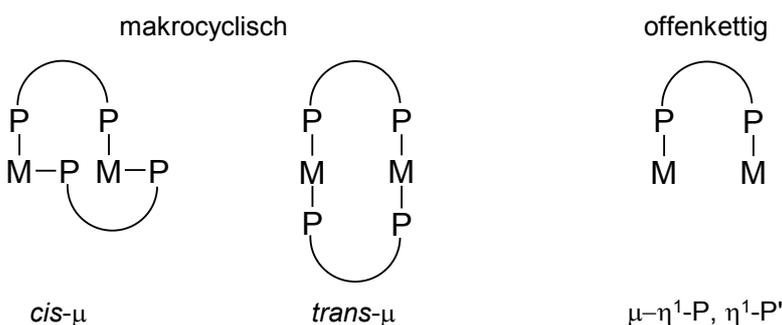


Abb. 51: Koordinationsmöglichkeiten von Diphosphinen.<sup>[76]</sup>

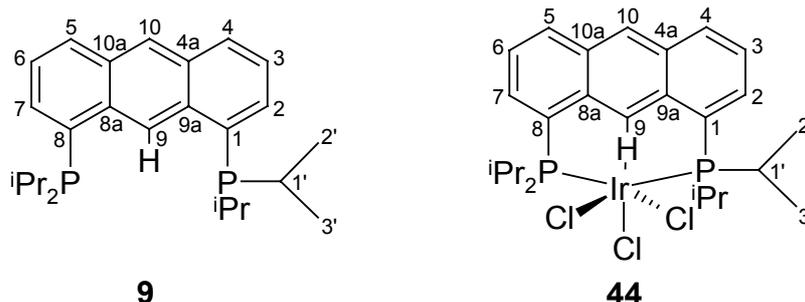
Das Eintreten der Vorkoordination war an der Bildung der flockigen Suspensionen erkennbar. Durch massenspektrometrische Untersuchungen dieser Suspensionen mittels EI und ESI, konnte das Auftreten eines Vorkoordinations-Komplexes erwartungsgemäß nicht bestätigt werden. Bei diesen Analysen wurden lediglich die eingesetzten 1,8-Bis(diorganylphosphino)anthracene **9** und **10** nachgewiesen. Zur Analyse des Vorkoordinations-Komplexes **44** bei der Synthese des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11** wurde eine Probe der blaßgrünen Suspension entnommen und das Lösungsmittel abkondensiert. Der erhaltene blaßorange Feststoff wurde in  $[D_2]$ Methylenchlorid gelöst und mittels der  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie analysiert. Die Spektren zeigten neben dem eingesetzten 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** Signale einer in Spuren entstandenen Spezies mit der zur  $\eta^2$ -P,P'-zweizähningen Koordination passenden Symmetrie. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum

wurde nur ein Signal für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen bei  $\delta = 2.78$  ppm detektiert. Das analoge  $^1\text{H}$ -Signal des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** lag bei  $\delta = 2.37$  ppm. Die Methylgruppen gaben zwei Signalsätze. Dies ist auf die Diastereotopie der *iso*-Propylgruppen zurückzuführen. Das Signal des Anthracenprotons 9-H konnte  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bei  $\delta = 9.77$  ppm detektiert werden. Das Signal des Anthracenprotons 9-H im freien 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** lag in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid bei  $\delta = 10.37$  ppm. Das Signal des 9-H-Protons des Vorkoordinations-Komplexes **44** wies somit eine Verschiebung zu höheren Feldstärken von  $\Delta\delta = 0.60$  ppm auf. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurde für diese Spezies ein Signal bei  $\delta = 7.19$  ppm detektiert. Beim Erhitzen zum Rückfluß stieg die Konzentration des Vorkoordinations-Komplexes **44** an. Durch zahlreiche NMR-Untersuchungen von Zwischenproben während der Synthesen des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11** und des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** konnte bestätigt werden, daß die beobachtete Spezies ein Vorprodukt dieser beiden Iridium(III)-Komplexe ist. Versuche, den Vorkoordinations-Komplex **44** in reiner Form in *iso*-Propanol darzustellen, gelangen nicht. Hierzu wurde die blaßgrüne Suspension, welche während der Vorkoordination entstand, 7 Tage auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dieser Reaktionszeit lag eine orangebeige Suspension vor. Der isolierte orangebeige Feststoff wurde in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid aufgenommen und  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Analyse zeigte, neben Spuren von Nebenprodukten, die Signale der gesuchten Spezies **44** und des Carben-Komplexes **47** im Verhältnis 2 zu 1. Die schlechte Qualität der Spektren, welche auf die geringe Löslichkeit der Proben zurückgeführt wurden, machte eine genaue Auswertung nicht möglich. Versuche, den gesuchten Vorkoordinations-Komplex **44** bei geringerer Temperatur darzustellen, gelangen nicht. Die NMR-Spektren wiesen nur auf Spuren des Vorkoordinations-Komplexes **44** hin und waren von sehr schlechter Qualität.

Da die Isolierung aufgrund der Folgereaktionen zum Carben-Komplex **47** nicht möglich war, wurde ein Lösungsmittel gewählt, welches nicht reduzierend wirkt und zur Lösung der Edukte geeignet erschien. Hierzu wurde eine Suspension des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** und des Iridium(III)-chlorid-trihydrats in  $[\text{D}_3]$ Acetonitril (nicht absolutiert) in ein Schlenk-NMR-Rohr überführt und das NMR-Rohr abgeschmolzen. Die Löslichkeit des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** war gering. Das Iridium(III)-chlorid-trihydrat löste sich vollständig. Die Lösung war blaßgelb gefärbt. Die  $^1\text{H}$ - und

$^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Analysen zeigten nach einer Vorkoordinationszeit von 18 Stunden bei Raumtemperatur die Signale des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9**. Dies wurde durch die Aufnahme eines Vergleichspektrums von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** in  $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$  bestätigt. Das NMR-Rohr wurde anschließend 5 Tage auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Lösung färbte sich während dieser Zeit tiefgelb. Die erneute  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte eine deutliche Verschiebung der Signale (Tab. 2).

Tab. 2: Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz,  $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (122 MHz,  $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracentrichloroiridium(III) **44**.



$^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -Atome	<b>9</b> $\delta$ [ppm]	<b>44</b> $\delta$ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]
9-H	10.47	9.83	<u>+0.64</u>
10-H	8.54	8.78	-0.24
4/5-H	8.09	8.35	-0.26
2/7-H	7.74	8.09	-0.35
3/6-H	7.55	7.71	-0.26
1'-H	2.37	2.81	<u>-0.44</u>
2'/3'-H	1.18	1.34	-0.16
2'/3'-H	0.97	1.13	-0.16
P	-6.39	kein Signal detektiert (sehr breit)	

Die Probe wurde weitere 8 Tage auf 70°C erhitzt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Die Signallagen waren unverändert. Offensichtlich blockiert das koordinativ gebundenen Acetonitril das Iridiumzentrum, so daß die Cyclometallierung nicht stattfindet.

Bei dem Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz,  $[\text{D}_3]$ Acetonitril, 25°C) des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** und des Vorkoordinations-Komplexes **44** ist die große Verschiebung zu höheren Feldstärken von  $\Delta\delta = 0.64$  ppm für das Anthracenproton 9-H sowie die Verschiebung zu tieferen Feldstärken von  $\Delta\delta = 0.44$  ppm für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen besonders auffällig. Die Verschiebung zu höheren Feldstärken des 9-H-Protons deutet auf eine elektronische Abschirmung hin und ist typisch für agostisch gebundene Wasserstoffatome.<sup>[77, 78]</sup> Dies deckt sich mit der Annahme, daß sich bei der Bildung der Vorkoordinationspezies die chemische Umgebung dieser Protonen am gravierendsten ändert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der agostischen Rückbindung Elektronendichte von einem besetzten d-Orbital des Metalls in das  $\sigma^*$ -Molekülorbital der C-H-Bindung übertragen wird. Die Tieffeldverschiebung der Methinprotonen ist auf die verringerte Elektronendichte an den Phosphoratomen zurückzuführen. Diese wirkt sich auf die C-H-Bindung der Methinprotonen aus. Es kommt zur Entschirmung der Methinprotonen und somit zu einer Verschiebung zu tieferen Feldstärken des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal konnte nicht detektiert werden. Die Aufnahmen von  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Tiefemperatur-NMR-Spektren (-30°C) erbrachten keine weiteren Hinweise. Die Spektren wiesen eine sehr schlechte Qualität auf, so daß eine Auswertung nicht möglich war. Das wurde auf die schlechte Löslichkeit der Verbindung bei der niedrigen Temperatur zurückgeführt. Da bei 70°C keine Cyclometallierung stattfand, wurde die Probe im geschlossenen NMR-Rohr 10 Tage auf 130°C erhitzt. Eine Verfärbung der Lösung wurde nicht beobachtet. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Probe zeigte neben der Hauptkomponente **44** zahlreiche Produkte in geringer Konzentration, welche nicht weiter identifiziert wurden.

Als weiterer Hinweis für die Entstehung der Vorkoordinationsverbindung **44** kann die tiefgelb gefärbte Lösung gewertet werden. Die Lösung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** in  $[\text{D}_3]$ Acetonitril ist bei Raumtemperatur nur blaßgelb gefärbt. Diese Färbung vertiefte sich aufgrund der steigenden Löslichkeit beim Erhitzen. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur setzte unmittelbar der rückläufige Prozeß ein. Die tiefgelb gefärbte Lösung des

Vorkoordinations-Komplexes **44** zeigte dieses Verhalten nicht. Die tiefgelbe Lösung blieb sogar bei der Aufbewahrung der Probe bei 5°C erhalten. Hierfür ist offenbar die höhere Löslichkeit des Vorkoordinations-Komplexes **44** verantwortlich.

Bei der Synthese des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlororhydridorhodium(III)-Komplexes **55** wurden ebenfalls Hinweise auf den entsprechenden 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracentrichlororhodium(III)-Komplex **57** erhalten (siehe Kapitel 2/9). Das Anthracenproton 9-H wurde bei  $\delta = 10.01$  ppm ( $[D_2]$ Methylenchlorid) detektiert. Die Hochfeldverschiebung betrug im Vergleich zum unkoordinierten Liganden  $\Delta\delta = 0.36$  ppm.

### Die agostische Wechselwirkung

Die Insertion des Metalls in die  $C_{Aryl}$ -H-Bindung verläuft über mehrere Stufen. Anfangs kommt es zu der agostische Wechselwirkung zwischen der C-H-Bindung und dem Metallzentrum.<sup>[77]</sup> Der Begriff „agostische Wechselwirkung“ wird im allg. dann benutzt, wenn ein Wasserstoffatom gleichzeitig kovalent an einem Kohlenstoffatom und einem Übergangsmetallatom gebunden ist. Das betrachtete Wasserstoff- und Kohlenstoffatom müssen zudem einem Liganden zugehörig sein, welcher am Metallzentrum koordiniert ist.<sup>[77, 79]</sup> Es handelt sich folglich um einen intramolekularen  $\sigma$ -Komplex (Abb. 52).

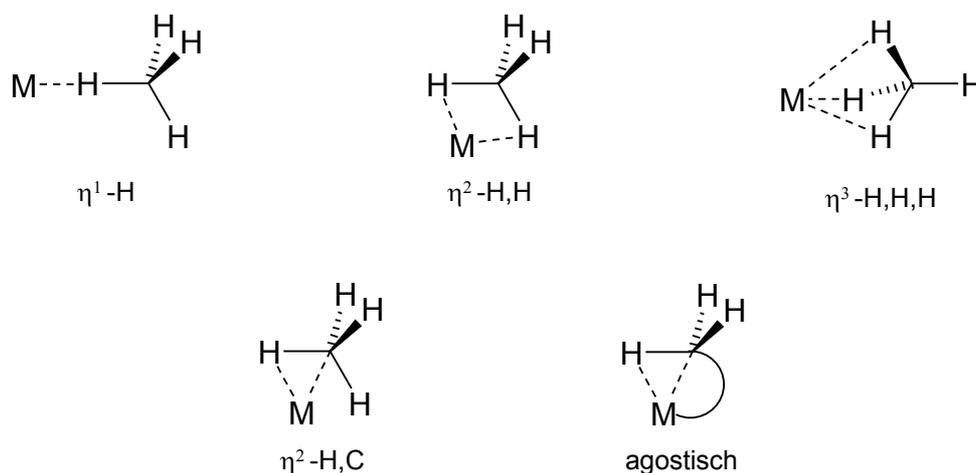


Abb. 52: Bindungsmodi von  $\sigma$ -Komplexen.<sup>[79, 80]</sup>

Die Bildung von Hydridoorganylmetall-Komplexen über die Vorstufe der  $\sigma$ -Komplexe ist heute eine allg. anerkannte Annahme<sup>[4]</sup> und an einige Voraussetzungen gebunden. Die

oxidative Addition über die  $\eta^2$ -C-H-Bindungscoordination findet statt, wenn das Metall ein unbesetztes, energetisch tiefliegendes Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie und ein besetztes Orbital mit  $\pi$ -Symmetrie besitzt (Abb. 53 und 60).<sup>[81]</sup> Im ersten Reaktionsschritt kommt es zur Überlappung eines unbesetzten Metallorbitals (s, p oder d-Orbital) mit dem besetzten  $\sigma$ -Molekülorbital der C-H-Bindung. Dies führt zu einer bindenden Wechselwirkung zwischen dem Kohlenwasserstoff und dem Metall (Abb. 53).

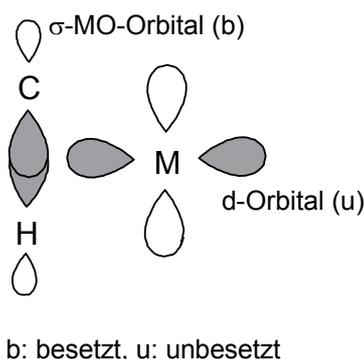


Abb. 53: Bindende Überlappung zwischen dem  $\sigma$ -C-H-Molekülorbital und dem Metallorbital.

In den Vorkoordinations-Komplexen 44 und 57 ist diese Wechselwirkung, aufgrund der starren Geometrie und der damit verbundenen räumlichen Nähe, ohne große konformationelle Änderungen des Liganden gegeben. In flexiblen Systemen ist dies nicht der Fall.<sup>[77]</sup>

*van Koten* ermittelte die Röntgenstrukturstruktur des 2,6-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzen-2,6-is(diphenylphosphinomethyl)phenylruthenium(II)-Kations 65 (Abb. 54).<sup>[82, 83]</sup> An diesem Beispiel erkennt man, daß eine agostische Wechselwirkung bei den PCP-Pincer-Liganden möglich ist.

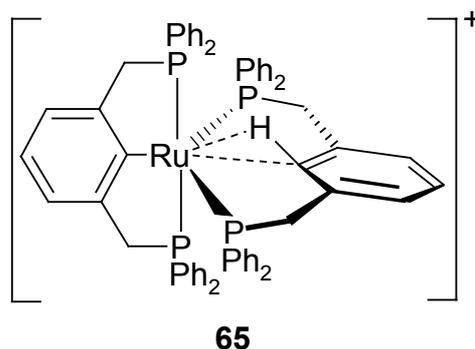


Abb. 54: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des 2,6-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzen-2,6-bis(diphenylphosphinomethyl)phenylruthenium(II)-Kations **65**.<sup>[82, 83]</sup>

Der 2,6-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzen-Ligand kann aufgrund der konformativen Flexibilität der Methylengruppen eine Koordinationsgeometrie einnehmen, welche eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Ruthenium(II) und der aromatischen C-H-Bindung ermöglicht. Das Wasserstoffatom wird dabei um 30° aus der Ebene des Benzen-Ringes gedrängt. Die Detektion des *ipso*-H-Atoms mittels der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gelang aufgrund der zahlreichen Signale der Arylprotonen im Bereich von  $\delta = 5.9$  ppm bis  $\delta = 7.8$  ppm ([D<sub>2</sub>]Methylenchlorid) nicht. Die Methylengruppen zeigten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein breites Signal im Bereich von  $\delta = 3.1$  ppm bis  $\delta = 3.7$  ppm. Die erwartete chemische Nicht-Äquivalenz der Methylprotonen des 2,6-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzen-Liganden konnte somit NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen-trichlorometall(III)-Komplexe **44** und **57** war dies ebenfalls nicht möglich. Das Resonanzsignal der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen erstreckte sich in beiden Fällen über einen Bereich von ca.  $\delta = 0.7$  ppm und zeigte keine Feinstruktur. Die Methylgruppen ließen ebenfalls keine chemische Nicht-Äquivalenz erkennen.

*Milstein* ermittelte für das 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)benzencarbonylrhodium(I)-Kation **66** eine Röntgenstruktur (Abb. 55)<sup>[78]</sup>, die der Struktur des Komplexes **65** sehr ähnlich ist.

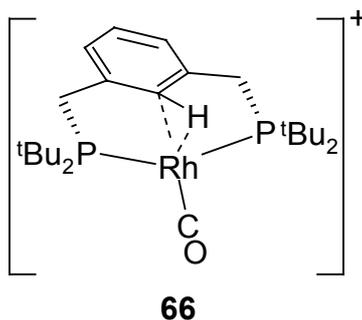


Abb. 55: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)benzencarbonylrhodium(I)-Kations **66**.<sup>[78]</sup>

Das *ipso*-H-Atom wird in diesem Komplex um  $17^\circ$  aus der Ebene des Benzen-Ringes gedrängt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal des agostisch gebundenen Wasserstoffatoms wurde bei  $\delta = 4.1$  ppm ([D]Chloroform) detektiert. Beim 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)benzen wurde das entsprechende Signal bei  $\delta = 7.3$  ppm gemessen. In dem kationischen Komplex **66** liegt somit eine starke Verschiebung zu höheren Feldstärken des agostisch gebundenen Wasserstoffatoms vor. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die Methylenprotonen des freien freien Liganden lagen bei  $\delta = 2.8$  ppm. Im 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)benzencarbonylrhodium(I)-Kation **66** wurde erwartungsgemäß ein AB-System für die Methylenprotonen bei  $\delta = 3.6$  ppm detektiert. Eine analoge Verschiebung zu tieferen Feldstärken der  $^1\text{H}$ -Signale wurde für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen der Vorkoordinations-Komplexe **44** und **57** im Vergleich zum 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** beobachtet. Allerdings waren die Signalverschiebungen vergleichsweise klein, was vermutlich auch der Grund dafür war, daß die chemische Nicht-Äquivalenz nicht detektiert werden konnte.

Aufgrund der starren Geometrie des in dieser Arbeit verwendeten 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** erfolgt die agostische Wechselwirkung vermutlich über eine Drehung der  $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-P}$ -Bindungen unter gleichzeitiger Verdrängung des Anthracenprotons 9-H aus der Anthracen-Ebene (Abb. **56**). Die lineare  $\eta^1\text{-H}$ -Koordination erscheint aufgrund der von *van Koten* und *Milstein* ermittelten Strukturen unwahrscheinlich. Eine solche Anordnung würde vermutlich eine Überschneidung der *van der Waals*-Radien des Wasserstoff- und des Iridiumatoms zur Folge haben.

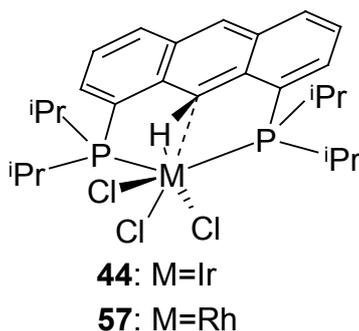


Abb. 56: Hypothetische Struktur der 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracentrichlorometall(III)-Komplexe **44** und **57**.

Die angenommene Geometrie erscheint sinnvoll, da sie die notwendige  $\eta^2$ -Koordination der  $C_{\text{Aryl}}\text{-H}$ -Bindung mit dem Metallzentrum ermöglicht. Allerdings scheint die Ausprägung wesentlich kleiner zu sein als im Fall der PCHP-Pincer-Liganden, da die beobachteten  $^1\text{H-NMR}$ -Signalverschiebungen relativ gering sind und die chemische Nicht-Äquivalenz der Methin- und Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen nicht detektiert werden konnte.

### Die Cyclometallierung

Auf der Basis der diskutierten agostischen Wechselwirkung in den Vorkoordinations-Komplexen **44** und **57** ist die Cyclometallierung (intramolekulare oxidative Addition)<sup>[84-86]</sup> zum 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrichlorohydridometall(V)-Komplex **67** (M = Rh, Ir) vorstellbar (Abb. 57). Das Metallzentrum ist in diesem Fall heptakoordiniert. Bei diesem Komplex handelt es sich offensichtlich um ein thermodynamisch instabiles Zwischenprodukt welches im Fall von Iridium vermutlich kinetisch kontrolliert zum Komplex **46** reagiert. Mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analysen konnte bestätigt werden, daß der Carben-Komplex **46** vor dem Dichloroiridium(III)-Komplex **45** gebildet wurde. Bei Raumtemperatur und unter Rückfluß bildete sich aus Komplex **46** unter reduktiver Eliminierung von Chlorwasserstoff langsam der Dichloroiridium(III)-Komplex **45** (siehe Kapitel 2/7). Das postulierte Zwischenprodukt **67** (M = Ir) konnte weder mittels massenspektrometrischer (EI und ESI) noch mittels NMR-spektroskopischer Messungen nachgewiesen werden.

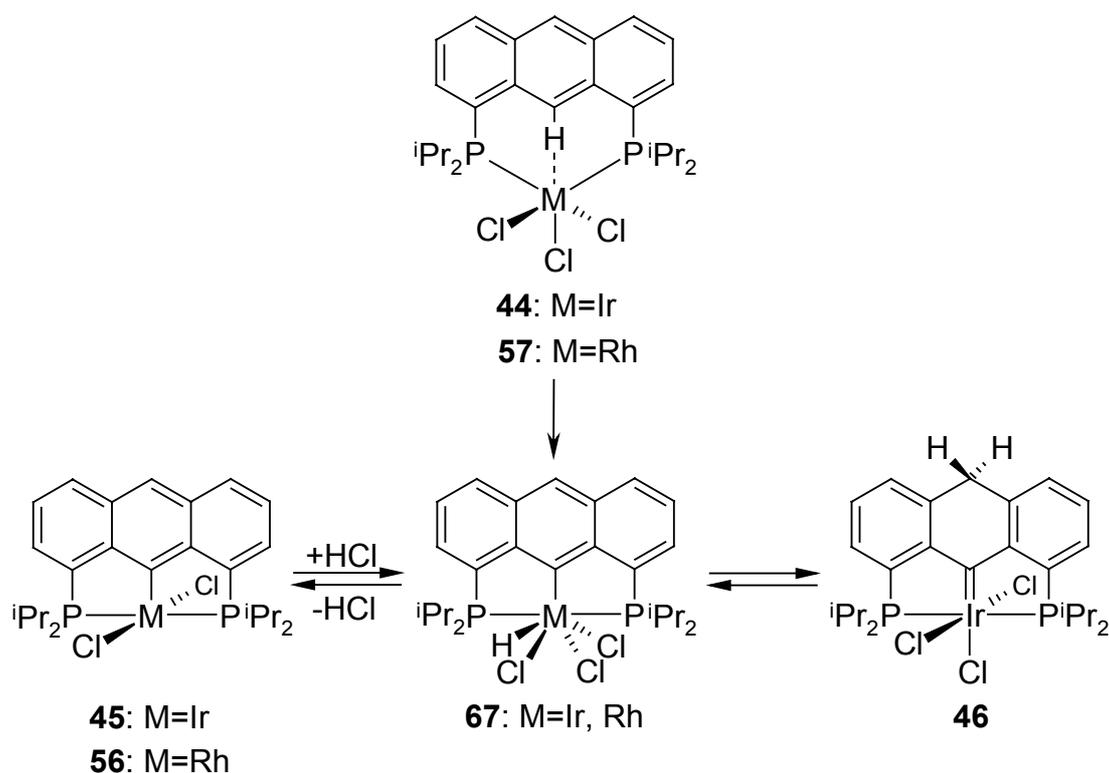


Abb. 57: Hypothese zur Bildung der 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichlorometall(III)-Komplexe **45**, **56** und von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidentrichloroiridium(V) **46**.

Bei Anwesenheit von *iso*-Propanol bildet sich aus den Vorkoordinations-Komplexen **44** und **57** vermutlich über eine Dreizentren-Zweielektronen(H-O-M)-Bindung<sup>[87]</sup> der  $\eta^2$ -*iso*-Propanolmetall(III)-Komplex **68** (Abb. 58). Das koordinierte *iso*-Propanol kann anschließend über eine oxidative Addition zum *iso*-Propoxymetall(V)-Komplex **69** reagieren, welcher durch reduktive Eliminierung von Chlorwasserstoff in den *iso*-Propoxymetall(III)-Komplex **71** übergeht.<sup>[88, 89]</sup> Über den  $\beta$ -H-Transfer reagiert der Komplex **71** zum  $\eta^2$ -Aceton-Komplex **74**. Die Dissoziation des koordinierten Acetons ermöglicht die Bildung einer freien Koordinationsstelle, so daß die Cyclometallierung zum Dichlorodihydrometall(V)-Komplex **73** stattfinden kann. Einen indirekten Beweis für die Bildung eines solchen Komplexes lieferte die Umsetzung des Dichlorokomplexes **45** mit Wasserstoff unter Bildung des Komplexes **47** (siehe Kapitel 2/7, Abb. 35 und 36).

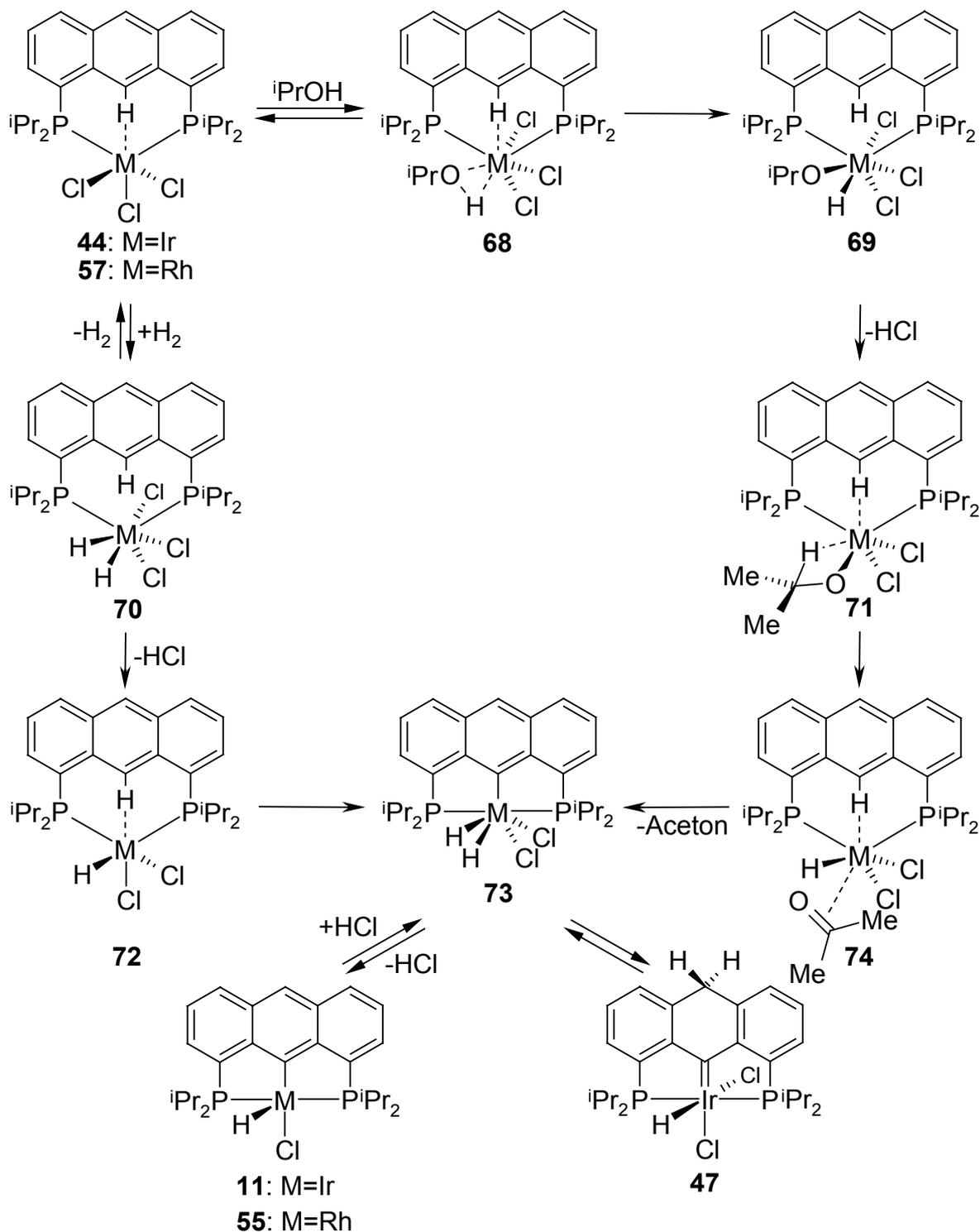


Abb. 58: Hypothese zur Cyclometallierung über die Iridium(V)- und Rhodium(V)-Zwischenstufen **69**, **70**, **73** unter Bildung der Komplexe **11**, **47**, **55**.

Beim Komplex **73** handelte es sich offensichtlich ebenfalls um ein thermodynamisch instabiles Zwischenprodukt, welches im Fall von Iridium vermutlich kinetisch kontrolliert zum Komplex **47** reagiert. Mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analysen konnte bestätigt werden, daß der Komplex **47** vor dem Chlorohydroiridium(III)-Komplex **11** gebildet wurde. Aus dem Carben-Komplex **47** wird langsam Chlorwasserstoff unter Bildung des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11** eliminiert. Einen indirekten Beweis für die Bildung des Intermediats **68** lieferte der Zusatz von THF zum eingesetzten *iso*-Propanol. Durch die Koordination des THF kommt es neben dem Chlorohydroiridium(III)-Komplex **11** über die in Abb. **57** gezeigte Reaktion zur überwiegenden Bildung des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** (siehe Kapitel **2/6**). Auch bei der Darstellung des Dichlororhodium(III)-Komplexes **56** konnte dieser Einfluß des THF bestätigt werden (siehe Kapitel **2/9**).

Wird die Reaktion unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt, so kommt es vermutlich im ersten Reaktionsschritt zur oxidativen Addition des Wasserstoffs an das Metallzentrum des Vorkoordinations-Komplexes **44** bzw. **57** unter Bildung des Komplexes **70** ( $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$ ). Die anschließende reduktive Eliminierung von Chlorwasserstoff führt zur Bildung des Komplexes **72**, welcher über die Cyclometallierung zum Komplex **73** reagiert.

Die Triebkraft der Cyclometallierung wird im wesentlichen auf die Entropieerhöhung des Systems zurückgeführt.<sup>[90]</sup> Dieser Effekt kann so weitreichend sein, daß selbst gespannte Cyclometallierungsprodukte thermodynamisch stabil sein können. Gegenüber der intermolekularen oxidativen Addition ist die Cyclometallierung im allg. thermodynamisch bevorzugt und liefert stabilere Produkte.<sup>[4, 91, 92]</sup>

Der gewöhnlichste Fall ist die *ortho*-Metallierung von aromatischen Phosphin-Liganden. Hier insertiert die *ortho*-ständige C-H-Bindung eines Arylsubstituenten des Phosphin-Liganden unter Ausbildung eines gespannten Vierrings (Abb. **59**).<sup>[41]</sup>

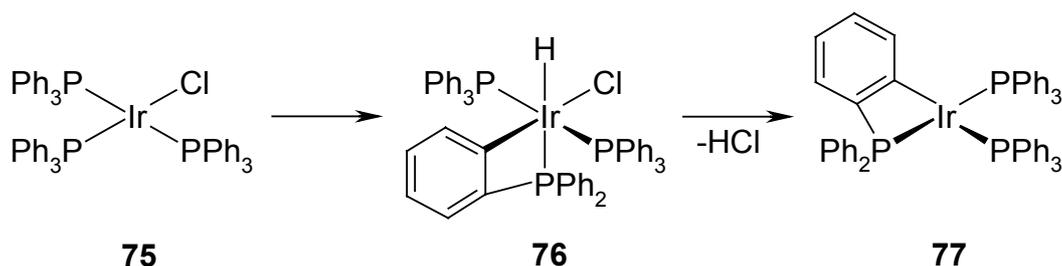


Abb. 59: *ortho*-Metallierung von Chlorotris(triphenylphosphino)iridium(I) **75**.<sup>[41]</sup>

Das  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Rohproduktes bei der Synthese des 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **12** wies nicht auf eine analoge Cyclometallierung hin.

Der Ablauf der Insertion eines Metalls in eine C-H-Bindung kann über die verschiedenen möglichen Wechselwirkungen der d-Orbitale des Metalls und der Molekülorbitale der C-H-Bindung erklärt werden. Ist die Metall- $\eta^2$ -C-H-Bindung (Abb. 53) stark genug ausgeprägt, kann es zusätzlich zu einer wirksamen Wechselwirkung eines besetzten d-Orbitals des Metalls mit dem  $\sigma^*$ -Molekülorbital der  $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-H}$ -Bindung kommen (Abb. 60). Diese Rückbindung führt zu einer Verschiebung der Elektronendichte des Metalls in das  $\sigma^*$ -C-H-Molekülorbital und folglich zu einer Schwächung der C-H-Bindung. Im Grenzfall fällt die Bindungsschwächung so stark aus, daß es zur Spaltung der C-H-Bindung unter gleichzeitiger Bildung der M-H- und M-C-Bindung kommt.

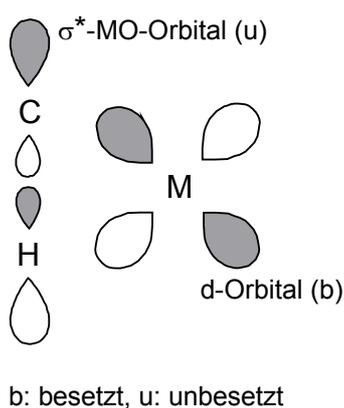


Abb. 60: Antibindende Überlappung zwischen dem  $\sigma^*$ -C-H-Molekülorbital und dem d-Orbital des Metalls.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die konkurrierenden Reaktionswege über die Zwischenstufen **67** oder **73** unter Bildung der Dichlorometall(III)-Komplexe **45** und **56** bzw. der Chlorohydridometall(III)-Komplexe **11** und **55** durchlaufen werden, ist abhängig vom eingesetzten Liganden, dem Metall-Salz und dem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch. Besonders auffällig ist der Einfluß des Cosolvens THF auf die Reaktionstypselektivität. Bei der Reaktion zum Chlorohydridoiridium(III)-Komplex **12** diente das THF offensichtlich nur als Lösungsmittel für das eingesetzte 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10** (siehe Kapitel **2/8**). Die bevorzugte Bildung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III)-Komplexes **45** gegenüber dem Chlorohydridoiridium(III)-Komplex **11** wurde dagegen durch den Einsatz von THF als Cosolvens gefördert. Bei der Umsetzung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** mit Rhodium(III)-chlorid-trihydrat wurde festgestellt, daß sich die Konzentration des Lösungsmittels THF im *iso*-Propanol/THF-Gemisch ebenfalls auf die Bildungsgeschwindigkeit des Dichlororhodium(III)-Komplexes **56** auswirkte (siehe Kapitel **2/10**).

Unter Verwendung von *iso*-Propanol/THF im Verhältnis 1 zu 5 wurden 80% des Dichlororhodium(III)-Komplexes **56** und 20% des Chlorohydridorhodium(III)-Komplexes **55** im Rohprodukt festgestellt. Bei einem Verhältnis von 1 zu 10 wurden 90% des Komplexes **56** und 10% des Komplexes **55** erhalten.

Das THF hat in seiner Funktion als Ligand gegenüber dem *iso*-Propanol zwei Vorteile. Die donierende Wirkung ist stärker und der sterische Anspruch ist geringer. Die Koordination des reduzierend wirkenden *iso*-Propanols ist somit durch die Anwesenheit des Lösungsmittels THF erschwert, so daß es bevorzugt zur Bildung des Dichlororhodium(III)-Komplexes **56** kommt. Bei der Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat in *iso*-Propanol/Wasser (15:2) wurde ebenfalls die überwiegende Bildung des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** beobachtet (siehe Kapitel **2/5**). Offensichtlich wird die Reaktion aufgrund des Wassers, in Analogie zu THF, in Richtung des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** verlagert.

Nach Ablauf der Reaktionen hat die Konzentration an *iso*-Propanol keinen Einfluß auf das Produktverhältnis der Komplexe **11** und **45**. Dies konnte durch 20-tägiges Erhitzen des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** unter Rückfluß in absolutem *iso*-Propanol bestätigt werden. Die Bildung des Chlorohydridoiridium(III)-Komplexes **11** wurde hierbei nicht beobachtet.

Unter Verwendung von molekularem Wasserstoff konnte die hemmende Wirkung des Lösungsmittels THF für die Bildung der Zwischenstufe **73** aufgehoben werden. Die hohe Konzentration, der geringe Raumannspruch und das höhere Reduktionspotential des Wasserstoffs führten vermutlich über die Rhodium(V)-Zwischenstufe **70** (M = Rh) zur nahezu ausschließlichen Bildung (98%) des Chlorhydridorhodium(III)-Komplexes **55** (siehe Kapitel 2/9). Die restlichen 2% entfielen auf den Dichlororhodium(III)-Komplex **56**.

Die Cyclometallierung fand bei den dargestellten Chlorhydridometall(III)-Komplexen und Dichlorometall(III)-Komplexen bereits bei 66°C (Sdp. von THF) statt. Bei Raumtemperatur konnte sie allerdings nicht beobachtet werden.

Bei der Umsetzung von 2,6-Bis(di-*iso*-propylphosphinomethyl)benzen **78** mit Dichlorotris(triphenylphosphin)osmium(II) beobachtete *Milstein* die Cyclometallierung zum 2,6-Bis(di-*iso*-propylphosphinomethyl)phenylchlorotriphenylphosphinosmium(II) **79** bereits bei Raumtemperatur (Abb. 61).<sup>[93]</sup> Allerdings war für eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit der Zusatz von Triethylamin erforderlich.

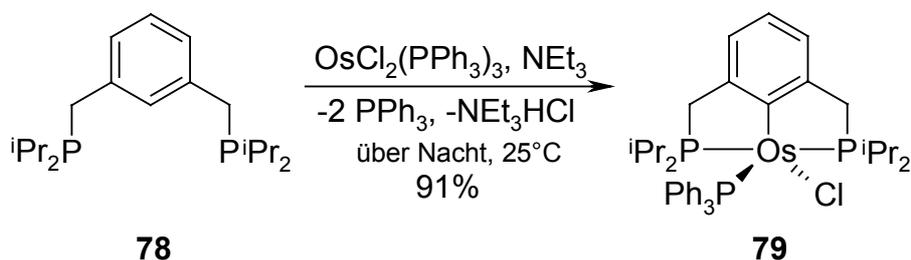


Abb. 61: Cyclometallierung von Osmium(II) bei Raumtemperatur unter Bildung von 2,6-Bis(di-*iso*-propylphosphinomethyl)phenylchlorotriphenylphosphinosmium(II) **79**.<sup>[93]</sup>

**2/12 Untersuchungen zur Bildung der Alkalimetall-1,8-bis(diorganylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridate(III) 80-85 und 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V)-Komplexe 15, 16**

**2/12/1 Umsetzung der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III)-Komplexe 11, 12, 14 mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid und Wasserstoff**

*Haenel* und *Kaska* synthetisierten das 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **15** durch Umsetzung des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **14** mit Natriumhydrid (9 facher Überschuß) und Wasserstoff.<sup>[20]</sup> Als Lösungsmittel wurde THF verwendet. Der Ansatz wurde über Nacht unter atmosphärischem Wasserstoffdruck in ein Ultraschallbad gestellt (Abb. 62).

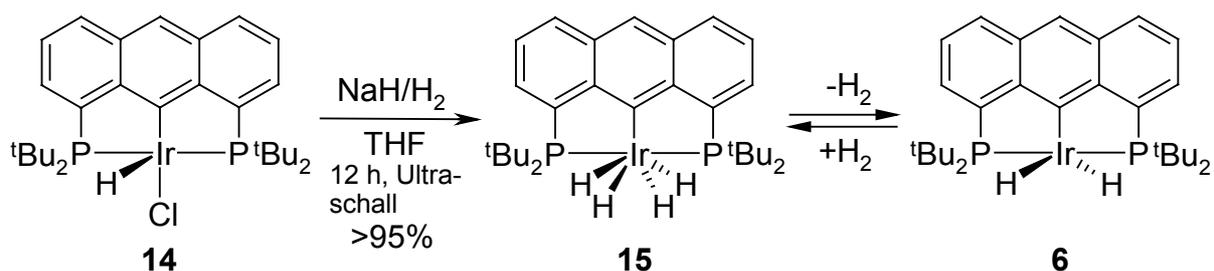


Abb. 62: Darstellung von 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **15** und 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryldihydrido-iridium(III) **6**.<sup>[20]</sup>

Der gelbe Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex **15** ging bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre durch Wasserstoffabspaltung in den roten Dihydrido-iridium(III)-Komplex **6** über. Die Reaktion ist reversibel und läßt sich durch Aufpressen von Wasserstoff (3 bar) umkehren.

Die Synthesevorschrift des Tetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **15** wurde mit einigen Änderungen auf die Umsetzung der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexe **11**, **12** und **14** mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid und Wasserstoff übertragen. Es stellte sich heraus, daß die Reaktionen im geschlossenen Gefäß unter schwachem Wasserstoffüberdruck (1.5-2 bar) durchgeführt werden konnten. Eine Behandlung des Reaktionsgemisches im Ultraschallbad erwies sich als unnötig. Kräftiges Rühren des Ansatzes bei Raumtemperatur reichte zur

quantitativen Umsetzung aus. Diese neue Reaktionsdurchführung ist apparativ weniger aufwendig und hat den Vorteil, daß das leichtflüchtige THF nicht verdampft. Das Austrocknen des Ansatzes wird dadurch vermieden.

Die Reaktion der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexe **11**, **12** und **14** mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid in absolutem, argonisiertem THF unter Wasserstoffatmosphäre führte allerdings zur Bildung der blauviolettten Alkalimetall-1,8-bis(diorganylphosphino)-9-anthryl-trihydrido-iridat(III)-Komplexe **80** bis **85** (Abb. 63).

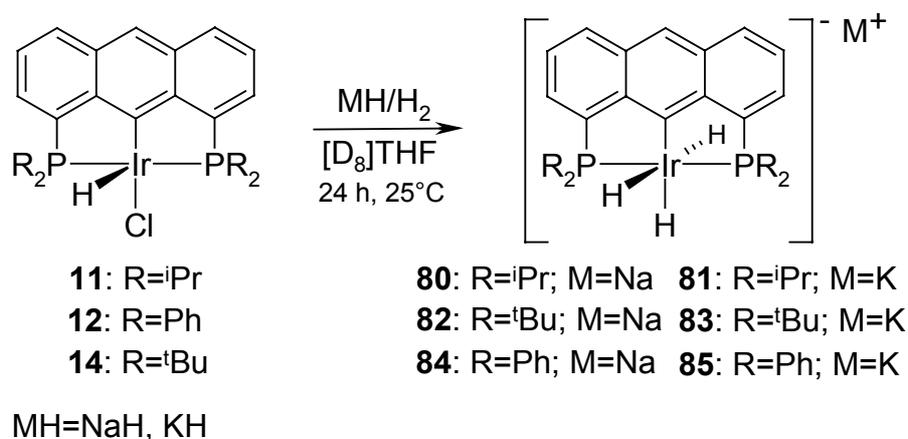


Abb. 63: Darstellung der Alkalimetall-1,8-bis(diorganylphosphino)-9-anthryl-trihydrido-iridat(III)-Komplexe **80-85**.

Die Komplexe **80** bis **85** konnten mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen identifiziert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) zeigen sie zwei Hydridsignale im Verhältnis 2 zu 1, die aufgrund der H,H- und H,P-Kopplung ein charakteristisches Kopplungsmuster aufweisen. Z. B. zeigt der Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryl-trihydrido-iridat(III)-Komplex **80** zwei Hydridsignale bei  $\delta = -13.2$  ppm (dt,  $^2J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz,  $^2J_{\text{H,P}} = 16.0$  Hz) und  $\delta = -15.6$  ppm (tt,  $^2J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz,  $^2J_{\text{H,P}} = 12.9$  Hz) mit der relativen Intensität von 2 zu 1. Die chemischen Verschiebungen der Hydrid- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) der Natrium-trihydrido-iridat(III)-Komplexe **80**, **82** und **84** wiesen im Vergleich zu den Kalium-trihydrido-iridaten **81**, **83** und **85** deutliche Unterschiede auf (Tab. 3). Die Hydrid- und Phosphorsignallagen der Kalium-Komplexe sind im Vergleich zu denen der Natrium-Komplexe generell zu tieferen Feldstärken verschoben.

Tab. 3: Chemische Verschiebungen der Hydrid- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale für die Alkalimetall-1,8-bis(diorganylphosphino)-9-anthryltrihydridoirdat(III)-Komplexe **80-85** ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

Komplex	Hydridsignallagen [ppm]	$^{31}\text{P}$ -Signallagen [ppm]
<b>80</b>	-13.2, -15.6	63.6
<b>81</b>	-13.0, -14.8	67.7
<b>82</b>	-12.4, -14.1	84.1
<b>83</b>	-11.9, -12.9	86.1
<b>84</b>	-11.5, -13.2	32.9
<b>85</b>	-11.3, -12.5	35.1

Durch Umsetzung des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** mit Natriumhydrid unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar) im geschlossenen Gefäß konnte der Natrium-trihydridoirdat(III)-Komplex **80** ebenfalls synthetisiert werden.

Die nebenproduktfreie Darstellung des Natrium-trihydridoirdat(III)-Komplexes **84** gelang nur einmal. Bei den Reproduzierungsversuchen kam es zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte. Die Darstellung des Kalium-trihydridoirdat(III)-Komplexes **85** erwies sich hingegen als weniger problematisch. Nebenprodukte wurden hier im allg. nur in Spuren beobachtet.

Die Wiederholung der unter Abb. **62** gezeigten Reaktion (Ultraschall) mit dem Chlorohydridoirdium(III)-Komplex **14** lieferte ebenfalls den Trihydridoirdat(III)-Komplex **82**, so daß die geänderten Reaktionsbedingungen nicht für das Entstehen der bis dahin unbekanntem Trihydridoirdat(III)-Komplexe **80** bis **85** verantwortlich gemacht werden können.

Durch Umsetzung der Trihydridoirdat(III)-Komplexe **80** und **81** mit Wasser konnte der orange Tetrahydridoirdium(V)-Komplex **16** dargestellt werden (Abb. **64**). Die Bildung des Tetrahydridoirdium(V)-Komplexes **15** (Abb. **62**) war somit auf Wasserspuren im verwendeten THF zurückzuführen.

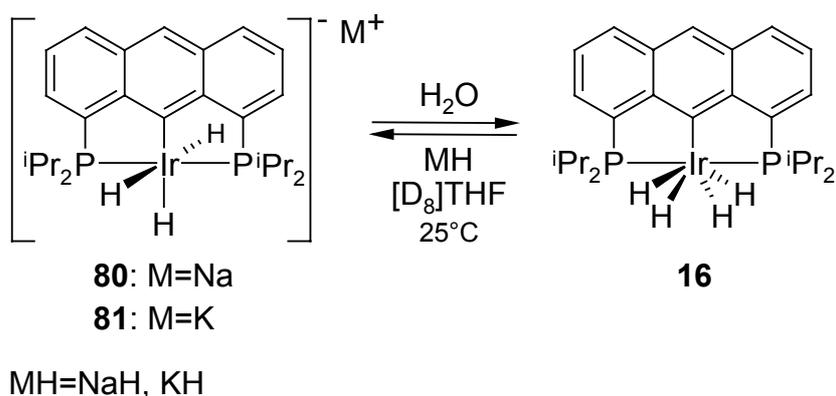


Abb. 64: Reaktion der 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridat(III)-Komplexe **80** und **81** mit Wasser bzw. Alkalimetallhydrid.

Bei der Umsetzung des Trihydrido-iridat(III)-Komplexes **85** mit Wasser konnte weder der entsprechende Dihyrido- **19** noch der Tetrahyrido-Komplex **17** synthetisiert werden. Die Untersuchung mittels der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte die Bildung vieler Produkte. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden viele NMR-Signale im Bereich von  $\delta = 5.5$  ppm bis  $\delta = 8.3$  ppm detektiert. Dies führte zu der Annahme, daß es zwar zur Bildung des Tetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **17** kommt, dieser aber offenbar zur Selbsthydrierung neigt.

Diese Beobachtung kann die Erklärung für die Tatsache liefern, daß der Kalium-trihydrido-iridat(III)-Komplex **85** im Vergleich zum Natrium-trihydrido-iridat(III)-Komplex **84** sehr viel leichter nebenproduktfrei synthetisiert werden kann. Dieses Ergebnis ist auf die höhere Reaktivität des Kaliumhydrids im Vergleich zum Natriumhydrid zurückzuführen.<sup>[94, 95]</sup> Wenn das bei der Synthese des Natrium-trihydrido-iridat(III)-Komplexes **84** verwendete THF Spuren von Wasser enthält, kommt es zur Bildung der Nebenprodukte. Durch die Verwendung des reaktiveren Kaliumhydrids reagieren vorhandene Wasserspuren schneller ab und stehen nicht mehr zur Bildung des vermutlich entstehenden Tetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **17** zur Verfügung.

Zur Überprüfung, ob dieser unerwartete Reaktionsverlauf der Trihydrido-iridat(III)-Komplexbildung auch auf den 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenylchlorohydrido-iridium(III)-Komplex **43** übertragbar war, wurde dieser analog mit überschüssigem Kaliumhydrid in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  unter Wasserstoffatmosphäre umgesetzt. Die anfangs rote Lösung

färbte sich innerhalb 1 Stunde gelb und schließlich farblos. Der Ansatz wurde ohne Filtration in ein Schlenk-NMR-Rohr überführt und das NMR-Rohr abgeschmolzen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse zeigte die Bildung des 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyltetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **86** und des Kalium-2,6-bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyltrihydrido-iridat(III)-Komplexes **87** zu 62% und 38% (Abb. 65).

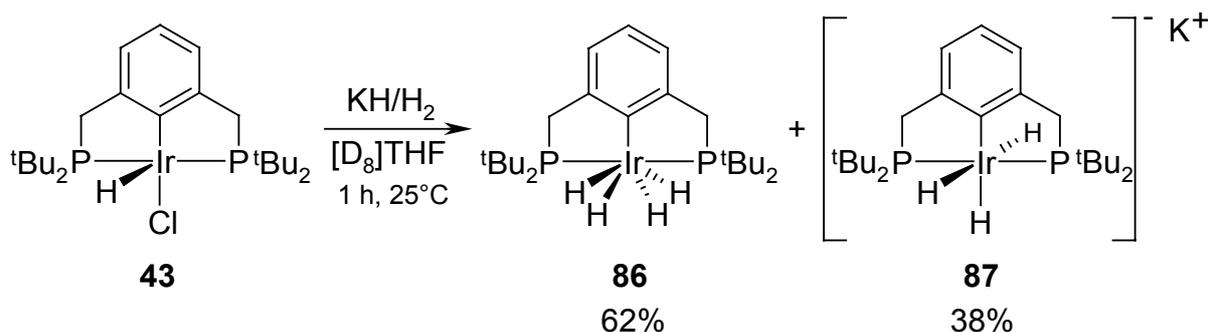


Abb. 65: Umsetzung des 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenylchlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **43** mit Kaliumhydrid und Wasserstoff.

Die Probe wurde 24 Stunden später erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Das Verhältnis des Tetrahydrido-iridium(V)-PCP-Pincer-Komplexes **86** zum Trihydrido-iridat(III)-PCP-Pincer-Komplex **87** betrug 1 zu 1. Nach weiteren 24 Stunden konnte nur noch der Kalium-trihydrido-iridat(III)-Komplex **87** nachgewiesen werden.

Die NMR-Probe wurde geöffnet und mit 0.1 ml Wasser versetzt. Die Lösung färbte sich beige. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte die erwartete quantitative Umsetzung zum Tetrahydrido-iridium(V)-PCP-Pincer-Komplex **86**.

## 2/12/2 Umsetzung der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III)-Komplexe **11**, **12**, **14** mit Natriumcarbonat und Wasserstoff

Zur Überprüfung der Wirkungsweise von Base auf den Reaktionsverlauf der Umsetzung des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** mit Wasserstoff wurde die Reaktion unter Zusatz von Natriumcarbonat durchgeführt.

Hierzu wurde der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** unter Zusatz von Natriumcarbonat in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöst und unter Wasserstoffatmosphäre kräftig gerührt. Die anfangs rote Lösung färbte sich langsam innerhalb von 4 Tagen orange. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen

Untersuchungen bestätigten die quantitative Umsetzung zum Tetrahydridoirdium(V)-Komplex **16**.

Die Reaktionsbedingungen konnte auf die Umsetzung des Chlorohydridoirdium(III)-Komplexes **14** übertragen werden. Allerdings lag in diesem Fall nach einer Reaktionszeit von 6 Tagen immer noch eine rote Lösung vor. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Analysen der Lösung zeigten ein Verhältnis des Chlorohydridoirdium(III)-Komplexes **14** zum gewünschten Tetrahydridoirdium(V)-Komplex **15** von 7 zu 1. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Vergleich zum Chlorohydridoirdium(III)-Komplex **11** sehr langsam.

Die Umsetzung des Chlorohydridoirdium(III)-Komplexes **12** mit Wasserstoff unter Zusatz von Natriumcarbonat führte erwartungsgemäß nicht zum gewünschten Tetrahydridoirdium(V)-Komplex **17**. Der Ansatz verfärbte sich bereits nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden von orange zu rot. Die Reaktion wurde aufgrund des schnell eingetretenen Farbwechsels abgebrochen und die rote Lösung  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum entsprach im wesentlichen dem eingesetzten Chlorohydridoirdium(III)-Komplex **12**. Es wurden einige  $^1\text{H}$ -NMR-Signale geringer Intensität, welche auf die Bildung zahlreicher Produkte hinwiesen, detektiert. Anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums konnte die Bildung mehrerer Produkte ebenfalls bestätigt werden.

Aufgrund der experimentell bestätigten Analogie des Chlorohydridoirdium(III)-PCP-Pincer-Komplexes **43** zu den Chlorohydridoirdium(III)-Komplexen **11** und **14**, wurde die neue Synthesemethode auch hier erprobt. Der Chlorohydridoirdium(III)-Komplex **43** wurde unter Zusatz von Natriumcarbonat in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöst und 3 Tage bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Während dieser Zeit verfärbte sich die anfangs rote Lösung orange. Die Reaktion wurde daraufhin abgebrochen und die Lösung  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Analyse bestätigte eine 19%ige Umsetzung des Chlorohydridoirdium(III)-PCP-Pincer-Komplexes **43** zum Tetrahydridoirdium(V)-PCP-Pincer-Komplex **86**. Die Probe wurde weitere 8 Tage (insgesamt 11 Tage) unter Wasserstoffatmosphäre in Gegenwart von Natriumcarbonat gerührt. Die orange Lösung färbte sich während dieser Zeit hellorange. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigten eine 73%ige Umsetzung zum Tetrahydridoirdium(V)-PCP-Pincer-Komplex **86**. Die restlichen 27% entfielen auf das Edukt **43**.

2/12/3 Diskussion der Ergebnisse zur Darstellung der Alkalimetall-1,8-bis(diorganylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridate(III) **80-85** und 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V)-Komplexe **15, 16**

Das folgende Reaktionsschema (Abb. 66) fasst die erhaltenen Ergebnisse zur Bildung der verschiedenen 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylhydrido-iridium-Komplexe zusammen.

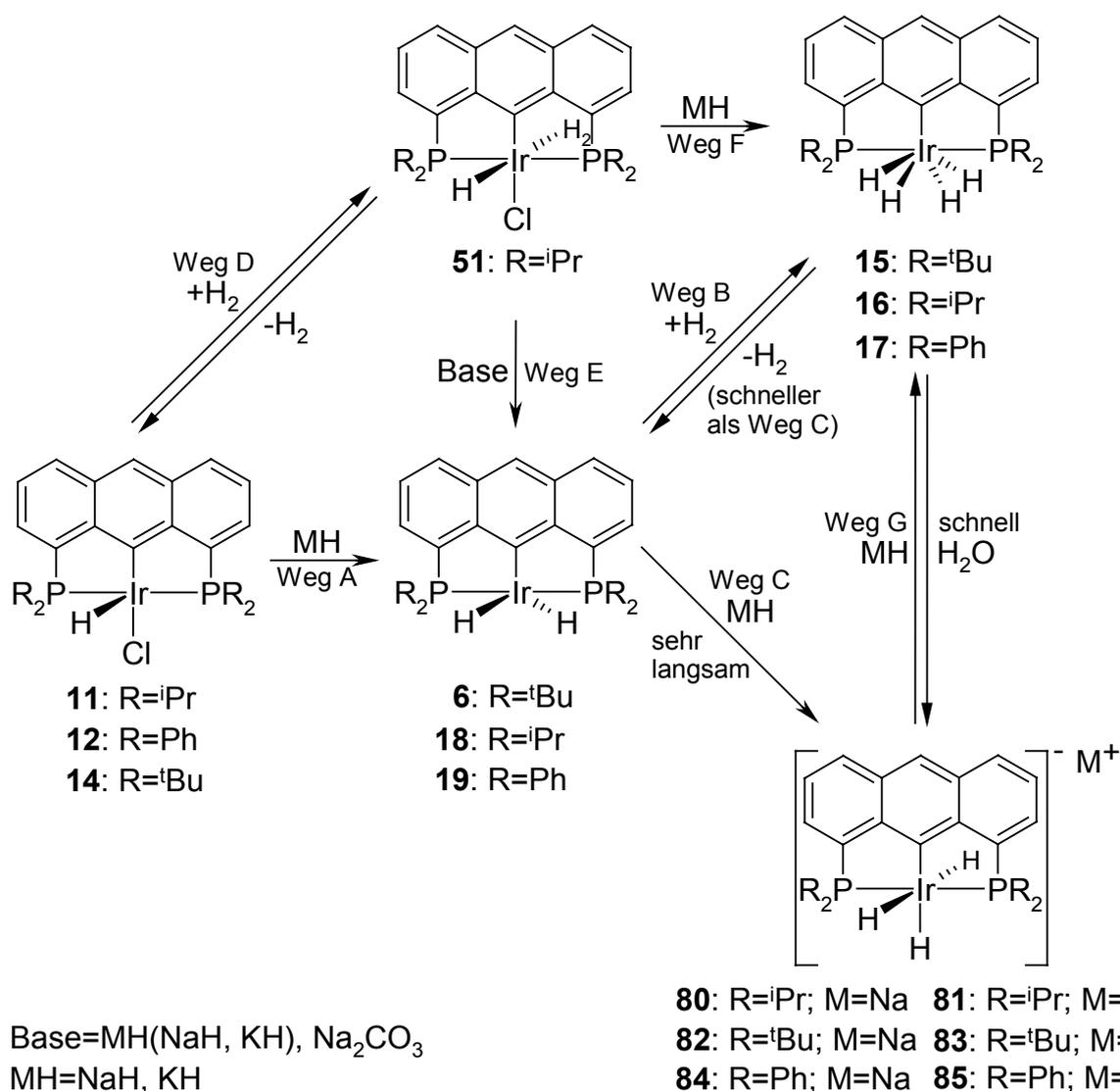


Abb. 66: Allgemeines Reaktionsschema zur Bildung der Trihydrido- und Tetrahydrido-iridium-Komplexe mit 1,8-Bis(diorganylphosphino)anthracen-Liganden.

Die im folgenden verwendeten Begriffe schnell und langsam für die Reaktionsgeschwindigkeiten sind eine subjektive Einschätzung.

Für die Bildung der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryltrihydridoirdiate(III) **80** bis **85** und 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthryltetrahydridoirdium(V)-Komplexe **15** und **16** sind mehrere Reaktionswege denkbar. Aufgrund der gemachten Beobachtungen bei der Durchführung der verschiedenen Experimente sollen die wahrscheinlichsten Reaktionswege aufgezeigt werden.

Der Reaktionsweg A beschreibt die direkte Bildung der Dihydridoirdium(III)-Komplexe über die Substitution des Chloro-Liganden durch ein Hydridion des Alkalimetallhydrids. Der Komplex **6** konnte isoliert werden.<sup>[20]</sup>

Bei der Umsetzung des Chlorohydridoirdium(III)-Komplexes **11** mit Kaliumhydrid in [D<sub>8</sub>]THF unter Wasserstoff wurde in einem Experiment vermutlich die intermediäre Bildung geringer Mengen des Dihydridoirdium(III)-Komplexes **18** NMR-spektroskopisch beobachtet (siehe Kapitel 2/12/1). Der beobachtete Komplex wies im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) für die hydridischen Protonen ein Triplettssignal bei  $\delta = -9.3$  ppm ( $^2J_{H,P} = 10.1$  Hz) und für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen ein Signal bei  $\delta = 2.3$  ppm auf. Die Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale ergab das erwartete Verhältnis von 2 zu 4. Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal wurde bei  $\delta = 64.9$  ppm (162 MHz) detektiert.

Bei der Umsetzung des Chlorohydridoirdium(III)-Komplexes **11** mit Kaliumhydrid in [D<sub>8</sub>]THF ohne Wasserstoff wurden bei der sofortigen NMR-spektroskopischen Analyse exakt die gleichen Signallagen detektiert (siehe Kapitel 2/12/4). Allerdings trat der intermediär gebildet Komplex auch in diesem Experiment nur als Zwischenprodukt neben dem Edukt **11** auf.

Ausgehend von den Dihydridoirdium(III)-Komplexen sind zwei Reaktionswege, B und C, vorstellbar. Die Reaktion mit Wasserstoff (Weg B) führt direkt zu den Tetrahydridoirdium(V)-Komplexen **15** bis **17**. Diese reagieren mit überschüssigem Alkalimetallhydrid zu den Trihydridoirdat(III)-Komplexen **80** bis **85**. Diese Reaktion ist sehr schnell. Dies konnte durch die Umsetzung des Tetrahydridoirdium(V)-Komplexes **16** mit Kaliumhydrid bestätigt werden. Der Farbwechsel von rot nach blauviolett erfolgte sofort. Die entsprechende Rückreaktion erfolgte ebenfalls unmittelbar bei der Zugabe von Wasser.

Der zweite mögliche Reaktionsweg (C), die Reaktion des Dihydridoiridium(III)-Komplexes mit dem Alkalimetallhydrid, ist sehr langsam. Die Umsetzung des Chlorohydridoiridium(III)-Komplexes **11** mit Kaliumhydrid in  $[D_8]$ THF ohne Wasserstoff zum deuterierten Kalium-trideuteridoiridat(III)-Komplex **90** war erst nach einer Reaktionszeit von 60 Tagen beendet (siehe Kapitel 2/12/4).

Die entsprechende Umsetzung des Chlorohydridoiridium(III)-Komplexes **12** führte zur Bildung zahlreicher Produkte. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum wurden auch hier die Signale in dem Bereich der olefinischen Protonen detektiert (siehe Kapitel 2/12/1). Dies führte zu der Annahme, daß es ohne die Anwesenheit von Wasserstoff zur Bildung des Dihydridoiridium(III)-Komplexes **19** kommt, dieser allerdings die Bildung von Nebenprodukten unterstützt. Bei einer hohen Konzentration an gelöstem Wasserstoff reagiert der Dihydridoiridium(III)-Komplex **19** vermutlich schnell zum Tetrahydridoiridium(V)-Komplex **17**, welcher sofort mit überschüssigem Alkalimetallhydrid zum Trihydridoiridat(III)-Komplex **84** bzw. **85** reagiert (Weg G).

Das gleiche Resultat zeigte sich bei der Umsetzung des Iridium(III)-PCP-Pincer-Komplexes **43** mit Kaliumhydrid und Wasserstoff in absolutem  $[D_8]$ THF. Hier kam es erst zur Bildung des Tetrahydridoiridium(III)-PCP-Pincer-Komplexes **86**. Dieser reagierte in einer Folge-reaktion mit überschüssigem Kaliumhydrid zum Kalium-trihydridoiridat(III)-PCP-Pincer-Komplex **87**.

Beim Reaktionsweg D kommt es im ersten Reaktionsschritt zur Bildung des Chloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydridoiridium(III)-Komplexes **51**. Hinweise für die Bildung dieses Komplexes konnten bei der Umsetzung des Chlorohydridoiridium(III)-Komplexes **11** mit Wasserstoff bei  $-78^\circ C$  erhalten werden (siehe Kapitel 2/7). Einen indirekten Beweis lieferte die mögliche Bildung der Tetrahydridoiridium(V)-Komplexe **15**, **16** und **86** unter Verwendung von Natriumcarbonat. Das Natriumcarbonat kann nur als Base (Weg E) zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs fungieren. Dies ist über den Chloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydridoiridium(III)-Komplex **51** ohne die Bildung eines instabilen 14-Valenzelektronen-Komplexes (siehe Kapitel 2/16/1) möglich.

Bei der Verwendung der Alkalimetallhydride besteht zudem die Möglichkeit, daß der Chloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydridoiridium(III)-Komplex mit einem Hydridion unter Substitution eines Chloridions direkt zu dem Tetrahydridoiridium(V)-Komplex **16** reagiert (Weg F).

Im Fall des 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryltetrahydridoirdium(V)-Komplexes **15** und des 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyltetrahydridoirdium(V)-Komplexes **86** lagen reversible Gleichgewichte mit dem entsprechenden Dihydridoirdium(III)-Komplex **6** und **4** und molekularem Wasserstoff vor. So konnte Wasserstoff aus dem Tetrahydridoirdium(V)-Komplex **15** schon bei Raumtemperatur und aus dem Tetrahydridoirdium(V)-PCP-Pincer-Komplex **86** bei 130°C unter Vakuum zu dem Dihydrido-Komplex **6**<sup>[20, 51]</sup> bzw. **4**<sup>[60]</sup> eliminiert werden. Im Gegensatz dazu ließ sich aus dem Tetrahydridoirdium(V)-Komplex **16** der Dihydridoirdium(III)-Komplex **18** nicht durch Eliminierung von Wasserstoff darstellen. Im Hochvakuum ( $10^{-6}$  mbar) konnte bei Raumtemperatur keine Wasserstoffeliminierung beobachtet werden. Beim Erwärmen des Komplexes **16** auf 80°C unter Hochvakuum färbte sich der anfangs rote Feststoff dunkelbraun. Dieser Feststoff löste sich vollständig in [D<sub>8</sub>]THF, was gegen eine Zersetzung sprach. Mittels der NMR-spektroskopischen Untersuchung der roten Lösung konnten allerdings keine Hinweise auf die Bildung des Dihydridoirdium(III)-Komplexes **18** erhalten werden. Das <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-Spektrum wiesen auf die Bildung mehrerer Produkte hin.

Die Bildung der Tetrahydridoirdium(V)-Komplexe **15**, **16** und **86** unter Verwendung von Natriumcarbonat hat gezeigt, daß die bisher angenommene Funktion der Alkalimetallhydride als Lieferant eines nucleophil angreifenden Hydridions nicht den einzigen Reaktionsweg darstellt. Die Wirkungsweise der Alkalimetallhydride als Base ist ebenfalls möglich.

#### **2/12/4 Darstellung von Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltrihydridoirdat(III) **88**, 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltetrahydridoirdium(V) **89** und deuteriertem Kalium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrideuteridoirdat(III) **90****

Für mechanistische Untersuchungen wurde 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoirdium(III) **11** mit Wasserstoff ohne die Zugabe einer Base zum 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydroanthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydridoirdium(III) **50** umgesetzt (siehe Kapitel 2/7). Das erhaltene Komplexgemisch **11/50** wurde anschließend mit Natriumhydrid unter Wasserstoffatmosphäre in [D<sub>8</sub>]THF umgesetzt. Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten die Bildung von Natrium-1,8-bis(di-*iso*-

propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltrihydrido-iridat(III) **88** (33%, Abb. 67) und Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridat(III) **80** (67%, Abb. 63). Das Komplexgemisch **80/88** wurde mit Wasser versetzt (vgl. Kapitel 2/12/1). Die anschließenden  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigten die Bildung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **89** (33%, Abb. 67) und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **16** (67%, Abb. 64).

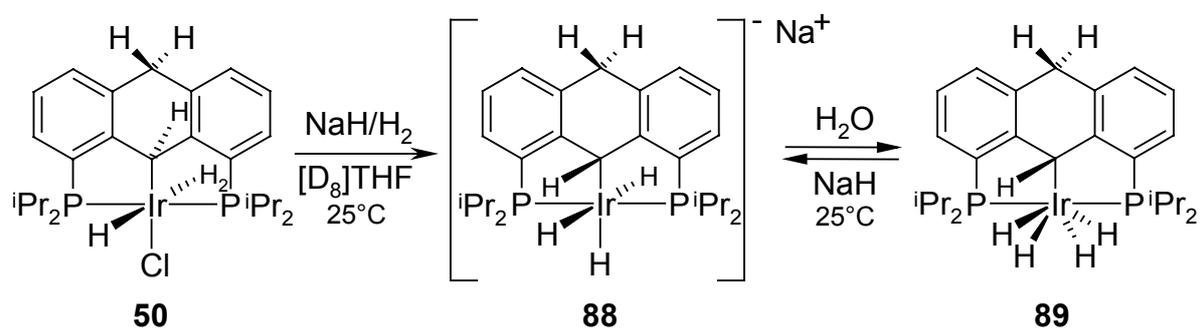


Abb. 67: Darstellung von Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltrihydrido-iridat(III) **88** und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **89**.

Während die gleichzeitige Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11** mit Natriumhydrid und Wasserstoff ausschließlich zur Bildung des Trihydrido-iridat(III)-Komplexes **80** führte (siehe Kapitel 2/12/1), wurde bei der sequentiellen Umsetzung des Komplexes **11** mit Wasserstoff und anschließend mit Natriumhydrid Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltrihydrido-iridat(III) **88** gebildet. Dies ist dadurch zu erklären, daß aus dem Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** und Wasserstoff zunächst der Chloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-iridium(III)-Komplex **51** entsteht. In Gegenwart von Natriumhydrid wird in schneller Reaktion aus dem Komplex **51** Chlorwasserstoff unter Bildung des Dihydrido-iridium(III)-Komplexes **18** eliminiert. Der Komplex **18** reagiert, wie in Kapitel 2/12/3 anhand von Abb. 66 ausgeführt wurde, mit Wasserstoff und Natriumhydrid über den Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex **16** zum Trihydrido-iridat(III) **80**. Ohne Natriumhydrid reagiert der Chloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-iridium(III)-Komplex **51** dagegen mit weiterem Wasserstoff in langsamer Reaktion zum Komplex **50**, der bei anschließender Umsetzung mit Natriumhydrid den Komplex **88** bildet.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde die Reaktion des Chlorohydridoirdium(III)-Komplex **11** mit Kaliumhydrid in absolutem  $[D_8]$ THF ohne die Anwesenheit von Wasserstoff untersucht. Die anfangs rote Lösung färbte sich innerhalb weniger Minuten blauviolett. Die sofortige  $^1H$ -NMR-spektroskopische Analyse (ca. 30 Minuten nach Reaktionsbeginn) ließ auf das Vorliegen einer kleinen Menge vermutlich des intermediär gebildeten Dihydridoirdium(III)-Komplexes **18** neben dem Chlorohydridoirdium(III)-Komplex **11** schließen. Der beobachtete Komplex wies im  $^1H$ -NMR-Spektrum (400 MHz) für die hydridischen Protonen ein Triplettssignal bei  $\delta = -9.3$  ppm ( $^2J_{H,P} = 10.1$  Hz) auf. Für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen wurde ein Multiplettsignal bei  $\delta = 2.3$  ppm detektiert. Die Integration der beiden  $^1H$ -NMR-Signale ergab das erwartete Verhältnis von 2 zu 4. Die Zuordnung weiterer Signale war aufgrund der geringen Konzentration (ca. 5%) und der Überlagerung mit den  $^1H$ -NMR-Signalen des Chlorohydridoirdium(III)-Komplexes **11** nicht möglich. Das  $^{31}P$ -NMR-Signal des Dihydridoirdium(III)-Komplexes **18** wurde bei  $\delta = 64.9$  ppm (162 MHz) detektiert.

Die Probe wurde über einen Zeitraum von mehreren Wochen  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Anfänglich kam es zur Bildung vieler Produkte, so daß eine Auswertung nicht möglich war. Nach 60 Tagen lag, bis auf Spuren von Verunreinigungen, das deuterierte Kalium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrideuteridoirdat(III) **90** vor (Abb. **68**). Hierbei waren selektiv die 3-, 4-, 5- und 6-Position des Anthracen-Gerüsts sowie die Methylgruppen der *iso*-Propylsubstituenten deuteriert (vgl. Kapitel **2/13**)

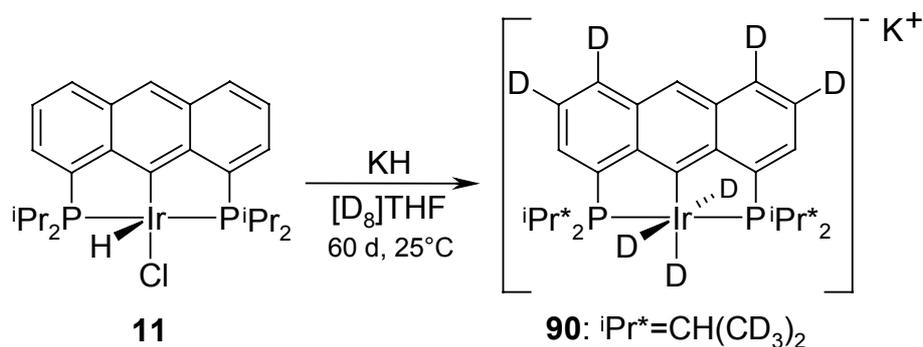


Abb. 68: Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11** mit Kaliumhydrid in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  zum deuterierten Kalium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrideuteridoiridat(III) **90**.

Die Diskussion zur Bildung des deuterierten Kalium-trideuteridoiridat(III)-Komplexes **90** erfolgt aus systematischen Gründen in Kapitel 2/13.

Die beiden beschriebenen Experimente bestätigen, daß nur die gleichzeitige Umsetzung des Chlorohydridoiridium(III)-Komplexes **11** mit Wasserstoff und Natrium- bzw. Kaliumhydrid zu den Alkalimetall-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrihydridoiridaten(III) **80** und **81** führt.

### 2/13 H/D-Isotopenaustausch von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryl-dihydridoiridium(III) **18** mit $[\text{D}_8]\text{THF}$ und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoiridium(V) **16** mit $[\text{D}_6]\text{Benzen}$

Zur Untersuchung des Bildungsmechanismus des Kalium-trihydridoiridat(III)- **81** und des Tetrahydridoiridium(V)-Komplexes **16** wurde der Chlorohydridoiridium(III)-Komplex **11** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  mit Kaliumhydrid umgesetzt (vgl. Kapitel 2/12/4). Das verwendete  $[\text{D}_8]\text{THF}$  wurde für dieses Experiment über Lithiumaluminiumtetrahydrid getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und anschließend über Kaliumhydrid gelagert. Die Reaktion wurde in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr durchgeführt und  $^1\text{H}$ - sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die anfangs rote Lösung färbte sich innerhalb weniger Minuten blauviolett. Die sofortige  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Analyse ließ auf die intermediäre Bildung geringer Mengen des Dihydridoiridium(III)-Komplexes **18** schließen. Die chemische Verschiebungen

der Methinprotonen ( $\delta = 2.3$  ppm), des Hydrid-Triplettsignals ( $\delta = -9.3$  ppm,  $^2J_{H,P} = 10.1$  Hz) und des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals ( $\delta = 64.9$  ppm) entsprachen exakt den Signallagen, welche bereits für diesen Komplex bei der Darstellung von Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **80** aus dem Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** in der Umsetzung mit Natriumhydrid und Wasserstoff in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  beobachtet wurden (vgl. Kapitel 2/12/1). Weitere Signale konnten aufgrund der niedrigen Konzentration und der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** nicht zugeordnet werden. Mit fortschreitender Reaktion kam es zur Bildung zahlreicher Produkte, welche nicht identifiziert wurden. Nach 60 Tagen lag, bis auf Spuren von Verunreinigungen, nur noch der deuterierte Kalium-trideuterido-iridat(III)-Komplex **90** (Abb. 69) vor, welcher mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert wurde.

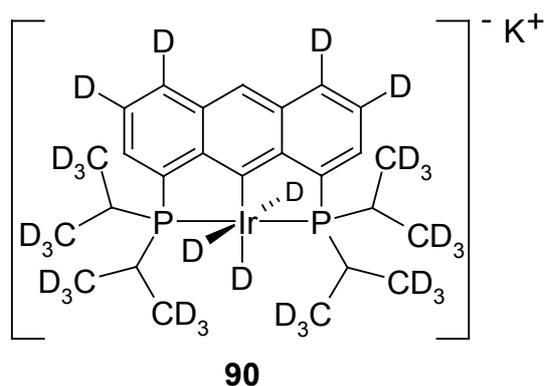


Abb. 69: Deuteriertes Kalium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrideuterido-iridat(III) **90**.

Die Bildung des Trideuterido-iridat(III)-Komplexes **90** lässt sich über die Bildung des Dihydrido-iridium(III)-Komplexes **18** erklären (Abb. 70). Der Dihydrido-iridium(III)-Komplex **18** bildet sich über die nucleophile Substitution des Chloridions durch ein Hydridion. Anschließend kommt es zur C/D-Aktivierung mit  $[\text{D}_8]\text{THF}$  und schließlich über mehrere Stufen, welche die Aktivierung von C-H-Bindungen des Anthracen-Gerüsts und der Methylgruppen beinhalten, vermutlich zur Bildung des deuterierten Dideuterido-iridat(III)-Komplexes **92**.

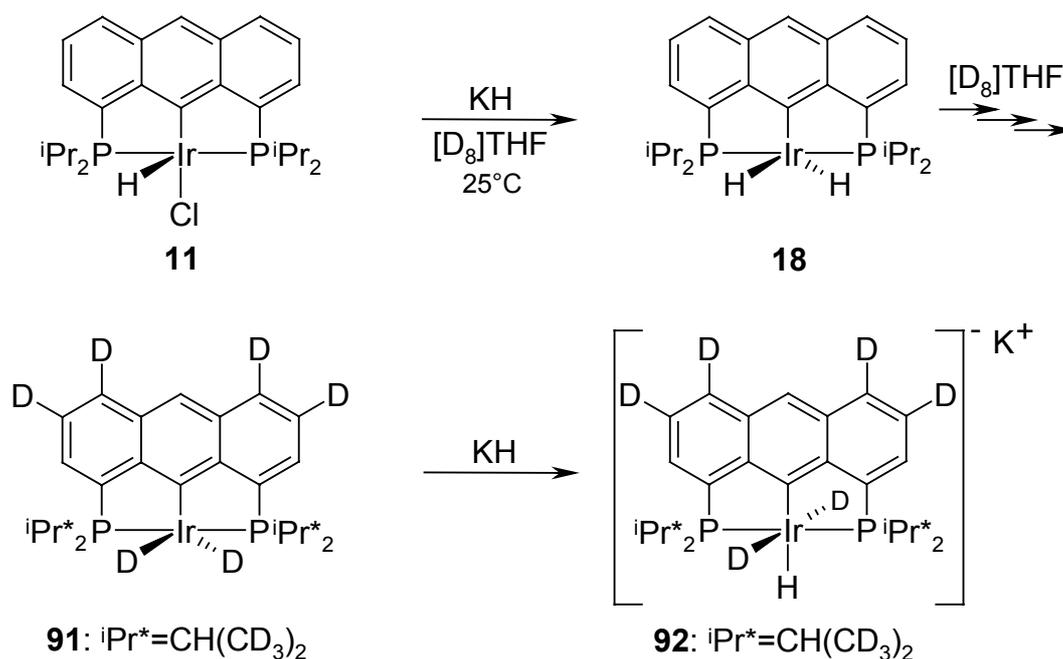


Abb. 70: Hypothetisches Schema zur Bildung des deuterierten Kalium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldideuteridohydrido-iridat(III) **92**.

Der Dideuteridohydrido-iridat(III)-Komplex **92** kann anschließend über eine H/D-Austauschreaktion mit dem Dideuterido-iridium(III)-Komplex **91** zum Trideuterido-iridat(III)-Komplex **90** reagieren (Abb. 71).

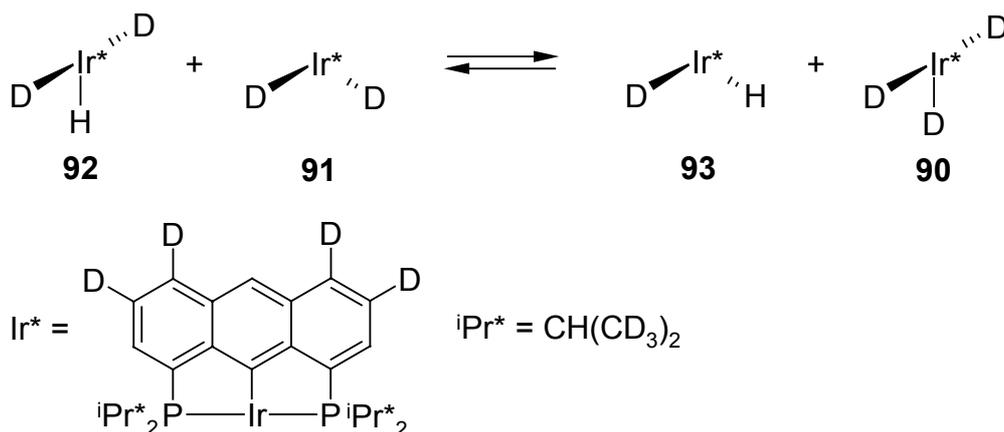


Abb. 71: Hypothese zur Bildung des Kalium-trideuterido-iridat(III)-Komplexes **90**.

Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung des Tetrahydridoiridium(V)-Komplexes **16** in  $[\text{D}_6]$ Benzen wurde ebenfalls ein H/D-Austausch mit dem Lösungsmittel beobachtet (Abb. 72). Bei dieser Reaktion wurden neben den Wasserstoffatomen am Iridium ebenfalls die Wasserstoffatome in 3,6- und 4,5-Position des Anthracen-Gerüsts und der Methylgruppen ausgetauscht.

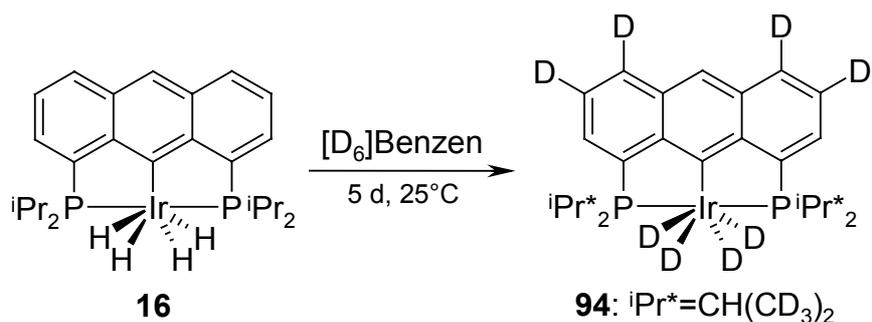


Abb. 72: H/D-Austauschreaktion des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **16** mit  $[\text{D}_6]$ Benzen unter Bildung des deuterierten 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetradeuteridoiridium(V)-Komplexes **94**.

Der Reaktionsverlauf wurde mittels wiederholter  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Messungen (300 MHz) verfolgt. In der ersten Messung (ca. 1 Stunde nach der Probenherstellung) wurde für das Anthracenproton 10-H ein breites Singulettsignal ( $\delta = 8.0$  ppm), welches aufgrund der H,P-Kopplung „Schultern“ aufwies, detektiert. Die Intensität (1 H) dieses Signals blieb während des weiteren Reaktionsverlaufs konstant. Die 4,5-Protonen zeigten ein schwaches Dublettsignal ( $\delta = 8.0$  ppm,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$  Hz), welches auf die H,H-Kopplung zu den noch nicht vollständig ausgetauschten 3,6-Protonen zurückzuführen war. Im Signalschwerpunkt ( $\delta = 8.0$  ppm) wurde ein intensitätsstarkes Singulettsignal für die 4,5-Protonen detektiert. Die Gesamtintensität betrug 1.8 H. Im Bereich von  $\delta = 7.33$  ppm bis  $\delta = 7.38$  ppm wurden die überlagerten Multiplettsignale der 3,6- und 2,7-Protonen mit einer Gesamtintensität von 2.4 H bestimmt. Die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen zeigten ein Multiplett bei  $\delta = 1.8$  ppm mit einer Intensität von 4 H, welche während des weiteren Reaktionsverlaufs konstant blieb. Die Signale der Methylprotonen wurden bei  $\delta = 1.1$  ppm (Intensität = 10 H) und  $\delta = 0.9$  ppm (Intensität = 11 H) detektiert. Bei der ersten Messung wurden die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale nur bis  $\delta = -5.0$  ppm gemessen, so daß die

Bestimmung der Hydridsignale ( $\delta = -8.9$  ppm) nicht erfolgte. Die zweite Messung erfolgte 30 Stunden später. Für das Anthracenproton 10-H wurde ein Triplettssignal ( $\delta = 8.0$  ppm,  $^5J_{H,P} = 1.8$  Hz) detektiert. Die Struktur des Signals blieb ebenso wie die Intensität (1 H) mit fortschreitender Reaktion unverändert. Die 4,5-Protonen zeigten, aufgrund des vollständigen H/D-Austauschs an der 3,6-Position des Anthracen-Gerüsts ein Singulettssignal ( $\delta = 8.0$  ppm) mit einer Intensität von 1.4 H detektiert. Die 2,7-Protonen zeigten wegen der vollständigen Deuterierung der 3,6-Positionen des Anthracen-Gerüsts ein Triplettssignal bei  $\delta = 7.3$  ppm ( $^3J_{H,P} = 9.0$  Hz). Die Struktur des Signals blieb ebenso wie die Intensität (2 H) mit fortschreitender Reaktion unverändert. Die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen zeigten ein breites Multiplettssignal bei  $\delta = 1.8$  ppm mit einer Intensität von 4 H, welche während des weiteren Reaktionsverlaufs konstant blieb. Die verbreiterten Signale der Methylprotonen wurden bei  $\delta = 1.1$  ppm (Intensität = 7 H) und  $\delta = 0.9$  ppm (Intensität = 9 H) detektiert. Die dritte Messung erfolgte nach einer weiteren Reaktionszeit von 34 Stunden (insgesamt 64 Stunden Reaktionszeit). Das Singulettssignal ( $\delta = 8.0$  ppm) der 4,5-Protonen wies eine Intensität von 1.2 H auf. Das Methinsignal der *iso*-Propylgruppen ( $\delta = 1.8$  ppm), welches in der zweiten Messung noch verbreitert war, nahm deutlich an Schärfe zu. Die stark verbreiterten Signale der Methylprotonen wurden bei  $\delta = 1.1$  ppm (Intensität = 1.5 H) und  $\delta = 0.9$  ppm (Intensität = 2.5 H) detektiert. Die vierte Messung erfolgte nach weiteren 31 Stunden Reaktionszeit (insgesamt 95 Stunden). Die 4,5-Protonen zeigten das Singulettssignal ( $\delta = 8.0$  ppm) mit einer Intensität von 0.8. Für die Methinprotonen wurde ein scharfes Singulettssignal bei  $\delta = 1.8$  ppm mit einer Intensität von 4 H detektiert. Die Methylprotonen konnten aufgrund des nun vorliegenden vollständigen H/D-Austauschs nicht mehr gemessen werden. Durch die Verfolgung der H/D-Austauschreaktion des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoiridium(V) in  $[D_6]$ Benzen konnte gezeigt werden, daß der Austausch wie zu erwarten am schnellsten am Iridiumzentrum stattfindet. Es zeigte sich das die Austauschgeschwindigkeit an der 3,6-Position des Anthracen-Gerüsts größer ist als der Austausch der Methylprotonen und diese wiederum größer als der Austausch an der 4,5-Position des Anthracen-Gerüsts ist.

Mittels  $^2H\{^1H; ^{31}P\}$ -NMR-spektroskopischer Analysen konnte der Tetra-deuteridoiridium(V)-Komplex **94** identifiziert werden. Die Zuordnung der Deuteronen an der 3/6- und 4/5-Position

des Anthracen-Gerüsts war aufgrund der Überlagerung mit dem Signal des  $[D_6]$ Benzens nicht möglich. Für die Deuteronen der Methylgruppen wurden zwei Singulettssignale bei  $\delta = 1.1$  ppm (Intensität = 12 D) und  $\delta = 0.8$  ppm (Intensität = 12 D) detektiert. Für die Deuteride wurde ein Singulettssignal bei  $\delta = -8.9$  ppm mit einer Intensität von 4 D detektiert. In  $[D_8]$ THF und  $[D_{12}]$ Cyclohexan wurde kein H/D-Austausch beobachtet. Das dieser trotz der stärkeren Phenyl-H-Bindung (110 kcal/mol) im Vergleich zur schwächeren C-H-Bindung in Alkanen ( $\approx 102$  kcal/mol) beobachtet wurde, wird auf die Möglichkeit der Bildung eines  $\eta^2$ -Benzen-Komplexes zurückgeführt (Abb. 73).<sup>[4, 96, 97]</sup> Diese Vorkoordination kann die Bildung eines *Wheland*-Intermediats begünstigen.<sup>[4]</sup>

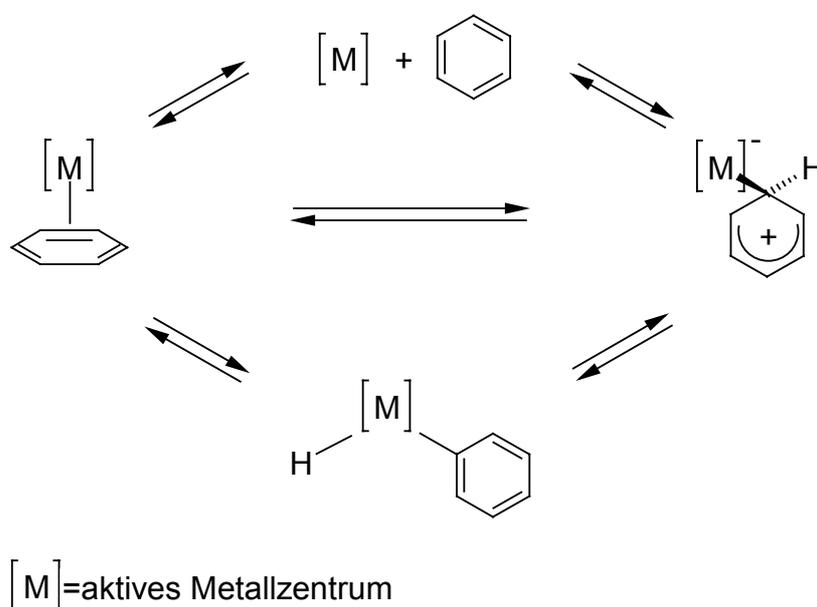


Abb. 73: Mögliche Gleichgewichtsreaktionen zwischen einem Metallzentrum und Benzen.

Die oxidative Addition kann über die  $\eta^2$ -Koordination und über das *Wheland*-Intermediat erfolgen.<sup>[4, 78, 86, 98, 99]</sup>

Die Bildung des Additionsproduktes erfordert die Spaltung einer starken aromatischen C-H-Bindung. Anschließend kommt es zur Ausbildung einer starken M-H- und M-C-Bindung, welche im Fall von Rhodium und Iridium stärker sein können als Alkyl-Metall-Bindungen.<sup>[100, 101]</sup> Die hierbei freiwerdende Energie kompensiert die zur Spaltung der C-H-Bindung benötigte Energie.<sup>[102]</sup> Hierzu sind besonders die 5d-Übergangsmetalle geeignet.<sup>[79]</sup>

Der besonders schnelle H/D-Austausch am Iridiumzentrum war aufgrund der Tatsache, daß es sich um das aktive Zentrum handelt, zu erwarten. Eine zusätzliche Beschleunigung dieses Austausches kann auf die mögliche Migration ([1,2]-Verschiebung) des am Metallzentrum  $\eta^2$ -gebundenen Benzens zurückgeführt werden.<sup>[97, 103]</sup>

Von besonderer Bedeutung ist der experimentelle Befund, daß nach dem H/D-Austausch vier D-Atome am Iridium nachgewiesen wurden. Dies ist nicht mit einem klassischen Polyhydrido-Komplex **16** vereinbar. Bei diesem Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex handelt es sich um einen 18-Valenzelektronen-Komplex mit einem 5d-Übergangsmetall in der höchsten stabilen Oxidationsstufe. Die Koordination eines weiteren Liganden kann als höchst unwahrscheinlich betrachtet werden, da die Besetzung des niedrigsten, unbesetzten Molekülorbitals eines solchen Komplexes energetisch sehr ungünstig ist.<sup>[104]</sup> Die Bildung eines 16-Valenzelektronen-Komplexes durch Eliminierung von Wasserstoff vor dem H/D-Austausch wäre vorstellbar. In diesem Fall würde man allerdings erwarten, daß der Wasserstoff aus der Lösung diffundiert und zur Rückreaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Die Umsetzung des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** mit Kaliumhydrid in  $[D_8]$ THF zum Trideuterido-iridium(V)-Komplex **90** hat gezeigt, daß die Aktivierung von THF möglich ist. Diese verläuft in diesem Fall vermutlich über den Dihydrido-iridium(III)-Komplex **18**. In  $[D_8]$ THF zeigte der Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex **16** bei Raumtemperatur allerdings keinen H/D-Austausch.

Der H/D-Austausch des Tetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **16** in  $[D_6]$ Benzen ist über einen nicht-klassischen Polyhydrido-Komplex vorstellbar (Abb. **74**).



In  $[D_8]$ THF wurde zwar kein H/D-Austausch beobachtet, allerdings findet hier die Koordination über das Sauerstoffatom und nicht über eine  $\pi$ -C-C-Bindung statt, welche die zu aktivierende C-H-Bindung in die Nähe des aktiven Zentrums bringt.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit bietet die Annahme eines möglichen Gleichgewichtes zwischen dem Tetrahydridoiridium(V)-Komplex **16** und dem Dihyridoiridium(III)-Komplex **18** in Benzen (Abb. 76).

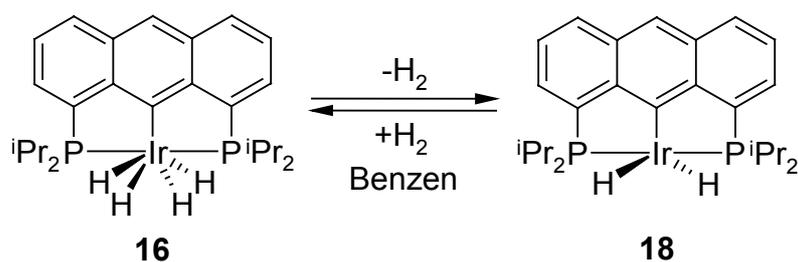


Abb. 76: Hypothetisches Gleichgewicht zwischen 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoiridium(V) **16** mit 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldihyridoiridium(III) **18** und Wasserstoff in Benzen.

In THF dürfte ein solches Gleichgewicht dann jedoch nicht vorliegen, was allerdings nicht nachvollziehbar erscheint.

Die Bildung des Dihyridoiridium(III)-Komplexes **18** aus dem Tetrahydridoiridium(V)-Komplex **16** konnte experimentell nicht beobachtet werden, doch wäre dies auch mit einem möglichen Gleichgewicht ( $\text{16} \rightleftharpoons \text{18} + \text{H}_2$ ) im Einklang, das weit auf der Seite des Tetrahydridoiridium(V)-Komplexes **16** liegt (vgl. Abb. 76). Die Bildung analytisch nicht nachweisbarer Mengen des katalytisch aktiven Dihyridoiridium(III)-Komplexes **18** würde für die beobachtete Umsetzung mit  $[D_6]$ Benzen ausreichen. Allerdings besteht dann immer noch das Problem zu erklären, was den freigesetzten Wasserstoff daran hindert, aus der Lösung zu diffundieren. Die Bildung des Dihyridoiridium(III)-Komplexes **18** in Gegenwart von Benzen, nicht aber in Gegenwart von THF, müßte dann auf die koordinierende Eigenschaft von Benzen zurückgeführt werden. Daß die Koordination des Benzens bei dieser Reaktion eventuell von Bedeutung sein kann, zeigte ein Versuch unter Verwendung von  $[D_{12}]$ Cyclohexan, in dem wie schon zuvor in  $[D_8]$ THF kein H/D-Austausch stattfand.

Allerdings ist die Phenyl-Ir-Bindung ca. 25 kcal/mol stabiler als die Cyclohexyl-Ir-Bindung, so daß die aufzuwendende Energie zur C-H-Bindungsspaltung bei der Aktivierung von Benzen eher kompensiert wird.[102]

Die zwei Hypothesen (Abb. 75 und 76) zur Erklärung der H/D-Austauschreaktion am Iridiumzentrum des Tetrahydridoiridium(V)-Komplexes **16** mit  $[D_6]$ Benzen, unter Bildung des deuterierten Tetradeuteridoiridium(V)-Komplexes **94**, eignen sich nur unzureichend zur Erklärung des experimentellen Ergebnisses, warum es nicht zur Eliminierung von molekularem Wasserstoff kommt.

Eine interessante Erklärung für den H/D-Austausch des Tetrahydridoiridium-Komplexes **16** mit  $[D_6]$ Benzen, welche die diskutierte Problematik löst, bietet die Vorstellung, daß die Austauschreaktionen über einen Interchange-Mechanismus stattfinden. Hierbei kann das  $[D_6]$ Benzen oxidativ am Iridiumzentrum addieren, wobei die Cyclometallierung zum Anthryl-Liganden gleichzeitig durch reduktive Eliminierung (Rückbildung der C-(9-H)-Bindung) aufgehoben wird (Abb. 77).

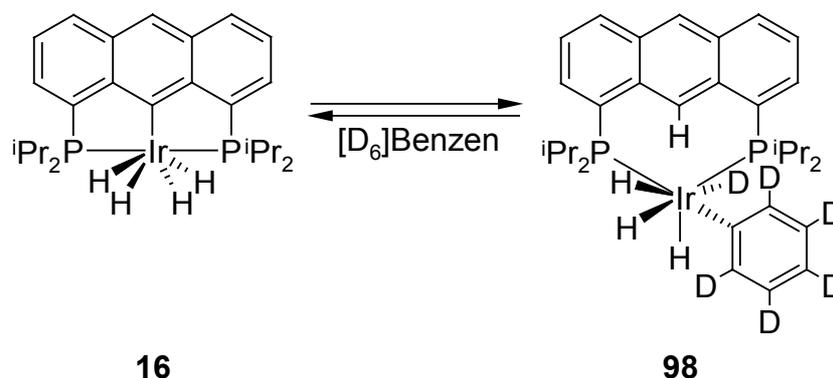


Abb. 77: Hypothese zur Erklärung der H/D-Austauschreaktion über einen Austausch-Mechanismus unter Rückbildung zum ausschließlich koordinativ gebundenen 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen-Liganden.

Aus energetischer Sicht sollte bei dieser Reaktion keine große Änderung stattfinden, da für die reduktive Eliminierung des Anthryl-Liganden  $[D_6]$ Benzen oxidativ addiert wird. Vermutlich unterscheiden sich die Komplexe **16** und **98** überwiegend durch die höhere sterische Spannungsenergie von **98**. Dieser Mechanismus bietet somit eine Erklärung für die Bildung des Tetradeuteridoiridium(V)-Komplexes **94**, ohne daß die 18-Valenzelektronenregel verletzt und molekularen Wasserstoff eliminiert werden muß. Die reversible

Cyclometallierung des 2,6-Bis(diorganylphosphinomethyl)phenyl-Liganden wurde bereits für PCP-Pincer-Komplexe postuliert und konnte auch beobachtet werden.<sup>[82, 83, 106]</sup> Die Bildung der vermuteten Zwischenstufe **98** steht zudem im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen zur Bildung des Vorkoordinations-Komplexes **44** (siehe Kapitel 2/11).

Die unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeiten an den 3,6- und den 4,5-H-Positionen des Anthracen-Gerüsts sind auf sterische Hinderungen bei der C-H-Aktivierung zurückzuführen. An der 4,5-Position wurde aufgrund der *peri*-Stellung zum 10-H-Atom nur ein langsamer Austausch festgestellt. Die 3,6-Position ist gut erreichbar und tauscht schnell aus. Das 10-H-Atom befindet sich in *peri*-Stellung zu zwei Wasserstoffatomen (4-H und 5-H). An dieser Position fand deshalb kein Isotopenaustausch statt. Die 2,7-Position wird durch die sperrigen *iso*-Propylgruppen geschützt, so daß hier ebenfalls kein Austausch eintrat.

Der H/D-Austausch an den Methylgruppen erscheint unverständlich, da in [D<sub>8</sub>]THF und [D<sub>12</sub>]Cyclohexan kein Austausch beobachtet wurde. Die C-H-Aktivierung nichtterminaler Wasserstoffatome ist aus sterischen Gründen allerdings deutlich erschwert.<sup>[97, 102]</sup> Eine intramolekulare Aktivierung der Methylgruppen, welche thermodynamisch begünstigt wäre, könnte den selektiven H/D-Austausch ebenfalls erklären.<sup>[91]</sup> Die Bildung gespannter, viergliedriger Cyclometallierungsprodukte wurde bei Phosphiniridium-Komplexen bei niedriger Temperatur bereits beobachtet.<sup>[107]</sup>

Anhand von 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)-4-methoxyphenylchlorohydroiridium(III) **99** zeigte Mayer mittels <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Analysen und Röntgenstrukturanalyse, daß die intramolekulare oxidative Addition einer *tert*-Butylgruppe des 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)-4-methoxyphenyl-Liganden unter Bildung eines viergliedrigen Metallacyclus bereits bei Raumtemperatur möglich ist (Abb. 78).<sup>[92]</sup>

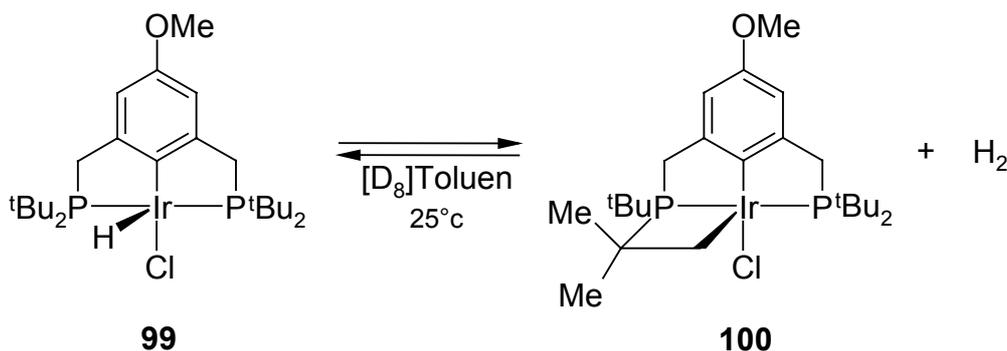
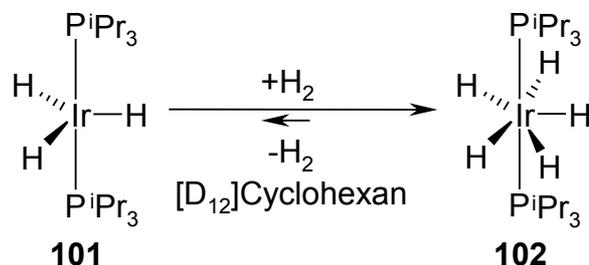


Abb. 78: Reaktion von 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)-4-methoxyphenylchlorohydridoiridium(III) **99** zum zweifach cyclometallierten Iridium(III)-PCP-Pincer-Komplex **100**.<sup>[92]</sup>

Die C-H-Aktivierung der Methylgruppen verläuft über die Wechselwirkung des  $\sigma$ -Molekülorbitals der C-H-Bindung mit einem unbesetzten Orbital des Übergangsmetalls (siehe Kapitel 2/11).<sup>[1, 4, 26, 79, 99]</sup> Die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen des Tetrahydroiridium(V)-Komplexes **16** wurden nicht ausgetauscht. Sie werden zum einen durch die Methylgruppen für einen intermolekularen Austausch abgeschirmt,<sup>[97, 99]</sup> zum anderen sollte ein intramolekularer Austausch sterisch nicht mehr möglich sein.

Der Pentahydridobis(tri-*iso*-propylphosphino)iridium(V)-Komplex **102** zeigte in  $[\text{D}_6]$ Benzen ebenfalls einen Isotopenaustausch.<sup>[108, 109]</sup> Mittels  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Analysen wurde der H/D-Austausch an den *iso*-Propylgruppen und am Iridiumzentrum festgestellt.<sup>[108]</sup> Ob hierbei allerdings der Pentadeuterido-Komplex oder der Trideuterido-Komplex entstanden war wurde nicht berichtet. Ein H/D-Austausch der Methinprotonen wurde nicht erwähnt. Vermutlich wurden keine  $^2\text{H}$ -NMR-Analysen durchgeführt, so daß eine genaue Auswertung des Experimentes nicht erfolgte. Der Pentahydridoiridium(V)-Komplex **102** besitzt als Feststoff zwar die Struktur eines klassischen Hydrido-Komplexes,<sup>[110]</sup> es ist jedoch bekannt, daß sich der Komplex, beispielsweise in  $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan, mit dem Trihydroidoiridium(III)-Komplex **101** im Gleichgewicht<sup>[109]</sup> befindet (Abb. 79). Das Gleichgewicht liegt zwar deutlich auf der Seite des Pentahydridoiridium(V)-Komplexes **102**, allerdings liegt die Vermutung nahe, daß die Reaktion über den Trihydridobis(tri-*iso*-propyl-

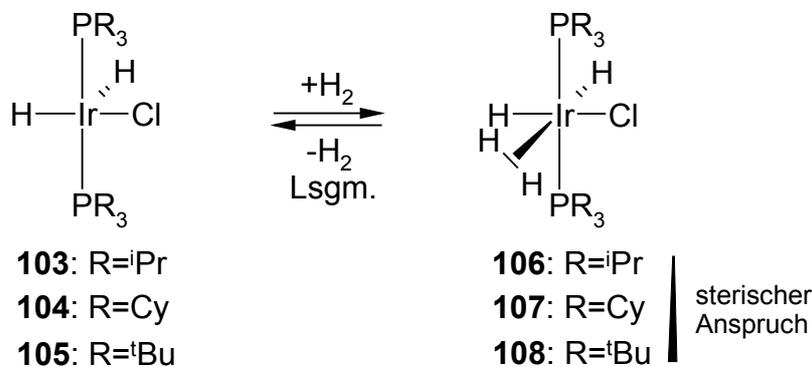
phosphino)iridium(III)-Komplex **101** stattfindet. In  $[D_{12}]$ Cyclohexan wurde, wie im Fall des Tetrahydridoiridium(V)-Komplexes **16**, kein Isotopenaustausch beobachtet.<sup>[109]</sup>



Struktur als Feststoff

Abb. 79: Gleichgewicht zwischen Trihydridobis(tri-*iso*-propylphosphin)iridium(III) **101** und Wasserstoff mit Pentahydridobis(tri-*iso*-propylphosphin)iridium(V) **102**.<sup>[109]</sup>

*Jensen* untersuchte die Bildungsgeschwindigkeiten der Chlorodihydridoiridium(III)-Komplexe **103**, **104** und **105** aus den entsprechenden Chloro- $\eta^2$ -dihydrogen-dihydridoiridium(III)-Komplexen **106**, **107** und **108** sowie die H/D-Austauschreaktionen in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln (Abb. 80).<sup>[105]</sup>



Lsgm.:  $[D_8]$ THF,  $[D_2]$ Methylenchlorid,  $[D_8]$ Toluen

Abb. 80: Gleichgewichtsreaktion zwischen Chlorodihydridobis(trialkylphosphin)iridium(III)-Komplexen (**103-105**) und Wasserstoff mit Chloro- $\eta^2$ -dihydrogen-dihydridobis(trialkylphosphin)iridium(III)-Komplexen (**106-108**).<sup>[105]</sup>

Es stellte sich heraus, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffeliminierung vom sterischen Anspruch der Alkylreste abhängt. Der analoge Sachverhalt wurde bei den Tetrahydridoiridium(V)-Komplexen **15** und **16** beobachtet. Die Gleichgewichtslage für die drei Reaktionen befand sich auf der Seite der Chlorodihydridoiridium(III)-Komplexe **103**, **104**

und **105**. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß es sich bei den Chloro- $\eta^2$ -dihydrogen-dihydrido-iridium(III)-Komplexen um nicht-klassische Polyhydrido-Komplexe handelt.

Der Komplex **103** zeigte in  $[D_8]$ THF,  $[D_2]$ Methylenchlorid und  $[D_8]$ Toluen bereits nach 24 Stunden bei Raumtemperatur einen fortgeschrittenen H/D-Austausch, während die Komplexe **104** und **105** erst nach einer Reaktionszeit von mehreren Wochen den gleichen Umsatz erkennen ließen. Dieses Ergebnis kann als Erklärung für die höhere C-H-Aktivität für den H/D-Austausch mit  $[D_6]$ Benzen im Fall des Tetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **16** gegenüber dem Dihydrido-iridium(III)-Komplex **6** herangezogen werden.

## 2/14 Versuch der Bestimmung des Iridium-Wasserstoff-Bindungsmodus im 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V)-Komplex **16**: klassischer vs. nicht-klassischer Wasserstoff-Übergangsmetall-Komplex

### 2/14/1 Klassische und nicht-klassische Wasserstoff-Übergangsmetall-Komplexe

Wasserstoff-Übergangsmetall-Komplexe können in zwei Arten unterteilt werden. Diese werden nach der M-H-Bindung als klassische oder nicht-klassische Komplexe bezeichnet.<sup>[1, 111, 112]</sup> In den klassischen Komplexen liegen kovalente Bindungen zwischen dem Übergangsmetall und den Wasserstoffatomen vor (Abb. **81**). Ordnet man dem Metall und dem Wasserstoffatom Oxidationsstufen zu, so erhält das Übergangsmetall formal eine um +1 höhere Oxidationsstufe und der Wasserstoff wird als Hydrid mit der Oxidationsstufe -1 betrachtet. Bei den nicht-klassischen Komplexen handelt es sich um  $\eta^2$ -Dihydrogenmetall-Komplexe. In diesen Komplexen ist die H-H-Bindung nicht gespalten und überlappt mit einem unbesetzten Orbital des Übergangsmetalls. Es handelt sich also um eine koordinative Bindung.



Abb. **81**: Definition: klassischer und nicht-klassischer Wasserstoff-Komplex.

Die Bildung eines Wasserstoff-Metall-Komplexes aus einem Metall-Komplex und Wasserstoff kann in mehrere Reaktionsschritte unterteilt werden. In Lösung findet im ersten Schritt eine Ligandensubstitution, im allg. Fall eines Solvensmoleküls, durch ein Wasserstoffmolekül statt. Da ein Wasserstoffmolekül weder nichtbindende Elektronenpaare noch  $\pi$ -Elektronen besitzt, stehen hierfür nur die Elektronen der  $\sigma$ -H-H-Bindung zur Verfügung. Das  $\sigma$ -Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls überlappt mit einem unbesetzten Übergangsmetall-Orbital (z.B. p- oder d-Orbital) (Abb. 82). Diese Überlappung führt zu einer bindenden Wechselwirkung zwischen dem Metall und der  $\sigma$ -Bindung des Wasserstoffmoleküls. Das ursprüngliche Elektronenpaar der  $\sigma$ -H-H-Bindung wird dadurch über drei Zentren verteilt. Die H-H-Bindung wird durch diese sog. Hinbindung geschwächt, allerdings nicht gespalten. Durch die Überlappung eines besetzten d-Orbitals des Übergangsmetalls mit dem unbesetzten  $\sigma^*$ -Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls kann das Metall Elektronendichte auf das Wasserstoffmolekül übertragen. Diese erhöhte Elektronendichte im  $\sigma^*$ -Molekülorbital führt zu einer weiteren Bindungsschwächung im Wasserstoffmolekül. Ist die rückbindende Wechselwirkung stark genug, so wird die H-H-Bindung gespalten, und es bildet sich ein klassischer Dihydrido-Übergangsmetall-Komplex (vgl. Diskussion zur agostischen Wechselwirkung und Cyclometallierung von C-H-Bindungen in Kapitel 2/11).

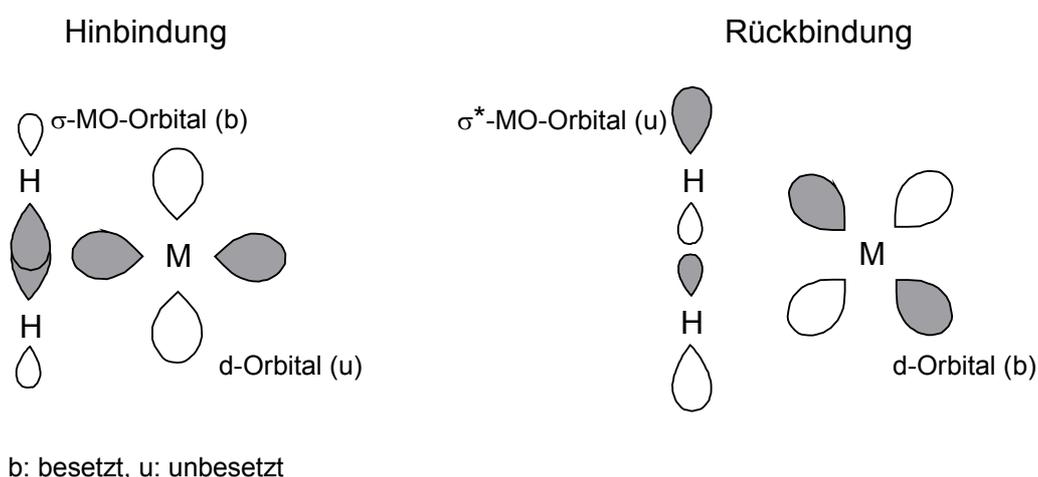


Abb. 82: Hin- und Rückbindung zwischen molekularem Wasserstoff und einem Übergangsmetall.

Die ersten isolierten und als nicht-klassische Wasserstoff-Übergangsmetall-Komplexe charakterisierten Verbindungen gehen auf *Kubas* zurück (Abb. 83).<sup>[113]</sup>

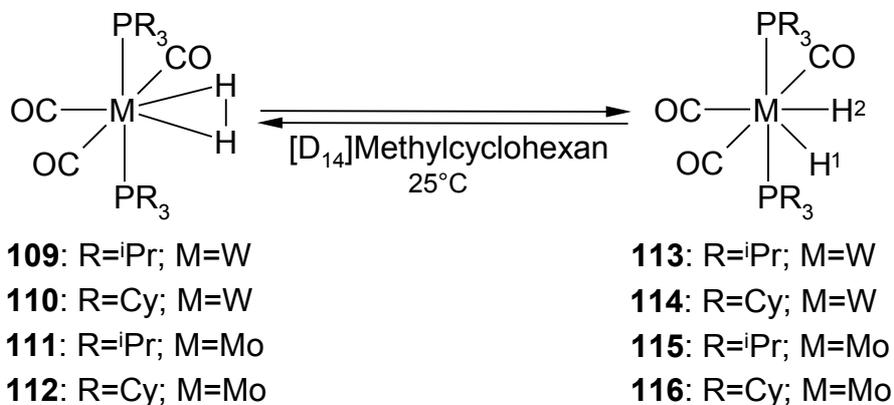


Abb. 83: Erste isolierte und charakterisierte nicht-klassische Wasserstoff-Komplexe **109-112**.<sup>[113]</sup>

Mittels NMR-spektroskopischer Analysen konnte *Kubas* zeigen, daß der Tricarbonyl- $\eta^2$ -dihydrogen-bis(triphenylphosphin)wolfram(0)-Komplex **109** in Lösung im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Tricarbonyldihydridobis(triphenylphosphin)wolfram(II)-Komplex **113** steht.<sup>[114, 115]</sup>

Die Identifizierung des vorliegenden Bindungsmodus kann über verschiedene Analysenmethoden erfolgen.<sup>[111, 112]</sup> Die eindeutigste Methode ist die Neutronenbeugung. Mit dieser Methode lassen sich die Wasserstoffatome direkt lokalisieren, allerdings werden dazu große Einkristalle (ca. 10 mm<sup>3</sup>)<sup>[111]</sup> benötigt, deren Züchtung im allg. nicht unproblematisch ist.

Eine wesentlich einfachere Analyse kann unter Verwendung der IR-Spektroskopie erfolgen. Hinweise auf das Vorliegen eines  $\eta^2$ -Dihydrogen-Übergangsmetall-Komplexes können durch die Messung der H-H-, H-D- bzw. D-D-Valenzschwingung erhalten werden.

Mittels dieser beiden Methoden sind jedoch nur Aussagen über die Bindungsstruktur im Festkörper möglich.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Aufnahme von *INS* (*inelastic neutron scattering*)-Spektren.<sup>[116]</sup> Mit dieser Technik werden Vibrationsspektren aufgenommen, welche Rückschlüsse auf das Vorliegen von M- $\eta^2$ -H<sub>2</sub>- und M-H-Bindungen zulassen.

Mittels NMR-spektroskopischer Messungen lassen sich ebenfalls Hinweise auf die vorliegenden Bindungsverhältnisse in Polyhydrido-Komplexen erhalten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde für den  $\eta^2$ -gebundenen Wasserstoff des Komplexes **109** ein breites Signal bei  $\delta = -4.5$  ppm ( $[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan,  $25^\circ\text{C}$ ) und für den im Gleichgewicht befindlichen Dihydrido-Komplex **113** ein 1:2:1-Triplettsignal bei  $\delta = -3.7$  ppm ( $^2J_{\text{H,P}} = 37.9$  Hz) gemessen.<sup>[115]</sup> Bei  $-58^\circ\text{C}$  wurde zusätzlich ein schwaches breites Signal bei  $\delta = -2.4$  ppm detektiert, welches von einem der nun unäquivalenten Hydride ( $\text{H}^1$  bzw.  $\text{H}^2$ ), erzeugt wurde. Der zum  $\eta^2$ -Dihydrogenwolfram(0)-Komplex **109** analoge monodeuterierte Komplex lieferte ein 1:1:1-Signal bei  $\delta = -4.2$  ppm ( $^1J_{\text{H,D}} = 33.5$  Hz,  $[\text{D}_8]$ Toluen,  $35^\circ\text{C}$ ).<sup>[114]</sup> Für klassische Dihydrido-Komplexe wird eine H,D-Kopplung unter 2 Hz erwartet.<sup>[111, 114]</sup>

Die heute gängigste Methode, die *Inversion Recovery*-Technik, wurde von *Crabtree* entwickelt.<sup>[117-120]</sup> Hierbei handelt es sich um eine NMR-Methode, die mit üblichen *FT(fourier-transformation)*-NMR-Spektrometern durchgeführt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels der *Inversion Recovery*-Technik versucht, die Ir-H-Bindungsverhältnisse im Tetrahydridoiridium-Komplex **16** zu bestimmen. Zum Verständnis der bei dieser Technik ablaufenden Prozesse sind im folgenden einige Erläuterungen wiedergegeben.

## 2/14/2 Die *Inversion Recovery*-Technik<sup>[121-124]</sup>

Wird eine Substanz in ein homogenes Magnetfeld  $B_0$  mit der Feldlinienrichtung  $z$  gegeben, so richten sich die magnetischen Momente  $\mu$  der Kerne entlang dieses Magnetfeldes aus (Abb. **84**). Die aus den einzelnen magnetischen Kernmomenten  $\mu$  gebildete makroskopische Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  wird deshalb als longitudinale Magnetisierung bezeichnet. Aufgrund der vorliegenden Phasenverschiebung der präzedierenden magnetischen Kernmomente  $\mu$  liegt keine makroskopische Magnetisierung in der  $x,y$ -Ebene vor. Diese Magnetisierung  $M_{x,y}$  wird als transversale Magnetisierung bezeichnet.

Wird eine Substanz mittels eines Senders aus  $x$ -Richtung mit einem linearpolarisiertem HF-(Hochfrequenz)-Impuls  $B_1$  bestrahlt, so kommt es zu einer Wechselwirkung mit den magnetischen Kernmomenten. Dies führt zu einer neuen Ausrichtung der makroskopischen

Magnetisierung  $M$ , welche sich nun aus den Vektoren  $M_z$  und  $M_{x,y}$  zusammensetzt. Der Auslenkungs- oder Drehwinkel  $\alpha$  ist abhängig von der Leistung und der Zeit des Impulses.

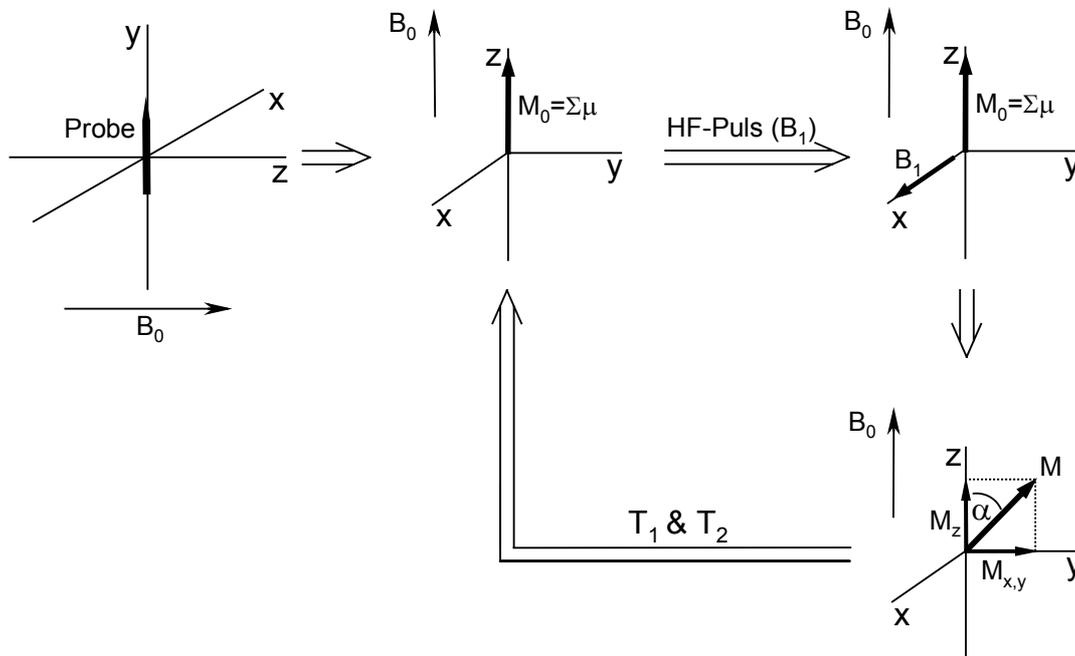


Abb. 84: Definition der kartesischen Koordinaten zur Verdeutlichung der longitudinalen und transversalen Magnetisierung.

Nach einer bestimmten Zeit ist die Einstellung der thermischen Gleichgewichtslage, die Magnetisierung  $M_0$ , wieder hergestellt. Dieser Vorgang wird als Relaxation, die benötigte Zeit als Relaxationszeit  $T$  bezeichnet. Im Fall einer longitudinalen Magnetisierung spricht man von der longitudinalen Relaxation, welche auch als Spin-Gitter-Relaxation (Zeit  $T_1$ , Gitter = Umgebung) bezeichnet wird. Bei der transversalen Magnetisierung spricht man von der transversalen Relaxation, diese wird auch als Spin-Spin-Relaxation (Zeit  $T_2$ ) bezeichnet. Die Relaxationen verlaufen über verschiedene Mechanismen. Bei der Spin-Gitter-Relaxation wird die freiwerdende magnetische Energie in Form von Wärme auf die Umgebung übertragen. Dieser Prozess läuft im wesentlichen über die folgenden Wechselwirkungen ab.

1. Spin-Gitter-Relaxation durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit magnetischen Momenten benachbarter Moleküle. Hierbei kann es sich um magnetische Momente, hervorgerufen durch Kern- oder Elektronenspins paramagnetischer Substanzen (z.B. Sauerstoff) handeln. Dies ist der Hauptprozess in Flüssigkeiten.

2. Die Rotationen und Translationen von Molekülen führen zum Aufbau eines Magnetfeldes, die Wechselwirkung dieses Feldes mit dem longitudinalen Magnetfeld der angeregten Kernspins kann zur Relaxation führen.
3. Kerne mit einem Spin größer als  $\frac{1}{2}$  besitzen eine anisotrope Ladungsverteilung und somit ein Quadrupolmoment. Dieses kann mit den Elektronen eines angeregten Kerns wechselwirken, was zu einer longitudinalen Relaxation führen kann.

Bei der Spin-Spin-Relaxation führt die Wechselwirkung zwischen benachbarten Kernspins zur Einstellung des Gleichgewichtes der transversalen Magnetisierung. Diese Form der Relaxation spielt für die Bestimmung der Ir-H-Bindungsverhältnisse keine Rolle, deshalb wird dieser Prozeß nicht weiter erläutert.

Zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  bedient man sich der *Inversion Recovery*-Technik. Hierzu wird die im Magnetfeld befindliche Probe einem  $180^\circ$ -HF-Impuls aus x-Richtung ausgesetzt (Abb. 85). Das magnetische Gleichgewichtsmoment  $M_0$  wird dadurch invertiert. Nach verschiedenen Relaxationszeiten  $\tau$  wird die Probe mit einem  $90^\circ$ -HF-Impuls bestrahlt. Der Vektor der Magnetisierung wird dabei in die x,y-Ebene ausgerichtet. Da die makroskopischen Magnetisierungen sich aus den magnetischen Momenten der Kernspins zusammensetzen, unterliegen auch diese einer Präzessionsbewegung. Diese wurde aufgrund der besseren Übersichtlichkeit bei den Abbildungen allerdings nicht berücksichtigt. Das relaxierende magnetische Wechselfeld, welches durch die Präzession von  $M_{x,y}$  erzeugt wird, wird mittels einer Empfängerspule registriert. Aus dem Empfangssignal, welches als freier Induktionsabfall (*FID: free induction decay*) bezeichnet wird, erhält man nach der *Fourier-Transformation* das Spektrensignal.

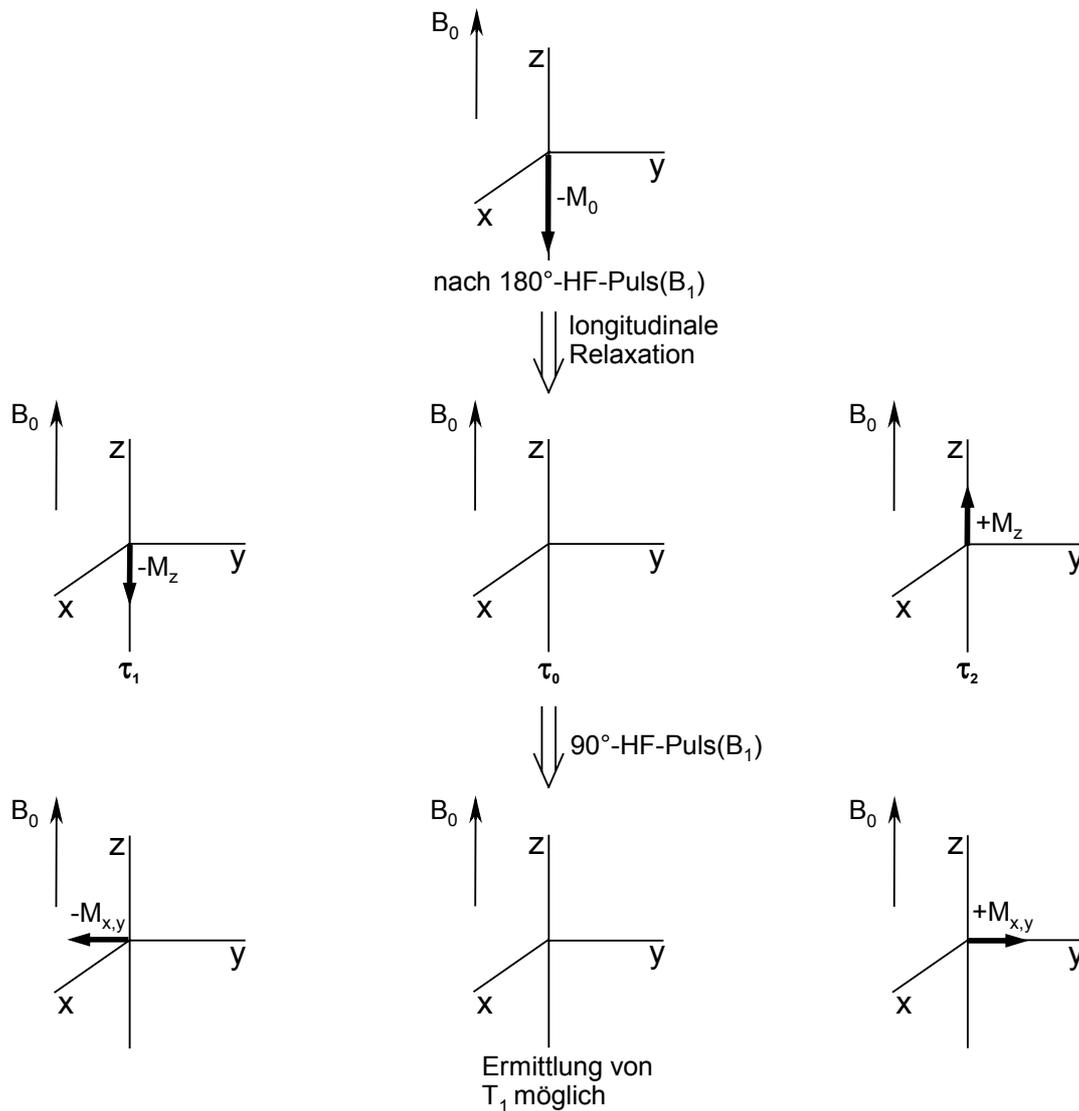


Abb. 85: Schematische Darstellung zur Entstehung des *FID*-Signals zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$ .

Durch Variation der Relaxationszeiten  $\tau$  erhält man die Zeit  $\tau_0$ , zu welcher die  $x,y$ -Magnetisierung null ist. Hier gilt die Beziehung:

$$\tau_0 = T_1 \ln 2$$

Die longitudinale Relaxationszeit ist von verschiedenen äußeren Parametern abhängig.<sup>[117, 118]</sup> Bei nicht-klassischen Wasserstoff-Übergangsmetall-Komplexen ist  $T_1$  direkt proportional zu  $r^6$  ( $r$  = H-H-Bindungslänge). Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen des koordinativ gebundenen Wasserstoffs wird hier deshalb als

dominierend angenommen, so daß man davon ausgeht, daß andere Kernmomente (z.B. vom Lösungsmittel) vernachlässigbar sind.

Die Theorie zur longitudinale Relaxation sagt voraus, daß die Zeit  $T_1$  temperaturabhängig ist. Diese Abhängigkeit wird bei den nicht-klassischen Komplexen und bei Polyhydrido-Komplexen, welche über eine Fluktuation zwischen den M-H- und  $M-\eta^2-H_2$ -Bindungen verfügen, beobachtet.<sup>[117]</sup> In den Polyhydrido-Komplexen mit fluktuierendem Wasserstoffbindungsmodus zeigt sich diese Temperaturabhängigkeit auch für die klassisch gebundenen Wasserstoffatome. Bei Variation der Temperatur durchläuft  $T_1$  ein Minimum  $T_1(\text{min})$ , welches im allg. in einem Temperaturbereich von  $-20^\circ\text{C}$  bis  $-100^\circ\text{C}$  liegt.<sup>[118, 125]</sup> Die  $T_1(\text{min})$ -Werte sind zum Vergleich von  $T_1$ -Werten verschiedener Wasserstoff-Übergangsmetall-Komplexe geeignet. Dabei ist die Angabe der Meßfrequenz des verwendeten NMR-Spektrometers notwendig, da die  $T_1(\text{min})$ -Werte direkt proportional zum Magnetfeld  $B_0$  des NMR-Gerätes sind,<sup>[118, 125, 126]</sup> d.h. eine  $T_1(\text{min}, 500 \text{ MHz})$ -Zeit ist doppelt so groß, wie die entsprechende  $T_1(\text{min})$ -Zeit bei Verwendung eines 250 MHz-NMR-Spektrometers.

Für Hydrido-Übergangsmetall-Komplexe liegen die  $T_1(\text{min}, 250 \text{ MHz})$ -Zeiten im allg. nicht unter 50 ms, für nicht-klassische Komplexe nicht über 35 ms.<sup>[118]</sup> Diese Einteilung sollte allerdings nur als Richtlinie angesehen werden.

### **2/14/3 Diskussion der Ergebnisse der *Inversion Recovery*-NMR-Messungen des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V)-Komplexes 16**

Zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse der Ir-H-Bindungen im Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex **16** wurden mehrere *Inversion Recovery*-NMR-Messungen (400 MHz) anhand des Hydrid-Triplettsignals bei  $\delta = -9.4 \text{ ppm}$  ( $^2J_{H,P} = 10.1 \text{ Hz}$ ) zur Bestimmung der  $\tau_0$ -Zeiten durchgeführt. Die Messungen fanden in einem Temperaturbereich von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $27^\circ\text{C}$  statt. In diesem Bereich trat keine Dekoaleszenz des Triplettsignals auf. Aus den ermittelten  $\tau_0$ -Werten wurden über die o. g. vereinfachte mathematische Beziehung ( $\tau_0 = T_1 \ln 2$ ) die  $T_1(400 \text{ MHz})$ -Werte ermittelt (Tab. 4).

Tab. 4: Ergebnisse der  $T_1$ -Messungen (400 MHz,  $[D_8]THF$ ,  $T_1(\text{min})$ ) für das Hydrid-Triplettsignal ( $\delta = -9.4$  ppm,  $^2J_{H,P} = 10.1$  Hz) von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **16**.

Temperatur [°C]	$\tau_0$ [s]	$T_1$ [s]
+27	0.160	0.231
-10	0.095	0.137
-30	0.072	0.104
-50	0.060	<u>0.087</u>
-80	0.075	0.108

Die minimale longitudinale Relaxationszeit  $T_1(\text{min}, 400 \text{ MHz})$  betrug 87 ms. Dies ergibt einen  $T_1(\text{min}, 250 \text{ MHz})$ -Wert von 54 ms. Dieser Wert liegt in dem von *Crabtree* vorgeschlagenen Bereich für klassische Wasserstoff-Übergangsmetall-Komplexe. Allerdings liegt der Wert zahlenmäßig an der Grenze. Erwartungsgemäß liegen die  $T_1(\text{min})$ -Zeiten für die klassischen Komplexe durchaus in einem Bereich von 100 ms bis 600 ms oder sogar noch höher und die der nicht-klassischen in einem Bereich von 4 ms bis 50 ms.<sup>[112, 117, 118, 127]</sup>

Für nicht-fluktuierende, elektrisch neutrale  $\eta^2$ -Dihydrogenphosphinrhodium- und -iridium-Komplexe ist ein  $^1H$ -NMR-Signal im Bereich von  $\delta = -3.0$  ppm bis  $\delta = -6.5$  ppm durchaus typisch.<sup>[67-69]</sup> Im allgemeinen wird ein breites  $^1H$ -Signal im Bereich von  $\delta = -3.0$  ppm bis  $\delta = -12.0$  ppm detektiert.<sup>[111]</sup> Eine Feinstruktur aufgrund von Kopplungen mit Heterokernen (z.B. Metall, Phosphor) wird im allg. nicht beobachtet.<sup>[111]</sup>

Die Feinstruktur des Hydridsignals bei Raumtemperatur sowie die fehlende Dekoaleszenz deuten allerdings darauf hin, daß es sich um einen Polyhydrido-Komplex handelt, welcher nur über einen Ir-H-Bindungsmodus verfügt.<sup>[68, 69]</sup>

*Jensen* untersuchte die  $\eta^2$ -Dihydrogenhalogenodihydridobis(tri-*iso*-propylphosphin)-iridium(III)-Komplexe **117** und **119** sowie die entsprechenden Halogenodihydridobis(tri-*iso*-propylphosphin)iridium(III)-Komplexe **118** und **120** in  $[D_8]$ Toluen mittels der *Inversion Recovery*-NMR-Methode.<sup>[105, 128]</sup> Die Ergebnisse sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tab. 5:  $T_1(\text{min})$ -Daten klassischer und nicht-klassischer Polyhydrido-iridium-Komplexe (chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm] bei  $-80^\circ\text{C}$ ).<sup>[105, 128]</sup>

Komplex	$\delta$ [ppm]	$T_1(\text{min})$ [ms]	Meßfrequenz [MHz]
$\text{IrCl}(\text{H})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{H}_2)$ <b>117</b>	<u>-10.7</u> , -32.1	<u>22</u>	300
$\text{IrCl}(\text{H})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ <b>118</b>	-32.1	212	300
$\text{IrBr}(\text{H})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{H}_2)$ <b>119</b>	<u>-10.9</u> , -33.1	<u>54</u>	500
$\text{IrBr}(\text{H})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ <b>120</b>	-33.1	353	500

Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Analyse der Komplexe **117** und **119** erfolgte unter Wasserstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$ . Bei  $-80^\circ\text{C}$  wurden scharfe Hydridsignale mit den in Tab. 5 angegebenen chemischen Verschiebungen gemessen. Mit steigender Temperatur kam es zu einer starken Signalverbreiterung, die im Temperaturbereich von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $-30^\circ\text{C}$  dazu führte, daß nur noch das stark verbreiterte Signal bei ca.  $\delta = -10$  ppm, detektiert werden konnte. Die weitere Temperaturerhöhung äußerte sich in einer Verschärfung des Signals unter gleichzeitiger Verschiebung zu höherer Feldstärke (ca.  $\delta = -28$  ppm). Dieses Ergebnis deutet auf ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem Dihydrido- und dem Tetrahydrido-iridium-Komplex unter Wasserstoffatmosphäre hin.

Der Chloro- $\eta^2$ -dihydrogendihydrido-iridium(III)-Komplex **117** zeigte bei Raumtemperatur ein breites Hydridsignal bei  $\delta = -18.0$  ppm ( $[\text{D}_8]$ Toluen).<sup>[105]</sup> Dies deutet daraufhin, daß ein schneller Austausch zwischen den Wasserstoff-Bindungsmodi stattfindet.

Das Hydridsignal des Bromodihydrido-iridium(III)-Komplex **120** wurde bei  $\delta = -33.1$  ppm ( $[\text{D}_8]$ Toluen,  $25^\circ\text{C}$ ) detektiert und zeigte eine für klassische Hydrido-Komplexe erwartete H,P-Kopplung von 12.9 Hz.<sup>[128]</sup>

Die  $T_1(\text{min})$ -Zeiten der Halogenotetrahydrido-iridium(V)-Komplexe **117** und **119** weisen nach *Jensen* daraufhin, daß am Iridiumzentrum ein Austausch zwischen den Hydrido-Liganden und dem  $\eta^2$ -gebundenen Wasserstoff stattfindet.

Die  $T_1(\text{min})$ -Zeiten der Halogenodihydrido-iridium(III)-Komplexe **118** und **120** wurden unter Argonatmosphäre ermittelt. Die Werte liegen in einer Größenordnung, die für klassische Polyhydrido-Komplexe erwartet werden.

Der in dieser Arbeit ermittelte Wert von 87 ms (400 MHz) für den Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex **16** läßt keine eindeutige Aussage über das Ir-H-Bindungsverhältnis zu. In dem Temperaturbereich von  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $27^{\circ}\text{C}$  traten keine neuen Hydridsignale auf und die Tripletstruktur blieb erhalten. Die chemischen Verschiebungen von  $\delta = -9.0$  ppm in  $[\text{D}_6]$ Benzen und  $\delta = -9.4$  ppm in  $[\text{D}_8]$ THF liegen im Grenzbereich. Die Tripletfeinstruktur ( $^2J_{\text{H,P}} = 10.1$  Hz,  $[\text{D}_8]$ THF) deutet auf einen klassischen Polyhydrido-Komplex hin.

Die beim Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex **15** beobachtete Reversibilität der Wasserstoffaddition setzt ebenfalls voraus, daß eine Ir- $\eta^2$ -H<sub>2</sub>-Bindung vor der Eliminierung vorliegt.<sup>[105]</sup> Daß sich ein solcher  $\eta^2$ -Dihydrogen-Komplex im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Tetrahydrido-Komplex befindet, kann nicht ausgeschlossen werden. Die erhaltene hochaufgelöste Struktur des Hydrid-Triplettsignals ( $^2J_{\text{H,P}} = 9.0$  Hz,  $[\text{D}_8]$ Toluen) des Tetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **15** läßt zwar darauf schließen, daß ein solches Gleichgewicht nicht vorliegt, kann allerdings nicht als strenger Beweis gewertet werden. Es wäre auch vorstellbar, daß ein solches Gleichgewicht weit auf der Seite des klassischen Polyhydrido-Komplexes liegt.

Der Pentahydridobis(tri-*iso*-propylphosphin)iridium(V)-Komplex **102** liegt beispielsweise im Feststoff als klassischer Hydrid-Komplex vor.<sup>[110]</sup> In  $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan gelöst befindet sich der Pentahydrido-iridium(V)-Komplex **102** mit dem Trihydrido-iridium(III)-Komplex **101** im Gleichgewicht.<sup>[109]</sup> Das Gleichgewicht liegt allerdings weit auf der Seite des Pentahydrido-iridium(V)-Komplexes **102**.

Die chemische Verschiebung von nicht-klassischen Wasserstoff-Komplexen liegt im Vergleich zu den Signalen klassischer Komplexe im allg. deutlich tieffeldverschoben.<sup>[67]</sup> Die chemische Verschiebung von  $\delta = -8.3$  ppm ( $[\text{D}_8]$ Toluen) der Hydridsignale des Tetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **15** liegt allerdings ebenfalls im Grenzbereich.

Im Dihydrido-iridium(III)-Komplex **6** liegt das Triplettsignal bei  $\delta = -20.1$  ppm ( $[\text{D}_8]$ Toluen).<sup>[51]</sup> Dieser Wert und die beobachtete H,P-Kopplung von 12.0 Hz können als Hinweis auf das Vorliegen einer klassischen Ir-H-Bindung gewertet werden. Für eine endgültige Beurteilung der Bindungsverhältnisse wäre die Bestimmung der T<sub>1</sub>(min)-Zeit erforderlich.

Der Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex **16** zeigte die beim Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex **15** beobachtete Reversibilität der Wasserstoffkoordination nicht. Die Reversibilität der

Wasserstoffkoordination von  $\eta^2$ -Dihydrogeniridium-Komplexen wurde eingehend untersucht. Neben dem Lösungsmittel<sup>[129]</sup> spielen elektronische<sup>[128, 130]</sup> und sterische<sup>[105]</sup> Ligandeneffekte eine Rolle. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Tetrahydridoiridium(V)-Komplexes **16** in  $[D_6]$ Benzen führte durch H/D-Austausch zur Bildung des Tetradeuteridoiridium(V)-Komplexes **94**. Der Tetrahydridoiridium(V)-Komplex **15** ging in  $[D_8]$ Toluen unter Wasserstoffeliminierung in den Dihydridoiridium(III)-Komplex **6** über.<sup>[20, 51]</sup> Im Gegensatz zu  $[D_8]$ Toluen sollte  $[D_6]$ Benzen die Eliminierung von  $\eta^2$ -koordiniertem Wasserstoff aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs begünstigen. Die Untersuchung mittels der  $^2H$ -NMR-Spektroskopie wies jedoch auf vier Deuterido-Liganden am Iridium hin. Das Lösungsmittel kann somit nicht für die große Stabilität des Tetrahydridoiridium(V)-Komplexes **16** verantwortlich sein. Der elektronische Unterschied der Phosphin-Liganden kann als gering eingestuft werden. Die *tert*-Butylgruppe besitzt im Vergleich zur *iso*-Propylgruppe einen etwas größeren elektronendonierenden Effekt. Dieser führt zu einer geringfügig erhöhten Elektronendichte am Iridium, was sich aufgrund der stärkeren  $\sigma^*$ -d-Rückbindung stabilisierend auf die Ir- $\eta^2$ -H<sub>2</sub>-Bindung auswirkt.<sup>[128, 129]</sup> Untersuchungen zum sterischen Einfluß der Tri-*tert*-butylphosphin-Liganden auf die Stabilität von  $\eta^2$ -H<sub>2</sub>-Iridium-Komplexen im Vergleich zu den Tri-*iso*-propylphosphin-Liganden haben gezeigt, daß der sterisch anspruchsvollere Substituent die  $\eta^2$ -Dihydrogen-Koordination destabilisiert.<sup>[105]</sup> Die stabilisierende elektronische Wirkung verliert offensichtlich gegenüber der destabilisierenden sterischen Wechselwirkung beim Tetrahydridoiridium(V)-Komplexes **15** ihre Bedeutung.

Letztendlich liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den Tetrahydridoiridium(V)-Komplexen **16** und **15** um klassische Polyhydridoiridium(V)-Komplexe handelt, die sich im Gleichgewicht mit den entsprechenden nicht-klassischen Komplexen befinden.

**2/15 Untersuchungen zur Darstellung der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylhydridotrifluormethansulfonatoiridium(III)-Komplexe 124 und 125 sowie der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylhydridoiridium(III)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat-Komplexe 126 und 127**

Im Zuge der Entwicklung von Komplexen, welche sich für den Einsatz als Katalysatoren eignen, wurden zahlreiche kationische Rhodium- und Iridium-Komplexe synthetisiert.<sup>[131-135]</sup> Die Reaktivität solcher Komplexe wird unter anderem durch das Gegenion bestimmt. Ein schwach koordinierendes Anion ist zur Bildung eines aktiven Metallzentrums besser geeignet als ein stark koordinierendes. Die Koordinationschemie der Anionen hängt von ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften ab.<sup>[136, 137]</sup> Anionen, die über Mesomerie negative Ladungen stabilisieren und somit als schlechte Elektronendonatoren wirken, sind ebenso geeignet wie sterisch anspruchsvolle Anionen, bei welchen eine Gruppenthäufung die Koordination verhindert. Neben der guten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln bieten kationische Komplexe unter Verwendung schlecht koordinierender Gegenionen somit einen leichten Zugang zu einem aktiven Metallzentrum.

Als geeignete Anionen haben sich Trifluormethansulfonat ( $\text{OTf}^-$ ) und Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat ( $\text{BAr}_f^-$ )<sup>[138]</sup> erwiesen. Aufgrund der Mesomeriestabilisierung des Triflat-Anions über die drei Sauerstoffatome und den starken -I-Effekt der Fluoratome kann dieses nur als schwacher Donator fungieren. Die kationischen Iridium-Komplexe mit dem nicht-koordinierenden  $\text{BAr}_f^-$ -Anion werden von einem donierenden Lösungsmittel stabilisiert. Diese Lösungsmittel-Metall-Bindungen<sup>[139]</sup> sind im allg. schwächer als die Triflat-Metall-Bindungen, so daß man eine höhere Aktivität bei den  $\text{BAr}_f^-$ -Komplexen erwartet. Dieser Reaktivitätsunterschied wurde von *Bergman* bestätigt.<sup>[139]</sup>

Die Untersuchung von  $\text{BAr}_f^-$ -Komplexen ist überwiegend auf akademisches Interesse zurückzuführen. Die hohen Kosten des im allg. zur Darstellung verwendeten Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borats machen eine industrielle Anwendung solcher Komplexe unwahrscheinlich. Die Untersuchung von Triflat-Komplexen ist besonders beliebt, da Triflat-Komplexe praktisch von allen Metallionen gebildet werden und sie im allg. relativ leicht zugänglich sind.<sup>[137]</sup>

Die gebräuchlichste Darstellungsmethode erfolgt durch Umsetzung eines Halogeno-Komplexes mit Silbertrifluormethansulfonat in Methylenechlorid.[132, 134, 140-144] Die Triebkraft der Reaktion ist auf die freiwerdende Kristallisationswärme bei der Bildung des Silberhalogenids zurückzuführen. Der Nachteil dieser Methode besteht in der hohen Lichtempfindlichkeit des Silbertrifluormethansulfonats, welches sich unter Bildung von elementarem Silber zersetzt.

Werden Alkyl- oder Olefin-Komplexe eingesetzt, so kann die Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure durchgeführt werden.[132, 133, 145, 146] Die Entropieerhöhung bei der Bildung der Produkte ist die Triebkraft der Reaktion.

$\text{BAr}_f^-$ -Komplexe werden im allg. durch Umsetzung der Triflat-Komplexe mit Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat in Methylenechlorid erhalten.[135, 139, 147] Die direkte Synthese aus Halogeno-Komplexen ist unter Umständen ebenfalls möglich.[140]

*Bergman* zeigte anhand des Dichlormethanmethyl- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyltrimethylphosphiniridium(III)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borats **121**, welches Potential zur C-H-Aktivierung in kationischen Komplexen liegt (Abb. **86**).[135, 139, 147]

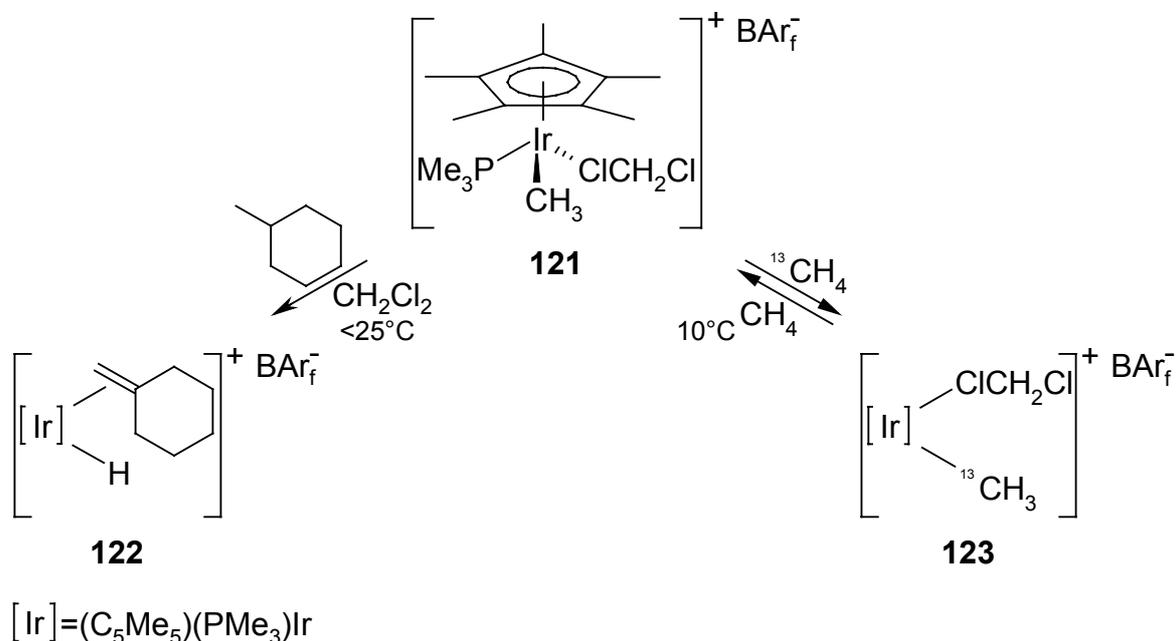


Abb. **86**: C-H-Aktivierung mittels Dichlormethanmethyl- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl-trimethylphosphiniridium(III)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat **121**. [139]

Es handelt sich zwar um stöchiometrische Reaktionen, diese finden jedoch bereits bei Raumtemperatur statt, was die hohe Reaktivität der  $\text{BAr}_f$ -Iridium-Komplexe bestätigt. Der entsprechende Triflat-Komplex wies eine erheblich geringere Aktivität auf.

Zur Entwicklung neuer C-H-aktivierender, kationischer Komplexe wurden Versuche durchgeführt, deren Ziel darin bestand, den Chloro-Liganden der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexe **11** und **12** gegen das schwächer koordinierende Triflat- bzw. das nicht-koordinierende  $\text{BAr}_f$ -Anion auszutauschen (Abb. **87**).

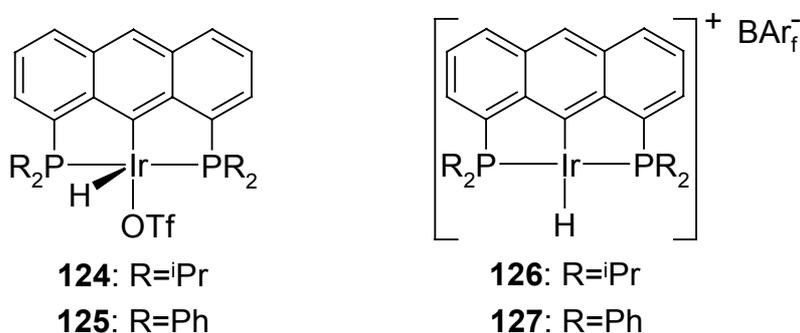


Abb. **87**: Synthesziel: Darstellung von 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylhydrido-trifluormethansulfonatoiridium(III) **124** und **125** sowie der 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylhydrido-iridium(III)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-borate **126** und **127**.

Zur Darstellung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrifluormethansulfonato-iridium(III)-Komplexes **124** wurde der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** mit zwei Äquivalenten Silbertriflat in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Die anfangs rote Lösung färbte sich sehr schnell beige-gelb. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Lösung zeigten, daß keine einheitliche Produktbildung stattfand. Es kam zur Bildung zahlreicher Produkte, welche nicht identifiziert wurden. Daher wurde der Versuch in  $[\text{D}_8]$ THF wiederholt (Abb. **88**). Der Ansatz färbte sich bei der Zugabe des  $[\text{D}_8]$ THF sofort grün. Die grüne Suspension wurde 4 Tage unter Lichtausschluß gerührt. Während dieser Zeit trat keine farbliche Veränderung auf. Die blaßgrüne Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Die Analyse zeigte, daß sich zwei Produkte im Verhältnis 1 zu 1 gebildet hatten, deren chemische Verschiebungen des

Hydridsignale (**124**:  $\delta = -28.5$  ppm, **128**:  $\delta = -28.3$  ppm) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale (**124**:  $\delta = 43.7$  ppm, **128**:  $\delta = 43.9$  ppm) sich kaum unterschieden. Allerdings wies eines der Produkte kein Signal für das Wasserstoffatom 10-H auf, und für die restlichen Wasserstoffatome des Anthracen-Gerüsts wurden zwei  $^1\text{H}$ -Signalsätze von jeweils drei benachbarten aromatischen Protonen detektiert. Dies führte zu der Vermutung, daß neben dem gewünschte Triflat-Komplex **124** der dimere Triflat-Komplex **128** gebildet wurde (Abb. 88).

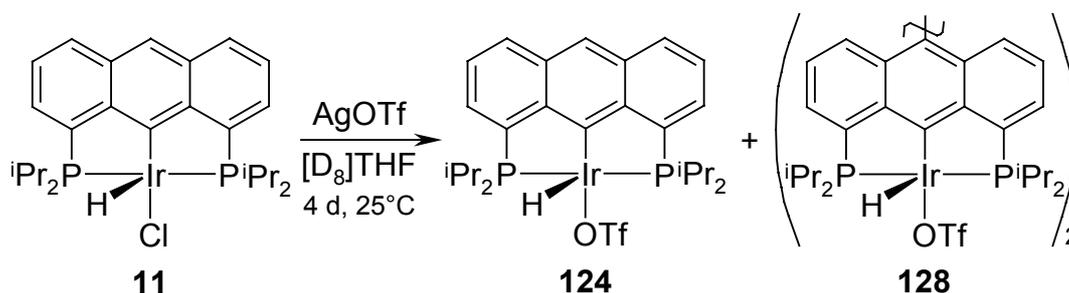


Abb. 88: Bildung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrifluormethansulfonatohydrido-iridium(III)-Komplexes **124** und des Dimer-Komplexes **128** durch Umsetzung des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** mit Silbertrifluormethansulfonat in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ .

Die massenspektrometrischen Untersuchungen mittels EI und ESI (THF) brachten keine Hinweise auf die Struktur der vorliegenden Komplexe. Die Bildung des Dimer-Komplexes **128** erscheint allerdings aufgrund der NMR-Spektren sehr wahrscheinlich. Offenbar führt Silbertrifluormethansulfonat nicht nur zur Abstraktion von Chlorid aus dem Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** sondern auch über einen *SET* (*single electron transfer*)-Redoxprozeß zur oxidativen Dimerisierung der Komplexe **11** und/oder **124** an den Anthracen-Kohlenstoffatomen C-10.

Zur Darstellung des 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylhydrido-trifluormethansulfonato-iridium(III)-Komplexes **125** wurde der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **12** mit Silbertriflat in  $[\text{D}_2]\text{Methylenchlorid}$  umgesetzt. Die Komponenten wurden bei dieser Reaktion 24 Stunden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs beige-gelbe Suspension färbte sich während dieser Zeit gelb. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten, daß es zur Bildung von zwei Produkten im Verhältnis 10 zu 1 kam. Die

Hydridsignale ( $\delta = -25.2$  ppm,  $\delta = -25.5$  ppm) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale ( $\delta = 31.9$  ppm,  $\delta = 31.6$  ppm) zeigten nur geringe Unterschiede der chemischen Verschiebungen. Eine genauere Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums war aufgrund der Signalüberlagerungen im Aromatenbereich nicht möglich. Eventuell kam es auch hier neben dem gewünschten Triflat-Komplex **125** zur Bildung des dimeren Triflat-Komplexes.

Die Umsetzung wurde unter Verwendung von  $[\text{D}_8]\text{THF}$  wiederholt. Der Ansatz wurde allerdings 4 Tage unter Lichtausschluß gerührt (Abb. **89**). Die anfangs braunorange Suspension färbte sich während dieser Zeit dunkelgrün. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der dunkelgrünen Lösung bestätigte die quantitative Umsetzung zum gewünschten Triflat-Komplex **125**.

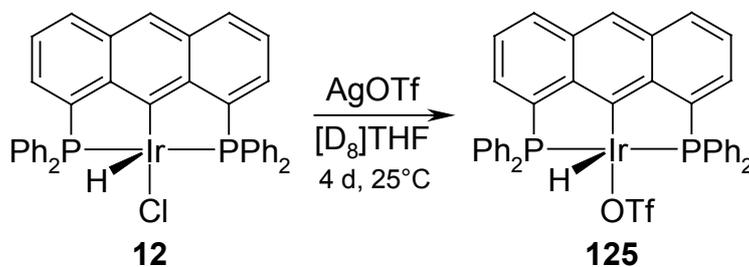


Abb. **89**: Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthryltrifluormethansulfonatohydridoiridium(III) **125**.

Weder der Komplex **124** noch der Komplex **125** zeigten bei Raumtemperatur einen H/D-Austausch mit  $[\text{D}_8]\text{THF}$ .

Die Umsetzungen mit  $\text{NaBAR}_f$  führten bei beiden Chlorohydridoiridium(III)-Komplexen **11** und **12** weder in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid noch in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  zu den gewünschten  $\text{BAR}_f$ -Komplexen **126** und **127**. Bei der Umsetzung des Chlorohydridoiridium(III)-Komplexes **11** mit  $\text{NaBAR}_f$  in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid kam es zur Bildung zahlreicher Produkte. Die rote Lösung verfärbte sich während der Reaktion nicht. Unter Verwendung von  $[\text{D}_8]\text{THF}$  wurde keine Reaktion beobachtet. Das Erwärmen des Ansatzes für 24 Stunden auf  $70^\circ\text{C}$  führte ebenfalls zu keinem Umsatz. Dieses Ergebnis wurde auf die Koordination des Lösungsmittel THF zurückgeführt. Der Syntheseversuch des  $\text{BAR}_f$ -Komplexes **127** in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid führte ebenfalls zu zahlreichen Produkten. Die beige-gelbe Lösung färbte sich während der 24-stündigen

Reaktionszeit orange. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum war aufgrund der vielen Signale sowie der Signalüberlagerungen nicht auswertbar. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurden ebenfalls zahlreiche Signale detektiert. In  $[\text{D}_8]\text{THF}$  konnte keine Reaktion beobachtet werden. Auch bei 24-stündigem Erwärmen des Ansatzes auf  $70^\circ\text{C}$  setzte keine Reaktion ein.

Die Addition von Chlorwasserstoff an den Chlorohydroiridium(III)-Komplex **11** und den Dichloroiridium(III)-Komplex **45** führte zur quantitativen Bildung der Carben-Komplexe **46** und **47** (siehe Kapitel 2/7). Dieses Ergebnis führte zu der Annahme, daß eine analoge Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure möglich sein sollte. Das gebildete 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydridotrifluormethansulfonatoiridium(V) **129** sollte sich möglicherweise anschließend durch Eliminierung von gasförmigen Chlorwasserstoff in den Triflat-Komplex **124** überführen lassen (Abb. 90).

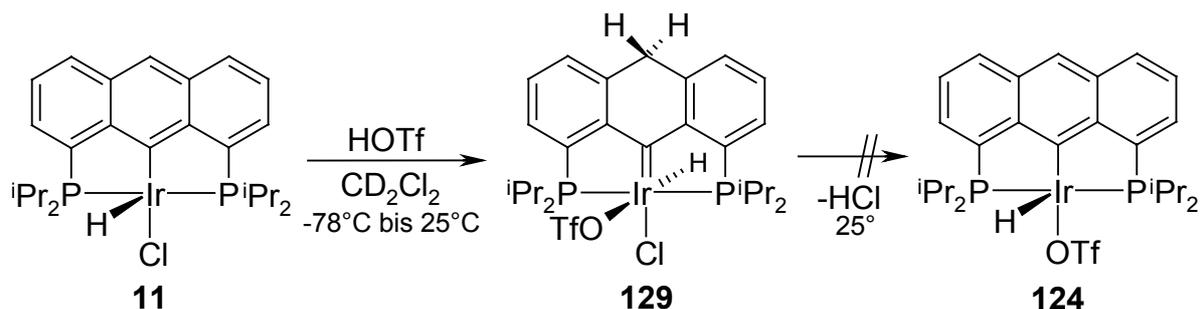


Abb. 90: Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydridotrifluormethansulfonatoiridium(V) **129** durch Addition von Trifluormethansulfonsäure an den Chlorohydroiridium(III)-Komplex **11**.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde der Chlorohydroiridium(III)-Komplex **11** in  $[\text{D}_2]\text{Methylenchlorid}$  gelöst und in ein Schlenk-NMR-Rohr überführt. Die Lösung wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und ca. 0.1 ml Trifluormethansulfonsäure zugegeben. Durch Schütteln wurde die Probe homogenisiert und das NMR-Rohr anschließend abgeschmolzen. Die anfangs rote Lösung färbte sich tiefrot. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Analysen deuteten auf eine quantitative Umsetzung zum Carben-Komplex **129** hin. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $[\text{D}_2]\text{Methylenchlorid}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) zeigte für die 10,10-Dihydroanthracenprotonen ein AB-Spinsystem mit  $\delta_{\text{A}} = 3.9$  ppm und  $\delta_{\text{B}} = 3.6$  ppm ( $^2J_{\text{A,B}} = 27.0$  Hz). Die Probe wurde 48 Stunden später erneut NMR-spektroskopisch analysiert. Eine weitere Reaktion fand

nicht statt. Die Eliminierung von Chlorwasserstoff konnte bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde der Chlorhydridoiridium(III)-Komplex **11** in  $[D_2]$ Methylenchlorid mit Trifluormethansulfonsäuremethylester umgesetzt. Bei dieser Reaktion wurde die Methylierung der 10-Position des Anthracen-Gerüsts erwartet. Der Versuch wurde in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr durchgeführt. Hierzu wurde der Chlorhydridoiridium(III)-Komplex **11** in  $[D_2]$ Methylenchlorid, in einem Schlenk-NMR-Rohr vorgelegt. Die rote Lösung wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wurden ca. 0.1 ml Trifluormethansulfonsäuremethylester zugegeben und die Lösung durch Schütteln homogenisiert. Eine Verfärbung konnte nicht beobachtet werden. Das NMR-Rohr wurde abgeschmolzen und die Probe  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren wiesen daraufhin, daß der Triflat-Komplex **124** und Chlormethan (Singulett-Signal bei  $\delta = 3.0$  ppm) entstanden waren (Abb. 91).

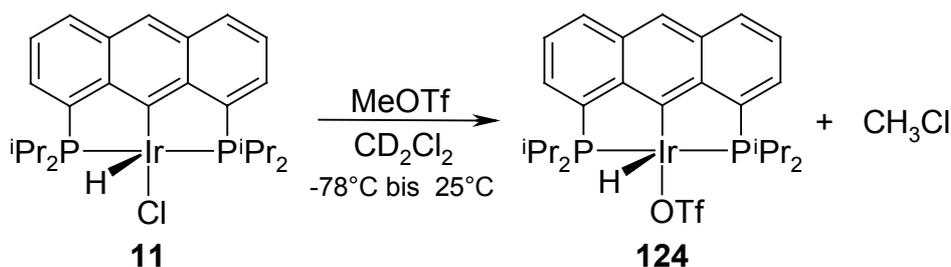


Abb. 91: Synthese von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylhydridotrifluormethansulfonatoiridium(III) **124** durch Umsetzung des Chlorhydridoiridium(III)-Komplexes **11** mit Trifluormethansulfonsäuremethylester.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde das NMR-Rohr unter inerten Bedingungen geöffnet und das Lösungsmittel abkondensiert. Der erhaltene rote Feststoff wurde in  $[D_8]$ THF gelöst. Die gelbgrüne Lösung wurde  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Signallagen stimmten mit denen des Triflat-Komplexes **124** (vgl. Abb. 88) überein. Die anfangs vorliegende Lösung wurde später hochviskos. Dies war darauf zurückzuführen, daß die Probe noch Trifluormethansulfonsäuremethylester enthält. Dieses starke Methylierungsreagenz ist als Initiator der kationischen Polymerisation von THF zu Polytetramethylenoxid geeignet.<sup>[148]</sup>

Die Umsetzung von Halogeno-Übergangsmetall-Komplexen mit Trifluormethansulfonsäuremethylester zu den entsprechenden Triflat-Komplexen und Chlormethan wurde bereits von

anderen Arbeitsgruppen beschrieben.[127, 133] In Analogie dazu wurde auch Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester verwendet.[83, 149]

## 2/16 Theoretische Aspekte zur katalytischen C-H-Aktivierung: Iridium-PCP-Pincer-Komplexe vs. Iridium-PCP-Anthryl-Komplexe

### 2/16/1 Katalysezyklen für die Dehydrierung von Alkanen

Alkane gelten aufgrund ihrer starken unpolaren C-H-Bindungen, welche sich in der hohen Ionisierungsenergie widerspiegelt, der geringen Protonenaffinität und C-H-Acidität als nahezu inerte Verbindungen.[79] Die katalytische C-H-Aktivierung von Alkanen unter Verwendung von Übergangsmetall-Komplexen ist deshalb eine große Herausforderung. Nach theoretischen Berechnungen zur katalytischen, akzeptorlosen C-H-Aktivierung unter Verwendung der Modellverbindung **130**, **131** und **132** kann ein assoziativer und dissoziativer Katalysezyklus durchlaufen werden (Abb. **92**).[20, 150-153] Für den Dihydridoiridium(III)-Komplex **132** wurden *DFT*(*density functional theory*)-Berechnungen[154] zur C-H-Aktivierung von Ethan durchgeführt, die darauf hinweisen, daß bei einer Reaktionstemperatur von 250°C zusätzlich die Möglichkeit eines Austauschmechanismus (I-Mechanismus (interchange)) besteht.[20, 152] Dieser läuft nicht über ein Zwischenprodukt, sondern über einen Übergangszustand unter gleichzeitiger oxidativer Addition des Alkans und reduktiver Eliminierung von Wasserstoff ab.

#### Assoziativer Mechanismus

Beim assoziativen Weg[155] kommt es im ersten Reaktionsschritt zur oxidativen Addition des Alkans an das Metallzentrum. Dies ist mit einem Wechsel der Oxidationsstufe von +3 nach +5 verbunden.[135] Die Annahme, daß die oxidative Addition des Alkans an das Iridiumzentrum über einen  $\sigma$ - $\eta^2$ -Alkan-Komplex verläuft, wird heute allgemein akzeptiert.[1, 26, 79, 99] Die Bildung solcher Komplexe konnte bereits experimentell bestätigt werden.[156-158] Im Gegensatz zu den  $\eta^2$ -Dihydrogen-Komplexen sind  $\sigma$ - $\eta^2$ -Alkan-Komplexe weniger stabil. Die Gründe dafür sind elektronischer und sterischer Natur.[1, 79] Die Elektronendichte

der C-H-Bindung ist am Kohlenstoffatom aufgrund der im Vergleich zu Wasserstoff größeren Elektronegativität erhöht. Für die Wechselwirkung mit einem unbesetzten Orbital des Metalls steht somit weniger effektive Elektronendichte zur Verfügung. Die Überlappung der  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Alkan-Molekülorbitale mit Orbitalen des Metalls ist aufgrund der Substituenten am Kohlenstoffatom ungünstiger als im Fall von molekularem Wasserstoff. Eine sterisch ungehinderte, seitliche Koordination ist nicht möglich.

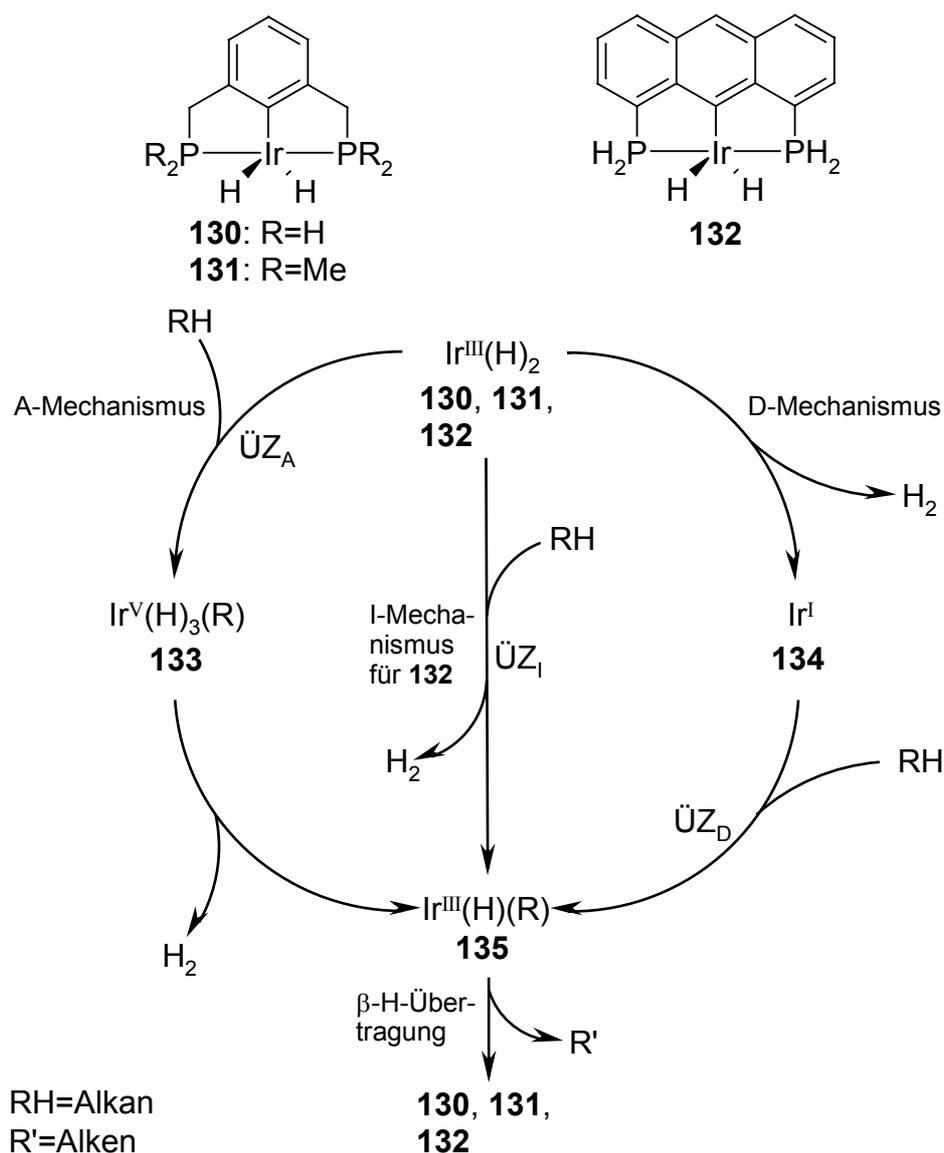


Abb. 92: Katalysezyklen der akzeptorlosen, katalytischen Dehydrierung von Alkanen mit den Modell-Komplexen **130**, **131** und **132**.

Die Bildung des 18-Valenzelektronen-Alkylhydridoiridium(V)-Komplexes **133** setzt die Spaltung der starken  $\sigma$ -C-H-Bindung voraus. Die aufzuwendende Bindungsenthalpie kann weitgehend durch Übergangsmetalle kompensiert werden, die in der Lage sind, starke M-H- und M-C-Bindungen zu bilden.<sup>[79, 100, 159]</sup> Die späten, elektronenreichen, niedervalenten Übergangsmetalle Rhenium, Eisen, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium und Platin sind dazu besonders geeignet.<sup>[26]</sup> Beim Übergang von den 3d- zu den 5d-Übergangsmetallen wird eine weitere Zunahme der M-H- und M-C-Bindungsstärken beobachtet.<sup>[100]</sup>

Das Intermediat **133** geht unter reduktiver Eliminierung von Wasserstoff in das Intermediat **135** über. Durch eine  $\beta$ -H-Übertragung<sup>[160-162]</sup> der Alkylgruppe (R) zum Metallzentrum unter gleichzeitiger Bildung des Alkens (R') wird der assoziative Katalysezyklus geschlossen. Die Bildung der Dihydridoiridium(III)-Komplexe **130** bis **132** über die  $\beta$ -H-Eliminierung ist von der Bindungsstärke der zu spaltenden M-C- und  $\beta$ -C-H-Bindung und der neu zu bildenden M-H- und M-Olefin-Bindung abhängig. Die Stärke der M-C-Bindung hängt vom sterischen Anspruch des Alkyl-Liganden<sup>[97, 100, 163]</sup> und der weiteren am Metallzentrum gebundenen Liganden ab.

Milstein zeigte anhand des 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyliodo-*iso*-propylrhodium(III)-Komplexes **136** und des 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyliodo-*n*-propylrhodium(III)-Komplexes **137**, daß die Stabilität der M-C<sub>Alkyl</sub>-Bindung unter anderem auf den sterischen Anspruch des Alkyl-Liganden zurückzuführen ist (Abb. **93**).<sup>[164]</sup>

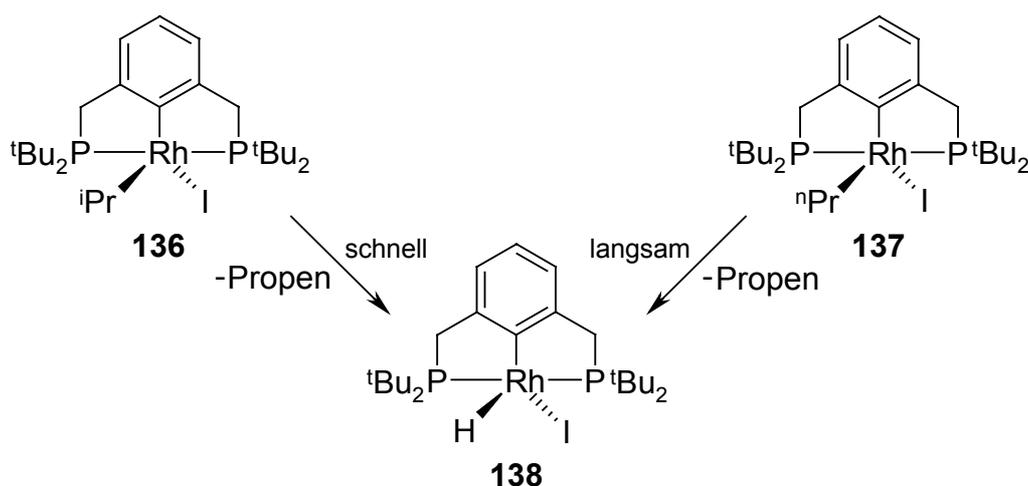


Abb. **93**: Untersuchungen zum sterischen Einfluß der Alkyl-Liganden auf die Stabilität der M-C<sub>Alkyl</sub>-Bindung.<sup>[164]</sup>

Die  $\beta$ -C-H-Bindungsspaltung trat beim Rhodium(III)-PCP-Pincer-Komplex **136** bereits bei Raumtemperatur ein. Die analoge Reaktion verlief beim Rhodium(III)-PCP-Pincer-Komplex **137** in  $[D_8]$ Toluen bei  $98^\circ\text{C}$  so langsam, daß sie problemlos mittels der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht werden konnte.

Die M-H-Bindungen der 5d-Übergangsmetalle sind im allg. stärker als die M-C-Bindungen.<sup>[100]</sup> Die Bindungsenthalpie der gebildeten M-H-Bindung kompensiert somit die aufzuwendende Dissoziationsenthalpie der M-C-Bindung und leistet einen positiven Beitrag zur Reaktionsenthalpie. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist folglich die  $\beta$ -C-H-Bindungsspaltung oder die Dissoziation des Olefins. Dies wurde von *Milstein* experimentell bestätigt.<sup>[164]</sup> Im allg. wird angenommen, daß die Dissoziation des Olefins geschwindigkeitsbestimmend ist.<sup>[88]</sup>

### Dissoziativer Mechanismus

Beim dissoziativen Weg kommt es im ersten Reaktionsschritt zur reduktiven Eliminierung von Wasserstoff. Die Oxidationsstufe des aktiven Zentrums wechselt von +3 nach +1. Die hohe Reaktivität eines solchen koordinativ ungesättigten 14-Valenzelektronen-Komplexes wird auf die geringe thermodynamische Stabilität zurückgeführt.<sup>[26, 100, 165]</sup> Das Iridium(I)zentrum bevorzugt aufgrund der  $d^8$ -Elektronenkonfiguration die Bildung quadratisch-planarer Komplexe.<sup>[41]</sup> Die Stabilisierung über die Phosphor-Donoren und das Carbanion ist deshalb unzureichend. Durch die Koordination eines Alkans unter Bildung eines  $\sigma$ - $\eta^2$ -Alkan-Komplexes wird die quadratisch-planare Geometrie ermöglicht und das Fragment **134** stabilisiert. Für Dihydrido-Übergangsmetall-Komplexe sind die thermische<sup>[4, 166]</sup> und photochemische<sup>[4, 167]</sup> Erzeugung des Iridium(I)zentrums gebräuchlich, im Fall von Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexen konnten auch baseninduzierte C-H-Aktivierungen<sup>[168]</sup> durchgeführt werden.

Das gebildete Intermediat **134** reagiert anschließend über die oxidative Addition mit dem Alkan (RH) zum Intermediat **135**. Dieses bildet analog zum assoziativen Mechanismus die eingesetzten Komplexe **130** bis **132** zurück.

## 2/16/2 Diskussion der Ergebnisse von *DFT*-Berechnungen<sup>[154]</sup> zum C-H-aktivierenden Verhalten der Modellverbindungen **131**, **132**, **139**, **142** und **145**

Bei den in diesem Abschnitt wiedergegebenen Reaktionsenthalpien, sowie freien Reaktionsenthalpien, handelt es sich um relative Energien.

Die thermodynamischen Daten der drei möglichen Reaktionsmechanismen, welche anhand der Modellverbindung **132** in der C-H-Aktivierung von Ethan berechnet wurden sind in Tab. **6** wiedergegeben.

Tab. **6**: Thermodynamische Daten der drei möglichen Mechanismen für die Modellverbindung **132**. Die Energien beinhalten, wo es die Bilanz erfordert, die Werte für Ethan und Wasserstoff.<sup>[20]</sup>

Spezie	$\Delta H$ [kcal/mol] 25°C	$\Delta H$ [kcal/mol] 250°C	$\Delta G$ [kcal/mol] 25°C	$\Delta G$ [kcal/mol] 250°C
Reaktant <b>132</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
$\ddot{U}Z_A$	10.88	10.03	23.11	33.15
Intermediat <b>133</b>	3.8	4.14	17.04	27.08
$\ddot{U}Z_I$	8.23	6.57	19.26	29.06
Intermediat <b>134</b>	32.72	31.11	22.16	15.53
$\ddot{U}Z_D$	30.85	27.74	30.19	32.45
Produkt <b>135</b>	26.28	24.29	25.41	26.84

Die Berechnungen zeigen, daß der dissoziative Zyklus bei 25°C aus energetischer Sicht keine Bedeutung besitzt. Die zur Bildung des Intermediats **134** aufzubringende Reaktionsenthalpie ist um den Faktor 8.6 größer als die zur Bildung des Intermediats **133** notwendige Reaktionsenthalpie. Die freie Aktivierungsenthalpie zur Bildung des Übergangszustands  $\ddot{U}Z_D$  ist um 7-11 kcal/mol größer als die der Übergangszustände  $\ddot{U}Z_A$  und  $\ddot{U}Z_I$ . Hypothetisch konkurrieren bei 25°C aufgrund der ähnlichen Reaktionsenthalpien der A- und I-Mechanismus mit geringer Bevorzugung des I-Mechanismus. Der Austauschmechanismus besitzt, im Vergleich zum assoziativen Mechanismus, eine kleinere Reaktions- und freie Aktivierungsenthalpie bei der Entstehung des Übergangszustands.

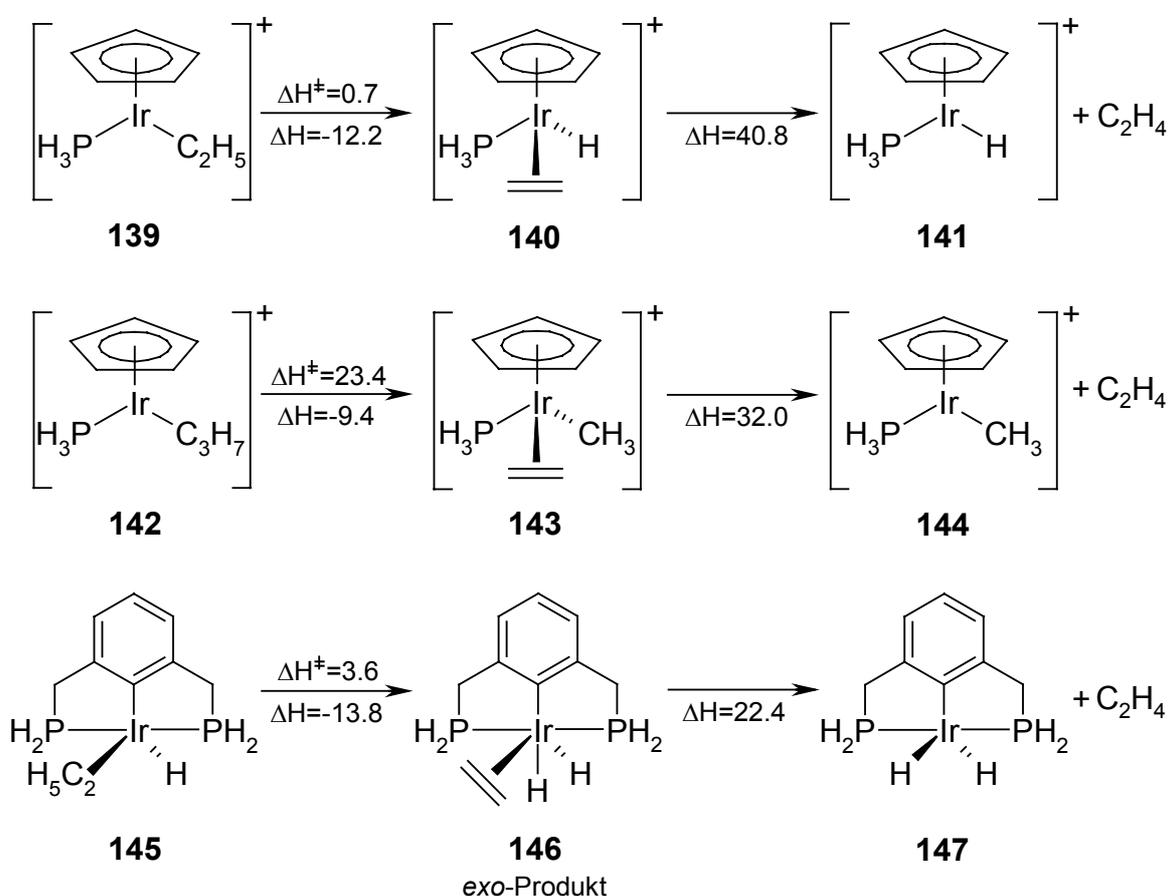
Bei 250°C kann der dissoziative Prozeß mit den beiden anderen Prozessen konkurrieren. Die Übergangszustände der drei möglichen Mechanismen haben größenordnungsmäßig ähnliche freie Aktivierungsenthalpien, wobei die Bildung des Intermediates **134** aus entropischen Gründen bevorzugt abläuft.

Kombinierte *DFT(B3LYP)/ECP(effective core potential*<sup>[169])</sup>-Berechnungen anhand der Modellverbindung **131** ergaben für die oxidative, akzeptorlose *exo*-Addition von Benzen über den assoziativen Mechanismus, eine maximale freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  von 28.3 kcal/mol (25°C, 1 atm). Für den dissoziativen Mechanismus wurde eine maximale freie Aktivierungsenthalpie von 24.9 kcal/mol (25°C, 1 atm) berechnet.<sup>[150]</sup> Die Differenz von 3.4 kcal/mol läßt auf eine ca. 300-fache Bevorzugung des dissoziativen Weges schließen. Wird das Ergebnis auf die flüssige Phase übertragen, in welcher die Konzentration des Benzens ca. 270 mal größer ist, so ergibt sich eine leichte Favorisierung des assoziativen Mechanismus. Durch Extrapolation auf sterisch anspruchsvollere Substituenten am Phosphor und eine höhere Reaktionstemperatur ergibt sich wiederum eine Bevorzugung des dissoziativen Mechanismus.

Für die oxidative Addition von Cyclohexan wurden umgekehrte energetische Verhältnisse erhalten.<sup>[151]</sup> Die Differenz, der freien Aktivierungsenthalpien zwischen der oxidativen *endo*-Addition und der oxidativen Addition über den dissoziativen Mechanismus beträgt -4.1 kcal/mol (*DFT/B3LYP*, 25°C, 1 atm). Unter Berücksichtigung der bei der akzeptorlosen Dehydrierung verwendeten Reaktionsbedingungen (150°C,  $p(\text{H}_2)=10^{-7}$  atm,  $c(\text{Cyclohexan}) = 10$  M), sind alle freien Aktivierungsenthalpien zur oxidativen Addition für den dissoziativen Weg niedriger als für den assoziativen Weg. Die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien der oxidativen Addition beträgt 13.8 kcal/mol. Der dissoziative Weg ist hiernach also deutlich bevorzugt, und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Bildung des 14-Valenzelektronen-Komplexes **134**. Diese Ergebnisse lassen allerdings nur Rückschlüsse auf die Bildung der Spezies **133**, **134** und **135** zu und sagen nichts über die Bildung des gewünschten Olefins voraus. Die Bildung des freien Olefins erfordert noch zwei weitere essentielle Schritte, die  $\beta$ -H-Eliminierung und die Dissoziation des Olefins.<sup>[152]</sup>

*Hall* führte zu den Reaktionsschritten der  $\beta$ -H-Eliminierung sowie der Dissoziation des Olefins vergleichende *DFT(B3LYP)*-Berechnungen anhand der Modellverbindungen **139**, **142** und **145** durch (Abb. **94**).<sup>[153, 170]</sup>

Generell erkennt man anhand der thermodynamischen Daten, daß der  $\beta$ -H- bzw.  $\gamma$ -C-Spaltungsprozeß exotherm verläuft. Die Aktivierungsenthalpien der  $\beta$ -H-Transferreaktionen sind im Vergleich zur C-C-Aktivierung<sup>[93, 101, 171, 172]</sup> des  $\gamma$ -C-Spaltungsprozesses klein.  $\sigma$ -C-C-Bindungen sind im allgemeinen zwar schwächer als  $\sigma$ -C-H-Bindungen, allerdings ist der Angriff der C-C-Bindung aufgrund sterischer Wechselwirkungen<sup>[99, 101]</sup> benachteiligt. Das die Bildung der Modellverbindung **143** weniger exotherm verläuft als die Bildung der Verbindung **140**, ist vermutlich auf die schwächere Ir-C<sub>Alkyl</sub>-Bindung, im Vergleich zur Ir-H-Bindung, zurückzuführen.<sup>[163]</sup>



$\Delta H$  und  $\Delta H^\ddagger$  in kcal/mol

Abb. 94: Ergebnisse der theoretischen Berechnungen für die  $\beta$ -H-Eliminierung an den Modellverbindungen **139**, **142**, **145** und die Dissoziation des generierten Ethens ausgehend von den Modellverbindungen **140**, **143**, **146** nach Hall.<sup>[153, 170]</sup>

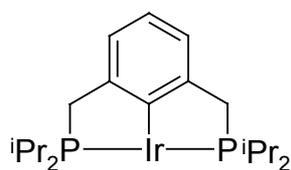
Die Dissoziation des Ethens aus den Iridium-Ethen-Komplexen **140**, **143** und **146** unter Bildung der koordinativ ungesättigten Verbindungen **141**, **144** und **147** ist endotherm. Bei den Cp\*-Iridium-Komplexen ist sie allerdings deutlich endothermer als beim Iridium-PCP-Pincer-Komplex. Dies ist offensichtlich der Grund dafür, daß sich die Cp\*-Iridium-Komplexe nicht für eine katalytische C-H-Aktivierung eignen. Die stärkere Metall-Olefin-Bindung ist vermutlich auf die größere elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -Donor-Liganden und dem positiv geladenen Komplex **140** bzw. **143** zurückzuführen. Die Dissoziation ist im Fall der Modellverbindung **143** um 8.8 kcal/mol günstiger als bei der Modellverbindung **140**. Hierfür könnte der sterische Einfluß und der +I-Effekt der Methylgruppe verantwortlich sein.

### **2/16/3 Einfluß der Liganden von Komplexen zur C-H-Aktivierung: sterische Effekte und Reaktionen**

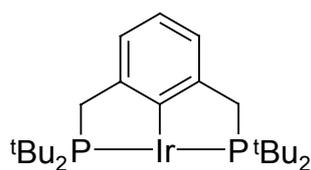
Die Stabilität der auftretenden Komplexe in den verschiedenen Katalysezyklen ist für ein bestimmtes Metallzentrum vom sterischen Anspruch des Substrats und der Liganden<sup>[105, 130]</sup> abhängig. Die elektronischen Einflüsse<sup>[128, 130]</sup> sind zwar nicht vernachlässigbar, spielen allerdings bei Komplexen gleicher Ladung mit dem selben Metallzentrum in analoger Oxidationsstufe, die ähnliche Liganden enthalten, eher eine untergeordnete Rolle. Der sterische Anspruch eines Liganden kann deshalb als Hinweis auf die Aktivität eines Übergangsmetall-Komplexes genutzt werden.

Als Maß für die Zugänglichkeit des Metallzentrums und somit zur Einschätzung der Aktivität von Katalysatoren können *ams*(*accessible molecular surface*)-Werte<sup>[173]</sup> berechnet werden. Zur Bestimmung der *ams*-Werte werden alle Konformere in einem bestimmten Energiebereich ( $\Delta E$  kleiner 3 kcal/mol für Simulation hoher Temperaturen) des betrachteten Moleküls zu einem „Supermolekül“ überlagert. Durch Anwendung der *Connolly*-Methode<sup>[174]</sup> auf das „Supermolekül“ erhält man den minimalen *ams*-Wert am Metallzentrum. Dies ist die Fläche am Metallzentrum, die für eine Kugel von der Größe des Wassermoleküls zugänglich ist. Die *Connolly*-Methode wurde ursprünglich für die Zugänglichkeit aktiver Zentren von Enzymen entwickelt. Da das Wassermolekül in der Größe einer aliphatischen CH<sub>2</sub>-Gruppe entspricht, wurde die Methode auch zur Modellierung von

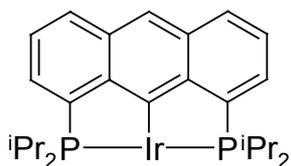
Katalysatoraktivitäten für die C-H-Aktivierung angewandt.<sup>[20]</sup> In Abb. **95** sind die *ams*-Werte für die Komplexfragmente **148** bis **151** wiedergegeben. Die Geometrien der Katalysatorfragmente für die Berechnungen der *ams*-Werte basieren auf den Kristallstrukturdaten der Komplexe **4**<sup>[60]</sup> und **45**.

**148**

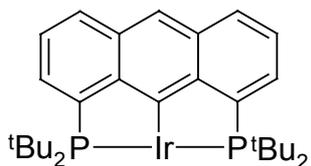
$ams=5.7 \text{ \AA}^2$   
(2234 Konformere)

**149**

$ams=5.6 \text{ \AA}^2$   
(1258 Konformere)

**150**

$ams=5.1 \text{ \AA}^2$   
(1428 Konformere)

**151**

$ams=3.5 \text{ \AA}^2$   
(50 Konformere)

Abb. **95**: „Accessible molecular surface“ (*ams*) am Iridiumatom [ $\text{\AA}^2$ ] der Komplexfragmente **148-151**.<sup>[20]</sup>

Durch den Austausch der *tert*-Butylgruppen gegen *iso*-Propylgruppen (von Fragment **151** zu **150**) kommt man nach diesen Berechnungen größenordnungsmäßig in den Bereich der *ams*-Werte für die Pincer-Komplexfragmente **148** und **149**.

Das Ergebnis deutet daraufhin, daß der Tetrahydridoiridium(V)-Komplex **16** eine höhere Aktivität für die katalytische Dehydrierung von Alkanen besitzen könnte als der Dihyridoiridium(III)-Komplex **6**.

Neben der Zugänglichkeit des Metallzentrums und den sterischen Wechselwirkungen der Liganden mit den während der Katalyse auftretenden Alkyl- und Alken-Liganden, können auch Reaktionen der Liganden mit dem Metall die Aktivität beeinflussen.

*Jensen* beobachtete einen H/D-Austausch am Dideuteridoiridium(III)PCP-Pincer-Komplex **152** zwischen den Methylgruppen und den Deuterido-Liganden. Die Reaktion fand in Cyclohexan bei Raumtemperatur statt (Abb. 96).<sup>[175]</sup> Der Dideuteridoiridium(III)-Komplex **153** zeigte selbst nach 24-stündigem Erhitzen auf 150°C in Toluol keinen H/D-Austausch.

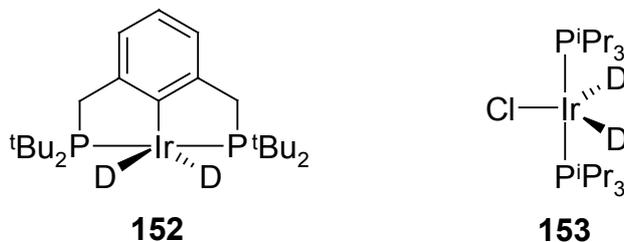


Abb. 96: Leichter intramolekularer H/D-Austausch an den Methylgruppen von 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyldideuteridoiridium(III) **152** im Gegensatz zum Chlorodideuteridobis(tri-*iso*-propylphosphin)iridium(III) **153**.<sup>[175]</sup>

Diese Beobachtung sowie die höhere Aktivität des Dihydridoiridium(III)-PCP-Pincer-Komplexes **152** in der katalytischen Transferdehydrierung von Alkanen im Vergleich zum Komplex **153** führte *Jensen* unter anderem auf eine mögliche Wechselwirkung der *tert*-Butylgruppen mit dem Metall zurück. Eine solche Wechselwirkung kann zur Bildung freier Koordinationsstellen und dadurch zur Aktivierung des Metallzentrums führen.

*Crabtree* wies auf den Unterschied zwischen der *iso*-Propyl- und der *tert*-Butylgruppe bei der Bildung agostischer Bindungen hin.<sup>[176]</sup> Seine Ergebnisse zeigen, daß die intramolekulare Reaktion der *tert*-Butylgruppen mit dem Metallzentrum unter Umständen bevorzugt ist.

Eignen sich die Alkylgruppen der Liganden allerdings zur Bildung von Cyclometallierungsprodukten,<sup>[91, 92, 107, 177, 178]</sup> so kann eine Deaktivierung des Metallzentrums eintreten. Die oxidative Addition des Liganden tritt dann in Konkurrenz zur Insertion in die C-H-Bindung des Substrates.<sup>[165]</sup>

Neben den elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden sind somit auch die möglichen Reaktionen des Liganden mit dem Metallzentrum bei der Katalyse von Bedeutung.

## 2/17 Dehydrierungsexperimente von Cyclooctan und Cyclododecan mit 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) **11** und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydroiridium(V) **16**

Die Durchführung der Dehydrierungsexperimente erfolgte nach der *Fujii/Saito*-Methode<sup>[179]</sup> in einem Young-Hahn-Gefäß, welches mit einem Glasmagnetührkern ausgestattet war. Hierbei wird das Substrat/Katalysator-Gemisch im offenen System unter Argonatmosphäre zum Rückfluß erhitzt, so daß entstehender Wasserstoff entweichen kann. Liegt der Siedepunkt des Substrats oberhalb der Zersetzungstemperatur des Katalysators, so ist diese Methode nicht anwendbar.

Bei allen Versuchen wurde ein Substrat/Katalysator-Verhältnis von 2000 zu 1 gewählt, um einen Vergleich der erhaltenen Daten zu gewährleisten. Als Substrate wurden Cyclooctan und Cyclododecan (Reinheitsgrad jeweils größer 99.99%) verwendet. Der relativ hohe Siedepunkt (150°C) und die im Vergleich zu anderen Cycloalkanen geringe Dehydrierungsenthalpie von 23.3 kcal/mol, machen Cyclooctan zu einem geeigneten Substrat für erste Experimente zur Überprüfung der Katalysatorstabilität und -aktivität. Bei der Dehydrierung wird zudem *cis*-Cycloocten als einziges Produkt gebildet.

Der 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydroiridium(V)-Komplex **16** wurde durch Umsetzung des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11** mit Wasserstoff unter Zusatz von Natriumcarbonat dargestellt (siehe Kapitel 2/12/2). Anschließend wurde die Reaktionslösung über eine P4-Schutzgasfritte filtriert und die orange Lösung in ein sekuriertes Young-Hahn-Gefäß überführt. Das Lösungsmittel wurde auf -78°C abgekühlt und anschließend langsam abkondensiert. Der erhaltene orange Feststoff wurde 24 Stunden unter Hochvakuum getrocknet.

In der Glove-Box wurde anschließend das Cyclooctan bzw. Cyclododecan in das Young-Hahn-Gefäß eingewogen. Der Tetrahydroiridium(V)-Komplex **16** löste sich gut in Cyclooctan. Zur Durchführung der Dehydrierungsexperimente in Cyclododecan wurde das feste Substrat/Katalysator-Gemisch kurzzeitig in ein auf 65°C vorgeheiztes Silikonölbäd getaucht, um das Cyclododecan zu schmelzen und den Katalysator zu lösen.

Die Dehydrierungen wurden in einem auf 152°C bzw. 252°C vorgeheizten Metallbad durchgeführt. Die anfangs orangen Lösungen färbten sich während der Reaktionen innerhalb

weniger Minuten tiefrot. Zur Bestimmung des Reaktionsverlaufs wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen. Durch Abkondensieren bzw. Absublimieren im Hochvakuum wurden die Kohlenwasserstoffe vom Katalysator abgetrennt und der Anteil des jeweiligen Cycloalkens gaschromatographisch bestimmt.

Zur Bestimmung der Aktivität wurde die dimensionslose TON (*turnover number*) bestimmt. Die TON errechnet sich definitionsgemäß aus dem Quotienten der molaren Stoffmenge des umgesetzten Substrats und der molaren Stoffmenge der Metallzentren. Über den Quotienten aus der ermittelten TON und der Reaktionszeit erhält man die TOF (*turnover frequency*). Sie stellt ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit dar (Abb. 97).

$$\text{TON} = \frac{n(\text{umgesetztes Substrat})}{n(\text{Metallzentren})} \quad \text{TOF} = \frac{n(\text{umgesetztes Substrat})}{n(\text{Metallzentren}) \cdot \text{Zeit}}$$

Abb. 97: Berechnung der TON und TOF.

Die ersten Dehydrierungsversuche fanden unter Verwendung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** statt. Der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** zeigte bei 150°C keine Aktivität zur Dehydrierung von Cyclooctan. Allerdings konnte die Thermostabilität des Komplexes bis 150°C mittels dieses Experimentes bestätigt werden. Nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden lag eine dunkelrote Lösung vor.

In siedendem Cyclododecan wies der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplex **11** aufgrund der höheren Reaktionstemperatur von 250°C eine Aktivität auf. Die anfängliche TOF betrug 4.1 h<sup>-1</sup>. Nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden wurde für die Bildung von Cyclododecan eine TON von 25.6 erhalten. In diesem Experiment konnte die Thermostabilität des Komplexes **11** bis 250°C demonstriert werden.

Der Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex **16** zeigte bei 150°C eine deutliche Aktivität zur Dehydrierung von Cyclooctan. Die anfängliche TOF betrug 2.3 h<sup>-1</sup>, aber schon nach ca. vier Katalysezyklen nahm die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark ab, so daß nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden nur eine TON von 5.8 erreicht wurde (Abb. 98). Mit dem 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryldihydrido-iridium(III)-Komplex **6** wurde in der analogen Reaktion (Substrat/Katalysator-Verhältnis = 11800:1) nach 72 Stunden nur eine TON von 0.9 erreicht.<sup>[50]</sup> Für die Dehydrierung von Cyclooctan bei 150°C mit

2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyldihydridoiridium(III) **4** wurde eine anfängliche TOF von  $11 \text{ h}^{-1}$  berichtet.[22]

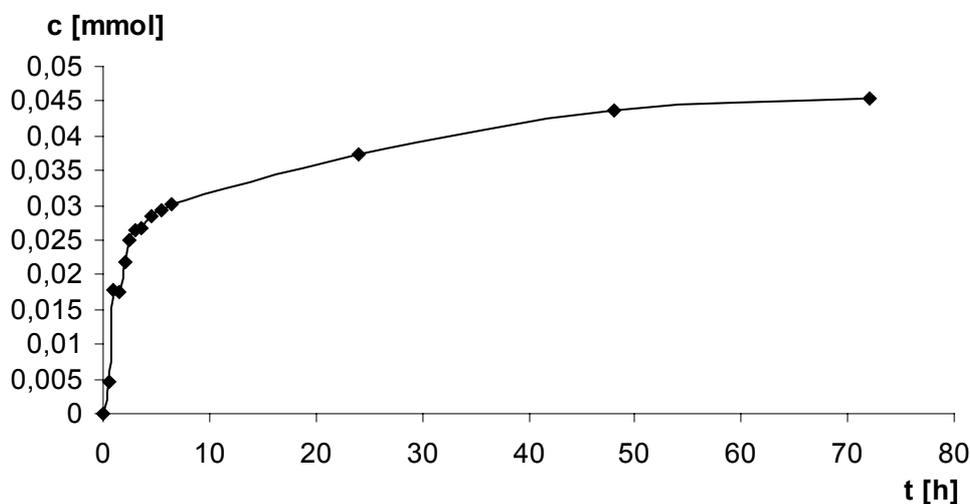
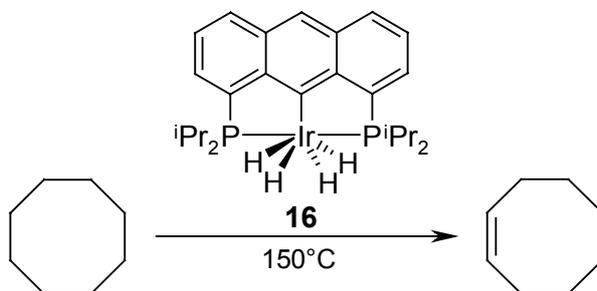


Abb. 98: Bildung von Cycloocten [mmol] in der katalytischen Dehydrierung von Cyclooctan (15.6 mmol) mit 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoiridium(V) **16** ( $7.8 \mu\text{mol}$ ) bei  $150^\circ\text{C}$ .

Nach Beendigung der Reaktion lag eine dunkelrote Lösung vor. Nach Abkondensieren des Cyclooctans und Cyclooctens wurde der orange Katalysatorrückstand massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch analysiert.

Die massenspektrometrische Untersuchung mittels EI zeigte das Vorliegen des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III)-Komplexes **11** ( $m/z = 638$ ) und des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryl- $\eta^1$ -dinitrogeniridium(I)-Komplexes **154** ( $m/z = 630$ ) (Abb. 99).

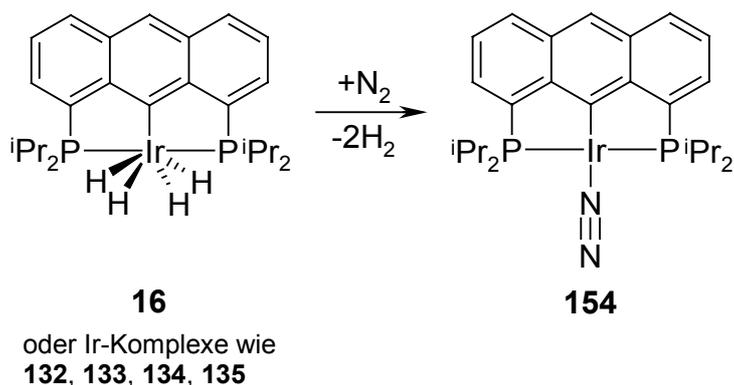


Abb. 99: Hypothese zur Bildung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryl- $\eta^1$ -dinitrogeniridium(I) **154**.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigte das Vorliegen des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** (79%) und einer zweiten Verbindung (21%), welche kein Hydrid-NMR-Signal, ein Methinsignal und zwei Signalsätze für die Methylgruppen aufwies. Diese Verbindung besitzt somit eine Spiegelebene in der Anthracen-Ebene, was als indirekte Bestätigung auf das Vorliegen des Komplexes **154** gewertet werden kann. Die Bildung des  $\eta^1$ -Dinitrogeniridium(I)-Komplexes **154** muß auf die Reaktion des Tetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **16** oder Iridium-Komplexe wie **132** bis **135**, die als Zwischenstufen bei der Katalyse auftreten (Abb. 92), mit Luft-Stickstoff bei der Aufarbeitung oder dem Proben transfer für die spektroskopischen Analysen zurückgeführt werden (Abb. 99). Die Bildung von stabilen  $\eta^1$ -Dinitrogenrhodium(I)-<sup>[164]</sup> und  $\mu$ -Dinitrogeniridium(I)-PCP-Pincer-Komplexen<sup>[175]</sup> wurde bereits beobachtet. Die katalytischen Reaktionen müssen deshalb unter Ausschluß von Stickstoff durchgeführt werden, da dieser als Inhibitor fungiert.<sup>[22, 166]</sup>

Die Bildung des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** muß offenbar auf vorhandenes Natriumchlorid im dargestellten Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex **16** unter den Katalysebedingungen bei 150°C zurückgeführt werden (Abb. 100). Die Löslichkeit des bei der Herstellung des Komplexes **16** entstandenen Natriumchlorids in THF war offensichtlich zu hoch. Diese Reaktion von Natriumchlorid mit dem Tetrahydrido-iridium(V)-Komplex **16** oder den Iridium-Komplexen die bei der Katalyse durchlaufen werden, entspricht formal der Rückreaktion von  $\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{Li})(\text{Cl})$  mit Kohlenwasserstoffen.<sup>[168]</sup>

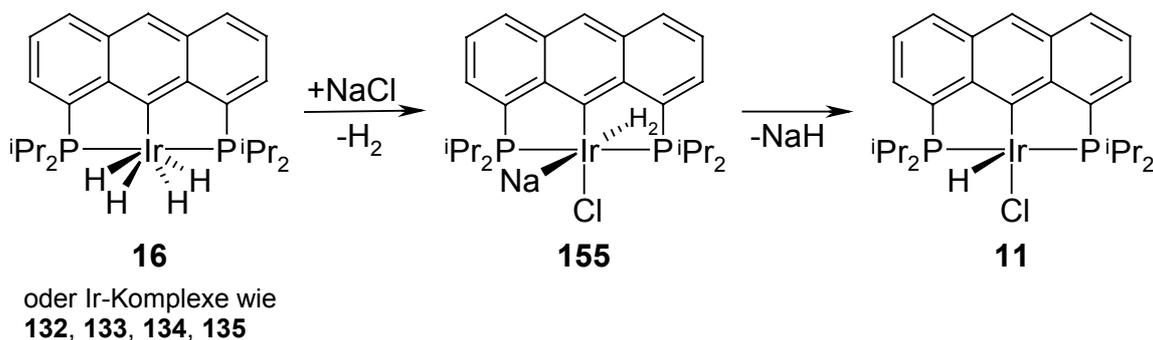


Abb. 100: Hypothese zur Bildung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11** über Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogeniridat(I) **155**.

*Bergmann* charakterisierte mehrere Alkalimetall-halogeno- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl-trimethylphosphiniridate ( $\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{M})(\text{X})$ ,  $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ). Er konnte zeigen, daß es sich bei diesen Komplexen um hochreaktive Vorstufen handelte, welche nach Eliminierung des Alkalimetall-Salzes mit Benzen und Cycloalkanen zu stabilen Alkylhydrido-iridium-Komplexen reagieren.<sup>[168]</sup>

Bei der homogenen, katalytischen Dehydrierung von Cyclododecan bei 250°C mittels des Tetrahydrido-iridium(V)-Komplexes **16**, wurde eine anfängliche TOF von 15.7 h<sup>-1</sup> erhalten (Abb. **101**). Nach 48 Stunden waren 25.7 Reaktionszyklen durchlaufen worden.

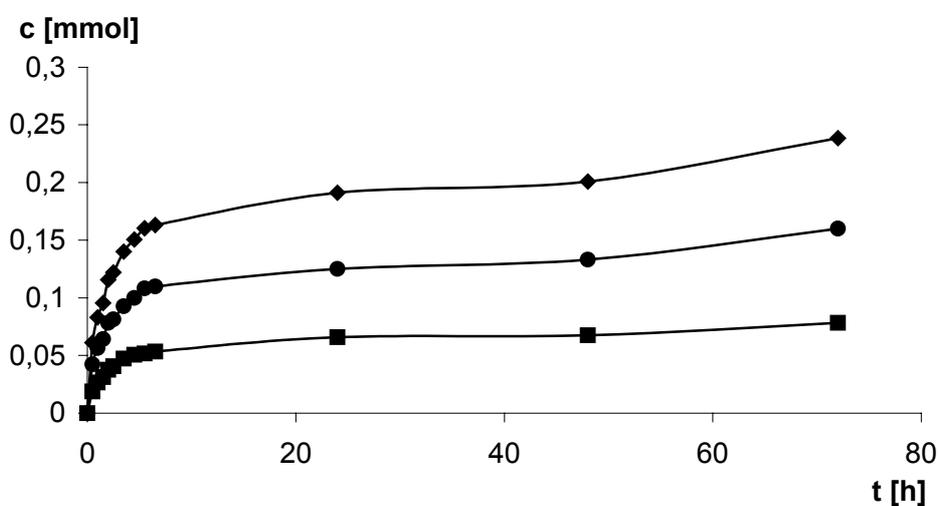
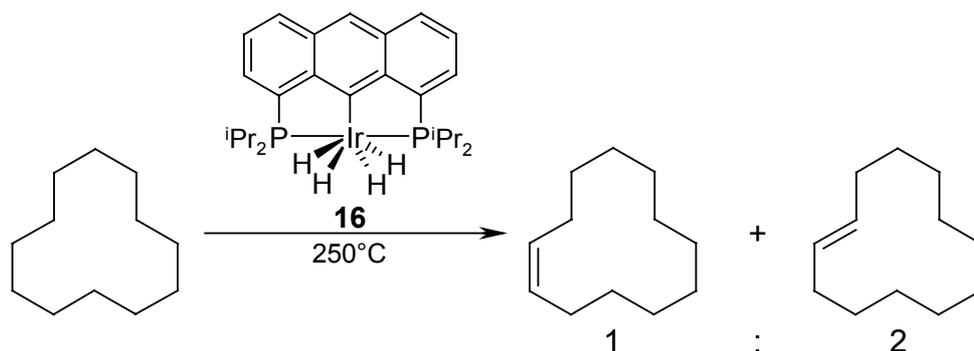


Abb. 101: Bildung von Cyclododecen (*cis/trans* = 1:2, [mmol]) in der katalytischen Dehydrierung von Cyclododecan (15.6 mmol) mit 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoiridium(V) **16** (7.8  $\mu\text{mol}$ ) bei 250°C (■: *cis*, ●: *trans*, ◆:  $\Sigma(\textit{cis/trans})$ ).

Nach ca. 50 Stunden trat eine leichte Trübung der dunkelroten Lösung auf. Diese war auf die experimentelle Durchführung des Dehydrierungsexperimentes zurückzuführen. Die Problematik bei den beschriebenen Dehydrierungsversuchen liegt in der Notwendigkeit, einen sauberen Rückfluß an der Glaswand des Young-Hahn-Gefäßes zu erreichen. Ist dies nicht gegeben, so kommt es zur Abscheidung des Katalysators an der heißen Glaswand. Als Feststoff ist die Thermostabilität der Komplexe offenbar nicht mehr so hoch wie in Lösung, so daß es zur Zersetzung kommt. Das Ansteigen der Cyclododecenenkonzentration in dem

Zeitintervall von 48 bis 72 Stunden war deshalb vermutlich auf eine katalytische Dehydrierung durch entstandene Zersetzungsprodukte zurückzuführen.

Da der Tetrahydridoiridium(V)-Komplex **16** bedingt durch die Herstellungsmethode noch Natriumchlorid enthielt, wurde zur Wiederholung der beiden Dehydrierungsexperimente die Darstellung des Katalysators modifiziert. Nach der Umsetzung des Chlorohydridoiridium(III)-Komplexes **11** mit Natriumcarbonat in THF unter Wasserstoff wurde der Komplex unter Hochvakuum getrocknet und der erhaltene orange Feststoff anschließend in *n*-Pentan (olefinfrei) gelöst. Nach 24 Stunden wurde die orange Lösung über eine P4-Schutzgasfritte mit Celite filtriert, das Lösungsmittel abkondensiert und der orange Feststoff 24 Stunden unter Hochvakuum getrocknet. Der synthetisierte Tetrahydridoiridium(V)-Komplex **16** sollte aufgrund der Unlöslichkeit des Natriumchlorids in *n*-Pentan frei vom störenden Natriumchlorid sein.

Bei der Wiederholung der Dehydrierung von Cyclooctan mit Natriumchlorid-freiem Katalysator **16** konnte keine höhere Aktivität für die Dehydrierung festgestellt werden. Im Katalysatorrückstand konnte der Chlorohydridoiridium(III)-Komplex **11** weder massenspektrometrisch mittels EI noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die massenspektrometrische Untersuchung bestätigte erneut die Bildung des  $\eta^1$ -Dinitrogeniridium(I)-Komplexes **154**. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wiesen ebenfalls auf den Komplex **154** (Hauptkomponente) und zahlreiche weitere Verbindungen hin.

Dagegen ergab die Wiederholung des Dehydrierungsexperimentes von Cyclododecan mit Natriumchlorid-freiem Katalysator **16** einen höheren Umsatz zu Cyclododecen (Abb. **102**). Das *cis/trans*-Verhältnis betrug 1 zu 2.2. Die anfängliche TOF wurde zu  $8.7 \text{ h}^{-1}$  bestimmt. Nach 48 Stunden waren 41.6, nach 72 Stunden 46.6 Reaktionszyklen durchlaufen worden. Der Katalysatorrückstand wurde massenspektrometrisch untersucht. Die Komplexe **11** und **154** konnten nicht nachgewiesen werden.

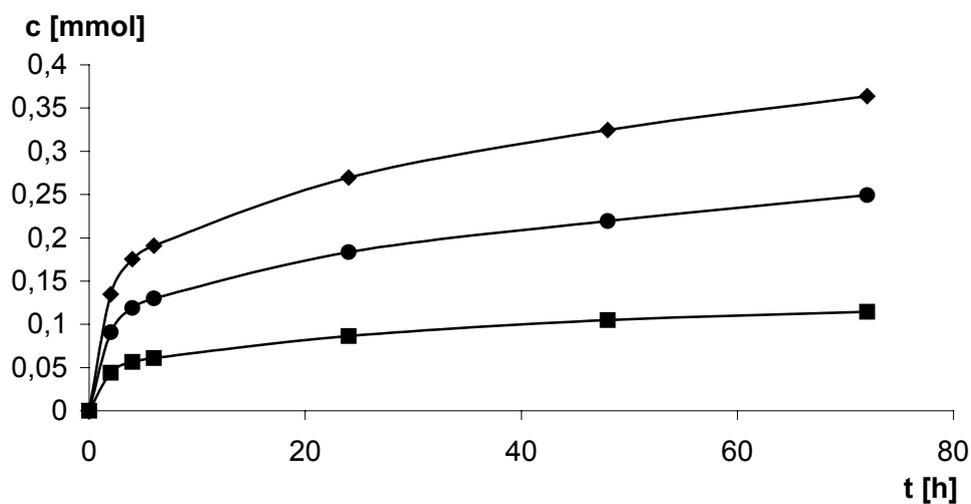


Abb. 102: Bildung von Cyclododecen ( $cis/trans = 1:2.2$ , [mmol]) in der katalytischen Dehydrierung von Cyclododecan (15.6 mmol) mit Natriumchlorid-freiem 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoirdium(V) **16** (7.8  $\mu\text{mol}$ ) bei 250°C (■: *cis*, ●: *trans*, ◆:  $\Sigma(cis/trans)$ ).

### 3 Zusammenfassung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit bestand in der Synthese der Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexe **11** und **12**, welche zur Darstellung von Hydrido-iridium-Komplexen als thermostabile Katalysatoren für die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen dienen sollten (Abb.103). Bei der Reaktion von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** bzw. 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat wurde gefunden, daß die Zusammensetzung des Lösungsmittels und die Reaktionsbedingungen entscheidend die Selektivität der Produktbildung bestimmen. Die Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat in *iso*-Propanol/Wasser (15:2) führte zu einer Mischung des Chlorohydrido-iridium(III)-Komplexes **11** (Nebenprodukt) und des Dichloro-iridium(III)-Komplexes **45** (Hauptprodukt). Die bei dieser Reaktion auftretenden Zwischenprodukte **44**, **46** und **47** konnten durch unabhängige Darstellungen erhalten und charakterisiert werden. Die Synthese des Vorkoordinations-Komplexes **44** gelang durch Umsetzung der Edukte in Acetonitril.

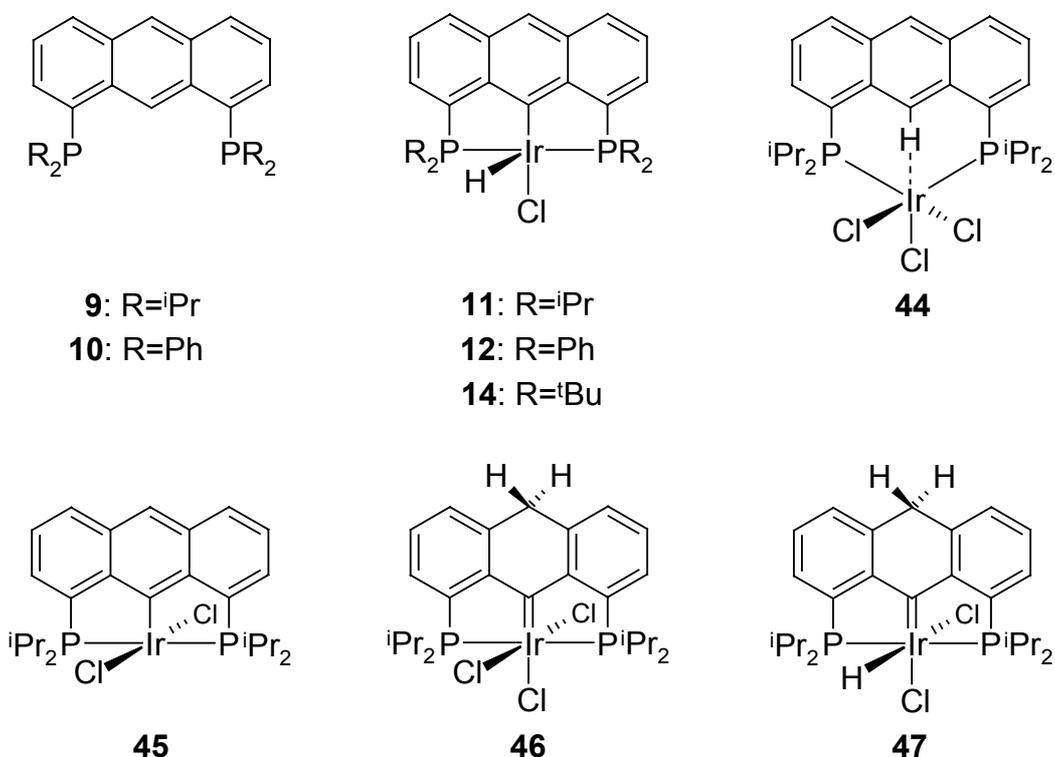


Abb. 103

Die Carben-Komplexe **46** und **47** konnten durch Umsetzung des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11** bzw. des Dichloroiridium(III)-Komplexes **45** mit Chlorwasserstoff synthetisiert werden.

Die Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat in reinem *iso*-Propanol führte in sehr langsamer Reaktion (20 Tage) zur quantitativen Bildung des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11**. Durch Verwendung des Lösungsmittelgemisches *iso*-Propanol/THF (1:5) konnte der Dichloroiridium(III)-Komplex **45** mit 87% Ausbeute im Rohprodukt erhalten werden. Die analoge Reaktion unter Wasserstoffatmosphäre führte zur ausschließlichen Bildung des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11**.

Die quantitative Synthese von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) **12** gelang durch Umsetzung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat in *iso*-Propanol/THF (1:5).

Die Umsetzung der Chlorohydroiridium(III)-Komplexe **11**, **12** und **14** mit Natriumhydrid bzw. Kaliumhydrid und Wasserstoff in THF führte zu den bisher unbekanntem Trihydroiridaten **80** bis **85** (Abb. **104**). Die Trihydroiridate **80** und **81** konnten mit Wasser zum Tetrahydroiridium(V)-Komplex **16** umgesetzt werden. Der Tetrahydroiridium(V)-Komplex **16** zeigte keine reversible Wasserstoffeliminierung, so daß die Darstellung des Dihydroiridium(III)-Komplexes **18** nicht möglich war. Die Synthese des Tetrahydroiridium(V)-Komplexes **17** gelang nicht. Bei der Reaktion der Trihydroiridate(III) **84** und **85** mit Wasser kam es zur Bildung zahlreicher Produkte. Durch die Verwendung von Natriumcarbonat anstelle der Alkalimetallhydride, konnten die Chlorohydroiridium(III)-Komplexe **11** und **14** unter Wasserstoffatmosphäre in THF direkt in die Tetrahydroiridium(V)-Komplexe **15** und **16** überführt werden. Der Komplex **16** zeigte in [D<sub>6</sub>]Benzen einen H/D-Austausch unter Bildung des deuterierten Tetradeuterioiridium(V)-Komplexes **94**.

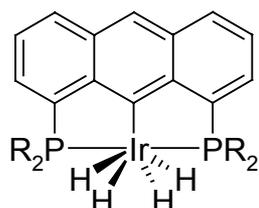
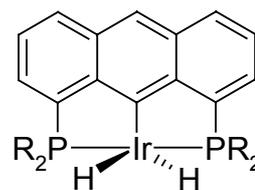
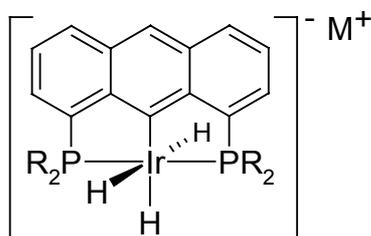
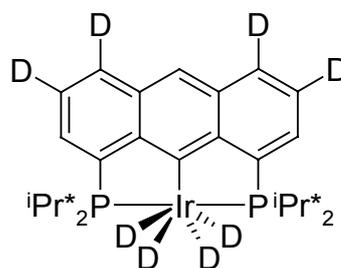
**15:** R=<sup>t</sup>Bu**16:** R=<sup>i</sup>Pr**17:** R=Ph**18:** R=<sup>i</sup>Pr**19:** R=Ph**80:** R=<sup>i</sup>Pr; M=Na    **81:** R=<sup>i</sup>Pr; M=K**82:** R=<sup>t</sup>Bu; M=Na    **83:** R=<sup>t</sup>Bu; M=K**84:** R=Ph; M=Na    **85:** R=Ph; M=K**94:** <sup>i</sup>Pr\* = CH(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Abb. 104

Für mechanistische Untersuchungen wurde der Chlorhydridoiridium(III)-Komplex **11** mit Wasserstoff umgesetzt. Die Reaktion des Komplexes **11** mit Wasserstoff (2 bar) in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid bzw. [D<sub>8</sub>]THF führte zum η<sup>2</sup>-Dihydrogen-Komplex **50** (Abb. 105), der ohne Wasserstoffüberdruck in Lösung wieder langsam zum Chlorhydridoiridium(III)-Komplex **11** und Wasserstoff reagierte.

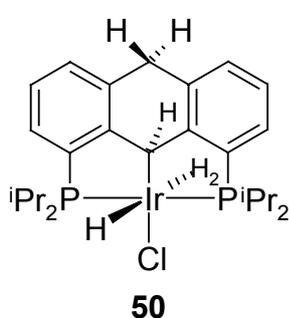
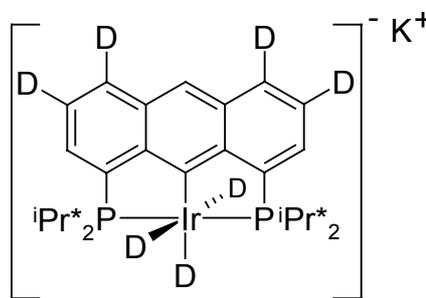
**50****90:** <sup>i</sup>Pr\* = CH(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Abb.105

Die Umsetzung des Komplexes **11** mit Kaliumhydrid in  $[D_8]$ THF führte in sehr langsamer Reaktion (60 Tage) unter H/D-Austausch zum deuterierten Kalium-trideuteridoiridat(III) **90**.

Zur Entwicklung von kationischen Iridium-Komplexen, welche sich eventuell als Katalysatoren für Dehydrierungsreaktionen eignen, wurden Versuche zur Darstellung der Triflat-Komplexe **124** und **125** durchgeführt (Abb. **106**). Die Umsetzung des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11** mit Silbertrifluormethansulfonat in  $[D_8]$ THF führte zur Bildung des Komplexgemisches **124/128** (1:1), wobei der Dimer-Komplex **128** durch oxidative Dimerisierung mit Silber(I) entsteht. Der Chlorohydroiridium(III)-Komplex **12** setzte sich dagegen in der analogen Reaktion einheitlich zum Triflat-Komplex **125** um. Unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäuremethylester konnte der Chlorohydroiridium(III)-Komplex **11** quantitativ in den Triflat-Komplex **124** überführt werden. Die Umsetzung des Komplexes **11** mit Trifluormethansulfonsäure führte zur Bildung des Carben-Komplexes **129**.

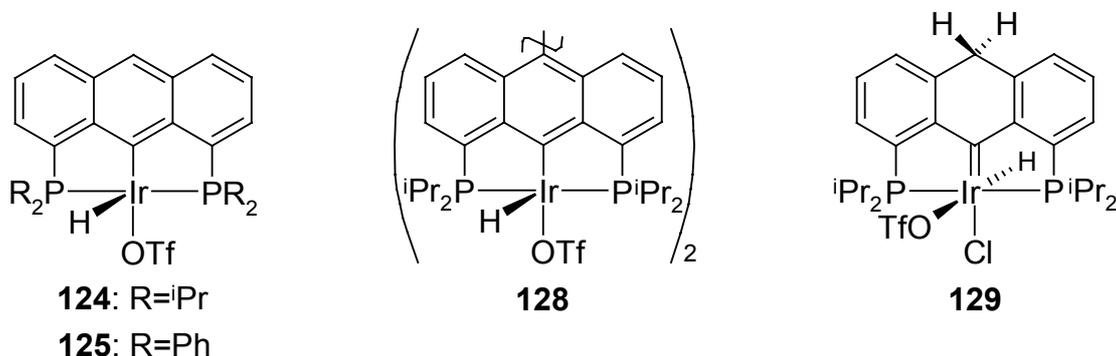


Abb. **106**

Die Hydrido-Komplexe **11** und **16** konnten als thermostabile Katalysatoren zur Dehydrierung von Cycloalkanen eingesetzt werden. Beide Komplexe wiesen eine Stabilität bis 250°C auf. Die Aktivität des Chlorohydroiridium(III)-Komplexes **11** war im Vergleich zum Tetrahydroiridium(V)-Komplex **16** wesentlich geringer. Die Dehydrierung von Cyclooctan bei 150°C konnte mit Komplex **11** nicht beobachtet werden. Cyclododecan ließ sich mit Komplex **11** aufgrund des höheren Siedepunktes (250°C) zu *cis/trans*-Cyclododecen (1:2) dehydrieren. Die anfängliche TOF betrug  $4.1 \text{ h}^{-1}$ . Nach 72 Stunden waren 25.6 Reaktionszyklen durchlaufen.

Dagegen zeigte der Tetrahydridoiridium(V)-Komplex **16** bei 150°C Aktivität zur Dehydrierung von Cyclooctan zu Cycloocten. Die anfängliche TOF betrug  $2.3 \text{ h}^{-1}$ . Nach 72 Stunden waren 5.8 Reaktionszyklen durchlaufen (Abb. **107**).

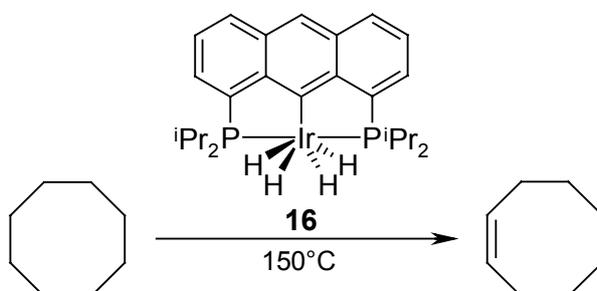


Abb. **107**: Dehydrierung von Cyclooctan zu Cycloocten bei 150°C mittels katalytischer Mengen von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoiridium(V) **16**.

Bei der Dehydrierung von Cyclododecan mit dem Tetrahydridoiridium(V)-Komplex **16** bei 250°C zu *cis/trans*-Cyclododecen (1:2.2) wurde eine anfängliche TOF von  $8.7 \text{ h}^{-1}$  erhalten. Nach 72 Stunden waren 46.6 Reaktionszyklen durchlaufen (Abb. **108**).

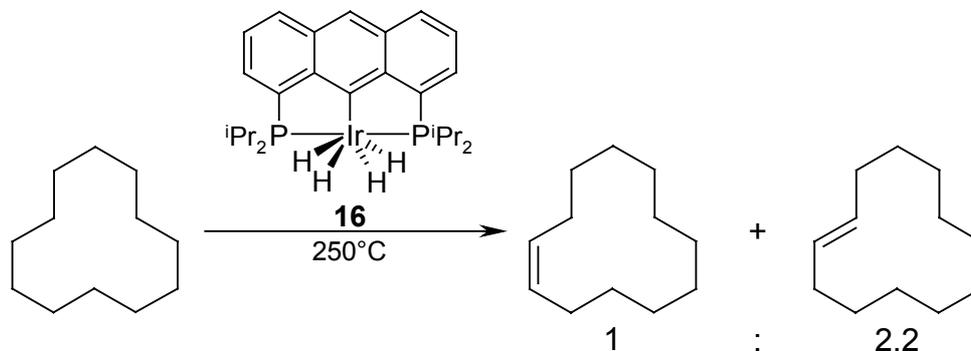


Abb. **108**: Dehydrierung von Cyclododecan zu Cyclododecen (*cis/trans* = 1:2.2) bei 250°C mittels katalytischer Mengen von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoiridium(V) **16**.

Die Ergebnisse mit den Iridium-Komplexen veranlassten zu entsprechende Untersuchungen zur Darstellung von Rhodium-Komplexen. Die Umsetzung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9** mit Rhodium(III)-chlorid-trihydrat in reinem *iso*-Propanol führte zur Bildung der Komplexe **55** (85%) und **56** (15%) (Abb. **109**).

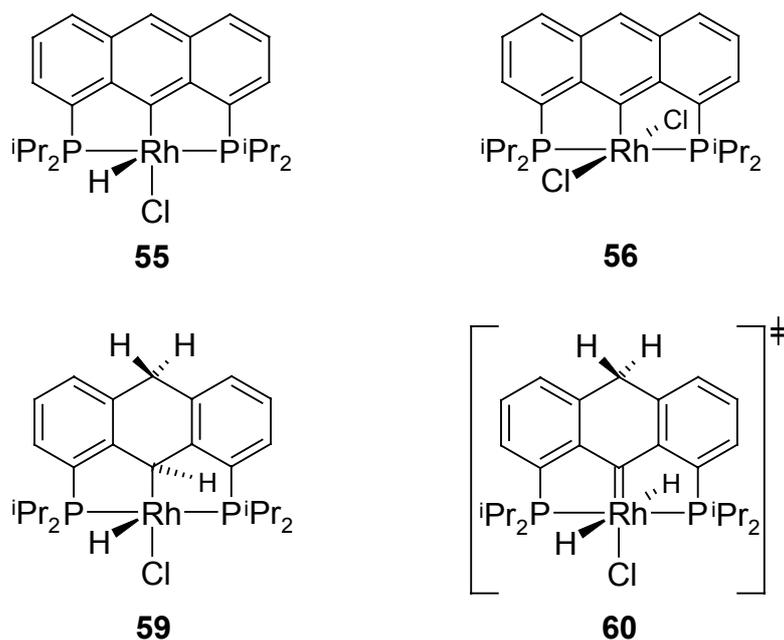


Abb. 109

Durch Refluxieren von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und Rhodium(III)-chlorid-trihydrat in *iso*-Propanol unter Wasserstoffatmosphäre konnte der Chlorhydridorhodium(III)-Komplex **55** quantitativ dargestellt werden. Die einheitliche Synthese des Dichlororhodium(III)-Komplexes **56** gelang unter Verwendung des Lösungsmittelgemisches Wasser/THF (1:10) in Abwesenheit von Wasserstoff. Der Chlorhydridorhodium(III)-Komplex **55** reagierte in gleicher Weise wie der Chlorhydridoriridium(III)-Komplex **11** mit Wasserstoff zum Komplex **59**. Dieser unterlag allerdings bei Raumtemperatur einem dynamischen Prozeß, wobei das Dihydroanthracenproton 9-H und der hydridische Wasserstoff über den Übergangszustand **60** ihre Position tauschen.

## 4 Experimenteller Teil

### 4/1 Meßgeräte

Zur Untersuchung der synthetisierten Verbindungen wurden die folgenden Meßgeräte verwendet:

$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie:	<i>Bruker DMX-600</i> (600 MHz) <i>Bruker AV-400 &amp; AMX-400</i> (400 MHz) <i>Bruker DPX-300</i> (300 MHz)
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:	<i>Bruker DMX-600</i> (151 MHz)
$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie:	<i>Bruker DMX-600</i> (243 MHz) <i>Bruker AV-400 &amp; AMX-400</i> (162 MHz) <i>Bruker DPX-300</i> (122 MHz)
IR-Spektroskopie:	<i>Nicolet 750</i> (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ )
Gaschromatographie:	<i>Hewlett-Packard HP 6890 &amp; 5890</i>
Massenspektrometrie:	<i>Finnigan MAT 8200</i> für Elektronenstoß-Ionisation (EI) <i>Hewlett-Packard HP 5989</i> für Elektrospray-Ionisation mit Detektion positiver Ionen (ESIpos)
GC/MS-Kopplung:	<i>Finnigan MAT SSQ 7000</i>
DS-Kalorimetrie:	<i>Mettler Toledo DSC 820</i>
Strukturanalyse:	<i>Siemens</i> (smart/CCD)
Elementaranalyse:	Mikroanalytisches Laboratorium <i>Kolbe</i> , Mülheim a/d Ruhr

Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten wurden für die Komplexe mit 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen- und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydroanthracen-Liganden die Signale der Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen als Dublett-von-Triplett-Signale (d mit  $^3J_{\text{H,H}}$ , t mit  $\Sigma^n J_{\text{H,P}}$ ) interpretiert und ausgewertet.

Bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten bezieht sich die zuerst angegebene Multiplizität (s, d, t, q) auf  $^1J_{\text{C,H}}$  (Kopplungskonstanten nicht aufgeführt), die weiteren tatsächlichen oder "scheinbaren" Multiplizitäten beziehen sich auf Kopplungen mit den Kernen  $^{31}\text{P}$  und  $^{103}\text{Rh}$ .

#### 4/2 Hinweise zum Arbeiten unter inerten Bedingungen

Die Mehrzahl der aufgeführten Reaktionen wurde unter inerten Bedingungen durchgeführt. Zur Durchführung von Reaktionen unter Inertgasatmosphäre wurde die Apparatur an eine Argon-/Vakuuminlinie angeschlossen. Die Apparatur konnte über einen Zweiwegehahn der kombinierten Linien mittels Öldrehschieberpumpe evakuiert werden und durch Umlegen des Hahns mit Argon befüllt werden. Vor Beginn einer Reaktion wurde dreimal sekuriert und mit einem Heißluftfön ausgeheizt. Feststoffe wurden im allg. in der Glove-Box eingewogen. Flüssigkeiten wurden nach dem Sekurieren mittels Heberschlauch, Pipetten oder Spritze mit Kanüle im Argongegenstrom eingefüllt. Die Durchmischung der Ansätze erfolgte mit einem Teflonmagnetührstab. Zur Durchführung der Katalysen wurde ein Glasührstab verwendet. Während der gesamten Reaktionszeit befand sich ein schwacher Argonüberdruck im Versuchsaufbau.

#### 4/3 Käuflich erworbene Chemikalien bzw. vorhandene Chemikalien und deren Aufbereitung

1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon (*Aldrich*) wurde 30 Stunden im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) bei 40°C getrocknet.

Cäsiumfluorid (*Aldrich*) wurde 30 Stunden im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) bei 155°C getrocknet.

0.5 molare Kalium-diphenylphosphid-THF-Lösung (*Aldrich*)

Lithium-di-iso-propylphosphid war im Arbeitskreis vorhanden.

Iridium(III)-chlorid-trihydrat 99.9% (*Alfa Aesar*)

Rhodium(III)-chlorid-trihydrat war im Arbeitskreis vorhanden.

1,8-Bis(di-tert-butylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) 14 war im Arbeitskreis vorhanden.<sup>[51]</sup>

2,6-Bis(di-tert-butylphosphinomethyl)phenylchlorohydridoiridium(III) 43 wurde uns freundlicher Weise von Herrn Prof. Dr. *Kaska* zur Verfügung gestellt.

Natrium- und Kaliumhydrid waren als Pulver vorhanden.

Natriumcarbonat war vorhanden und wurde 24 Stunden bei 80°C im Hochvakuum getrocknet und unter Argon gelagert.

Trifluormethansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäuremethylester waren vorhanden und wurden unter Argonatmosphäre destilliert.

Cyclooctan (abs., arg.) 99.99% war im Arbeitskreis vorhanden.

Cyclododecan (abs., arg.) 99.99%: Die Herstellung ist unter **4/7/2** beschrieben.

#### **4/4      Trocknung und Aufbereitung der verwendeten Lösungsmittel**

Alle nachfolgend beschriebenen Lösungsmittel wurden unter Argonatmosphäre destilliert und gelagert.

Wasser: Zur Aufbereitung des verwendeten Wassers wurde destilliertes Wasser unter Argonatmosphäre destilliert.

THF und 1,4-Dioxan wurden mindestens 12 Stunden über Lithiumaluminiumtetrahydrid gerührt und destilliert.

iso-Propanol, Methanol und 2-Methoxyethanol wurden 12 Stunden über Magnesiumspäne gerührt, anschließend 6 Stunden zum Rückfluß erhitzt und destilliert.

Dimethylsulfoxid wurde 6 Stunden über Calciumhydrid zum Rückfluß erhitzt und destilliert.

n-Pentan (olefinfrei): Die Herstellung ist unter **4/7/1** beschrieben.

Deuterierte Lösungsmittel:

[D<sub>8</sub>]THF wurde 12 Stunden über Lithiumaluminiumtetrahydrid gerührt und destilliert.

Für die Versuche **4/6/1/8** und **4/6/3/3** wurde das frisch destillierte [D<sub>8</sub>]THF über Kaliumhydrid gelagert.

[D<sub>2</sub>]Methylenchlorid wurde 12 Stunden über Phosphorpentoxid gerührt und anschließend destilliert.

[D<sub>3</sub>]Acetonitril wurde nicht getrocknet, sondern nur unter Argonatmosphäre destilliert.

[D<sub>6</sub>]Benzen wurde 12 Stunden über Natriumspäne gerührt, anschließend 6 Stunden zum Rückfluß erhitzt und destilliert.

## 4/5 Synthesen zur Darstellung der Liganden

### 4/5/1 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **38** und 1,8-Difluoranthracen **39**

Die Darstellung des 1,8-Difluor-9,10-anthrachinons **38** erfolgte ausgehend vom 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **37** durch Umsetzung mit Cäsiumfluorid in Dimethylsulfoxid (abs., arg.) in Analogie zu den Literaturvorschriften<sup>[48, 56]</sup>.

Die Darstellung des 1,8-Difluoranthracens **39** erfolgte ausgehend vom 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **38** durch Reduktion mit Zink-Pulver in Ammoniakwasser und anschließender Behandlung mit Salzsäure in Analogie zu den Literaturvorschriften<sup>[48, 57]</sup>.

### 4/5/2 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9**<sup>[51]</sup>

In einem Schlenk-Kolben (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab, werden in der Glove-Box 0.60 g (0.0028 mol) 1,8-Difluoranthracen **39** eingewogen. In einem Schlenk-Kolben (20 ml) werden in der Glove-Box 1.32 g (0.0106 mol) Lithium-di-*iso*-propylphosphid eingewogen. Das 1,8-Difluoranthracen **39** wird mit 60 ml 1,4-Dioxan (abs., arg.) (Lösung A) und das Lithium-di-*iso*-propylphosphid mit 12 ml THF (abs., arg.) (Lösung B) versetzt. Lösung B wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und anschließend im Argongegenstrom zu Lösung A getropft. Der Ansatz wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der Schlenk-Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler ausgestattet. Die rote Suspension wird 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Es entsteht eine schwarze Lösung, welche auf Raumtemperatur abgekühlt und auf die Hälfte eingengt wird. Anschließend werden im Argongegenstrom 30 ml Wasser (arg.) zugegeben. Der Ansatz wird 4 Stunden gerührt und der entstehende beige Niederschlag über eine P3-Schutzgasfritte filtriert, 3 mal mit 10 ml Wasser (arg.) gewaschen und im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Das beige Rohprodukt wird aus ca. 60 ml Methanol (abs., arg.) umkristallisiert. Der erhaltene kristalline, gelbe Feststoff wird über eine P3-Schutzgasfritte filtriert und 3 mal mit 5 ml kaltem Methanol (abs., arg.,  $0^{\circ}\text{C}$ ) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** muß zur restlosen Entfernung des Methanols pulverisiert und bei 60°C im Hochvakuum 4 Tage getrocknet werden.

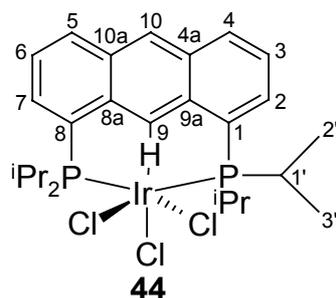
Ausbeute: 0.885 g (77%)

#### **4/5/3 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen 10<sup>[48]</sup>**

In einem Schlenk-Kolben (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 0.60 g (0.0028 mol) 1,8-Difluoranthracen **39** eingewogen und anschließend 60 ml 1,4-Dioxan (abs., arg.) zugegeben. Zu der Lösung werden im Argongegenstrom 12 ml einer 0.5 molaren Lösung von Kalium-diphenylphosphid in THF getropft. Der Ansatz wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der Schlenk-Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler ausgestattet. Die dunkelrote Suspension wird 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Es entsteht eine schwarze Lösung, welche auf Raumtemperatur abgekühlt und auf die Hälfte eingeengt wird. Anschließend werden im Argongegenstrom 30 ml Wasser (arg.) zugegeben. Der Ansatz wird 4 Stunden gerührt und der entstehende beige Niederschlag über eine P3-Schutzgasfritte filtriert, 3 mal mit 10 ml Wasser (arg.) gewaschen und im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Das beige Rohprodukt wird aus 2-Methoxyethanol (abs., arg.) umkristallisiert. Der erhaltene kristalline Feststoff wird über eine P3-Schutzgasfritte filtriert und 3 mal mit 5 ml kaltem 2-Methoxyethanol (abs., arg., 0°C) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.316 g (86%)

## 4/6 Komplexsynthesen

4/6/1 Iridium-Komplexe mit 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydroanthracen4/6/1/1 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen-trichloroiridium(III) **44**

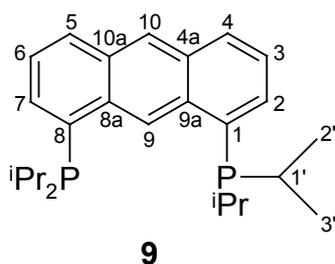
In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0120 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 4.3 mg (0.0122 mmol) Iridium(III)-chlorid-trihydrat eingewogen. Mittels kräftigem Rühren werden die Feststoffe zerkleinert und vermengt. Im Argongegenstrom wird 1 ml [D<sub>3</sub>]Acetonitril (arg.)

zugegeben und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die blaßgrüne Suspension wird in ein Schlenk-NMR-Rohr überführt und das NMR-Rohr abgeschmolzen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte das Vorliegen des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9**. Das NMR-Rohr wird 5 Tage auf 70°C erwärmt. Während dieser Zeit färbt sich die anfangs blaßgelbe Lösung tiefgelb. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung deutet auf die Umsetzung zum 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen-trichloroiridium(III) **44** hin.

Analysenergebnisse:

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>IrCl<sub>3</sub> (709.10 g/mol)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (122 MHz, [D<sub>3</sub>]Acetonitril, 25°C): kein Signal detektiert (breit); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, [D<sub>3</sub>]Acetonitril, 25°C): δ = 9.83 (s (breit), 1H; 9-H), 8.78 (s, 1H; 10-H), 8.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2H; 4/5-H), 8.09 (m, 2H; 2/7-H), 7.71 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 2H; 3/6-H), 2.81 (m (breit), 4H; 1'-H), 1.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 17.4 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 1.13 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 15.6 Hz, 12H, 2'-, 3'-H) ppm

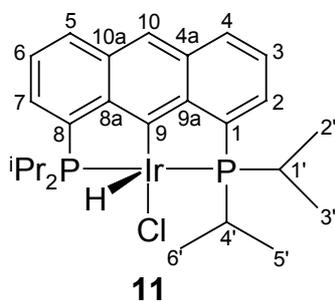


### Vergleichsdaten des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracens **9**

$C_{26}H_{36}P_2$  (410.52 g/mol)

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (122 MHz,  $[D_3]$ Acetonitril, 25°C):  $\delta = -6.39$  (s) ppm;  $^1H$  NMR (300 MHz,  $[D_3]$ Acetonitril, 25°C):  $\delta = 10.47$  (t,  $^4J_{H,P} = 6.9$  Hz, 1H; 9-H), 8.54 (s, 1H; 10-H), 8.09 (d,  $^3J_{H,H} = 8.4$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.74 (m, 2H; 2/7-H), 7.55 (dd,  $^3J_{H,H} = 9.6$  Hz,  $^3J_{H,H} = 8.4$  Hz, 2H; 3/6-H), 2.37 (dsept,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz,  $^2J_{H,P} = 1.8$  Hz, 4H; 1'-H), 1.18 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz,  $^3J_{H,P} = 14.7$  Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 0.97 (dd,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz,  $^3J_{H,P} = 12.0$  Hz, 12H, 2'-, 3'-H) ppm

### 4/6/1/2 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) **11**



In einem Schlenk-Kolben (50 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 50.4 mg (0.123 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 43.4 mg (0.123 mmol) Iridium(III)-chlorid-trihydrat eingewogen. Mittels kräftigem Rühren werden die Feststoffe zerkleinert und vermengt. Anschließend werden im Argongegenstrom

20 ml *iso*-Propanol (abs., arg.) zugegeben. Es wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine blaßgrüne Suspension (gelbe Lösung, blaßgrüner flockiger Feststoff). Der Schlenk-Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler ausgestattet und die Suspension zum Rückfluß erhitzt. Es entsteht eine braunrote Suspension (rote Lösung, beigebrauner flockiger Feststoff). Nach 20 Tagen Rückfluß liegt eine klare rote Lösung vor. Die Lösung wird warm über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Der erhaltene rote Feststoff wird dreimal mit 5 ml kaltem *n*-Pentan (abs., arg., 0°C) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 74.8 mg (94%)

Analysenergebnisse:

$C_{26}H_{36}P_2IrCl$  (638.19 g/mol)

Aus dem Kurvenverlauf des DSC-Diagramms konnte die Zersetzungstemperatur nicht ermittelt werden.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (243 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 50.85$  (s) ppm;  $^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 7.93$  (d,  $^3J_{H,H} = 9.7$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.92 (s, 1H; 10-H), 7.70 (m, 2H; 2/7-H), 7.40 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz, 2H; 3/6-H), 3.24 (tsept,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} \approx 4.0$  Hz, 2H; 1'-, 4'-H), 2.75 (m, 2H; 1'-, 4'-H), 1.38 (dt,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} = 14.4$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.37 (dt,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} = 14.4$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.31 (dt,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} = 15.3$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 0.87 (dt,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} = 15.4$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), -32.26 (s (breit), 1H; IrH) ppm;  $^1H$  NMR (300 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = -32.92$  (t,  $^2J_{H,P} = 14.5$  Hz, 1H; IrH) ppm;  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 157.00$  (s; C-9), 149.43 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 31$  Hz; C-8a/9a), 141.32 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 42$  Hz; C-1/8), 133.30 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 13$  Hz; C-4a/10a), 130.93 (d; C-4/5), 127.28 (d; C-2/7), 125.82 (d; C-3/6), 117.81 (d; C-10), 28.00 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 35$  Hz; C-1', C-4'), 27.19 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 26$  Hz; C-1', C-4'), 19.51 (q; C-2', C-3', C-5', C-6'), 19.47 (q; C-2', C-3', C-5', C-6'), 19.24 (q; C-2', C-3', C-5', C-6'), 19.11 (q; C-2', C-3', C-5', C-6') ppm; MS (70 eV): m/z (%): 638 (87) [ $M^+$  mit  $^{35}Cl$  und  $^{193}Ir$  Isotopenmuster wie berechnet], 600 (100), 558 (68), 516 (55), 472 (40), 430 (57); IR (KBr):  $\nu = 3037$  (w), 2956 (s), 2925 (s), 2868 (s), 1558 (w), 1536 (w), 1458 (m), 1383 (m), 1244 (s)  $cm^{-1}$ ; Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{26}H_{36}P_2IrCl$ : C 48.93, H 5.69, P 9.71, gefunden C 49.11, H 5.61, P 9.67

**Varianten zur Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) 11****Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen 9 mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat unter Wasserstoffatmosphäre in *iso*-Propanol/THF (2:5)**

In einem Schlenk-Kolben (20 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0122 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen 9 und

4.3 mg (0.0122 mmol) Iridium(III)-chlorid-trihydrat eingewogen. Mittels kräftigem Rühren werden die Feststoffe zerkleinert und vermengt. Anschließend werden im Argongegenstrom 3 ml *iso*-Propanol (abs., arg.) zugegeben. Die Lösung wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 7.5 ml THF (abs., arg.) zugegeben. Der Schlenk-Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler ausgestattet und der Ansatz 1 Stunde bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die blaßgrüne Suspension (gelbe Lösung, blaßgrüner flockiger Feststoff) wird 4 Tage unter Wasserstoffatmosphäre zum Rückfluß erhitzt. Die rotbraune Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel abkondensiert. Der rotorange Feststoff wird in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch analysiert.

Analysenergebnisse:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

50% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoirdium(III) **11**

45% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9**

5% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10,-dihydro-9-anthrylchloro-  
η<sup>2</sup>-dihydrogenhydridoirdium (III) **50**

**Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroirdium(III) **45** mit Wasserstoff in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid**

In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0074 mmol) 1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroirdium(III) **45** eingewogen. Anschließend wird im Argongegenstrom 1 ml [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid (abs., arg.) zugegeben und 18 Stunden bzw. 3 Tage unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Nach ca. 1 Stunde liegt bereits eine schwarze Lösung vor. Die Lösung wird <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch analysiert.

Analysenergebnisse:

Nach 18 Stunden Reaktionszeit:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

41% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryliden-*cis*-  
dichlorohydridoirdium(V) **47**

25% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45**

18% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidentrichloroiridium(V) **46**

16% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroidiridium(III) **11**

Nach 3 Tagen Reaktionszeit:

1. Messung (ca. 1 Stunde nach der Probenbereitung):

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

71% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryliden-*cis*-dichlorohydroidiridium(V) **47**

29% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydroidiridium(III) **50**

2. Messung (3 Stunden nach der 1. Messung):

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

63% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryliden-*cis*-dichlorohydroidiridium(V) **47**

37% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydroidiridium(III) **50**

### **Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45** mit Natriumcarbonat und Wasserstoff in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid**

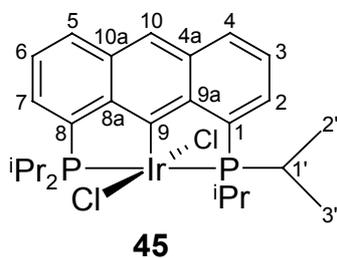
In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0074 mmol) 1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45** und 8.0 mg (0.0074 mmol) Natriumcarbonat eingewogen. Anschließend wird im Argongegenstrom 1 ml [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid (abs., arg.) zugegeben und 18 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Die orange Lösung wird ohne Filtration <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch analysiert.

Analysenergebnisse:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

87% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydroidiridium(III) **50**

13% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroidiridium(III) **11**

**4/6/1/3 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) 45**

In einem Schlenk-Kolben (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab, werden in der Glove-Box 75.0 mg (0.183 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** eingewogen. In einem zweiten Schlenk-Kolben (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührkern, werden 64.5 mg (0.183 mmol) Iridium(III)-chlorid-trihydrat eingewogen. Im Argongegenstrom wird das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit 50 ml THF (abs., arg.) versetzt und unter Rühren gelöst (Lösung A). Das Iridium(III)-chlorid-trihydrat wird im Argongegenstrom mit 20 ml *iso*-Propanol (abs., arg.) versetzt und unter Rühren gelöst (Lösung B). Lösung A wird anschließend unter Rühren, innerhalb von 30 min, im Argongegenstrom, zu Lösung B getropft. Es entsteht eine blaßgrüne Suspension (gelbe Lösung, blaßgrüner flockiger Feststoff), welche 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Der Schlenk-Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler ausgestattet und die Suspension unter Argonatmosphäre 14 Tage zum Rückfluß erhitzt. Die nun vorliegende orange Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösungsmittel abkondensiert und der erhaltene orange Feststoff aus 2-Methoxyethanol umkristallisiert. Die orangen Kristalle werden dreimal mit je 1-2 ml kaltem *n*-Pentan (abs., arg., 0°C) gewaschen und bei 80°C im Hochvakuum getrocknet. Der Komplex liegt lösungsmittelfrei als dunkelgrüner Feststoff vor.

Ausbeute: 77.5 mg (63%)

Analysenergebnisse:

$C_{26}H_{35}P_2IrCl_2$  (672.64 g/mol<sup>-1</sup>)

Zersetzungstemperatur: 187°C (DSC)

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (243 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C):  $\delta$  = 15.07 (s) ppm;  $^1H$  NMR (600 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C):  $\delta$  = 7.99 (d, 2H; 4/5-H), 7.87 (t,  $^5J_{H,P}$  = 1.8 Hz, 1H; 10-H), 7.68 (m, 2H; 2/7-H), 7.53 (dd, 2H; 3/6-H), 3.30 (m, 4H; 1'-H), 1.60 (dt,  $\Sigma^n J_{H,P}$  = 14.4 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 1.44 (dt,  $\Sigma^n J_{H,P}$  = 14.9 Hz, 12H, 2'-, 3'-H) ppm;  $^1H\{^{31}P\}$  NMR (600 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C):  $\delta$  = 7.99 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 8.3 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 0.9 Hz, 2H; 4/5-H), 7.87 (s, 1H; 10-H), 7.68 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 6.7 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 1.0 Hz, 2H; 2/7-H), 7.53 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 8.3 Hz,

$^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 2H; 3/6-H), 3.33 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 4H; 1'-H), 1.60 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 1.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 12H; 2'-, 3'-H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 25°C):  $\delta = 146.65$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 29.8$  Hz; C-8a/9a), 135.54 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 42.7$  Hz; C-1/8), 132.81 (s; C-9), 131.63 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 12.9$  Hz; C-4a/10a), 131.21 (d; C-2/7), 131.21 (d; C-4/5), 124.64 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 8.6$  Hz; C-3/6), 121.04 (d; C-10), 24.49 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 28.0$  Hz; C-1'), 21.36 (q; C-2', C-3'), 19.37 (q; C-2', C-3') ppm; MS (70 eV): m/z (%): 672 (22) [ $\text{M}^+$  mit  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{193}\text{Ir}$ , Isotopenmuster wie berechnet], 636 (76), 600 (55), 558 (100), 514 (74), 472 (65), 430 (99); IR (KBr):  $\nu = 3040(\text{w})$ , 2959(s), 2925(s), 2869(s), 1663(m), 1583(m), 1461(s), 1536(m), 1383(m), 1251(s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{IrCl}_2$ : C 46.43, H 5.24, P 9.21, gefunden C 46.85, H 5.21, P 9.21

### Variante zur Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloro-iridium(III) 45

#### Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen 9 mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat in THF/Wasser (10:1)

In einem Schlenk-Kolben (20 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0122 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 4.3 mg (0.0122 mmol) Iridium(III)-chlorid-trihydrat eingewogen. Mittels kräftigem Rühren werden die Feststoffe zerkleinert und vermengt. Anschließend wird im Argongegenstrom 1 ml Wasser (arg.) zugegeben und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 10 ml THF (abs., arg.) zugegeben und weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Schlenk-Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler ausgestattet und die blaßgrüne Suspension 24 Stunden bzw. 6 Tage zum Rückfluß erhitzt. Nach ca. 3 Stunden liegt bereits eine gelbe Lösung vor. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel abkondensiert. Der orange Feststoff wird in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch analysiert.

Analysenergebnisse:Nach 24 Stunden Reaktionszeit:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

73% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracentrichloroiridium(III) **44**

27% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45**

Nach 6 Tagen Reaktionszeit:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

17% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracentrichloroiridium(III) **44**

83% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45**

**4/6/1/4 Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Iridium(III)-chlorid-trihydrat in *iso*-Propanol/Methanol (7:1 bzw. 1:4)**

In einem Schlenk-Kolben (50 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab werden in der Glove-Box 50.4 mg (0.123 mmol) bzw. 25.2 mg (0.0615 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 43.4 mg (0.123 mmol) bzw. 21.7 mg (0.0615 mmol) Iridium(III)-chlorid-trihydrat eingewogen. Mittels kräftigem Rühren werden die Feststoffe zerkleinert und vermengt. Anschließend werden im Argongegenstrom 10 ml *iso*-Propanol/Methanol (abs., arg.) (7:1) bzw (1:4) zugegeben und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine blaßgrüne Suspension (gelbe Lösung, blaßgrüner flockiger Feststoff).

Der Schlenk-Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler ausgestattet und die Suspension zum Rückfluß erhitzt. Es entsteht eine braunrote Suspension (rote Lösung, beigebrauner flockiger Feststoff). Nach 8 bzw. 4 Tagen wird das Lösungsmittel abkondensiert. Der erhaltene rote Feststoff wird in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid gelöst und <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch analysiert.

Analysenergebnisse:Reaktion in *iso*-Propanol/Methanol (7:1), nach 8 Tagen Reaktionszeit:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

67% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) **11**

33% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45**

Reaktion in *iso*-Propanol/Methanol (1:4), nach 4 Tagen Reaktionszeit:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

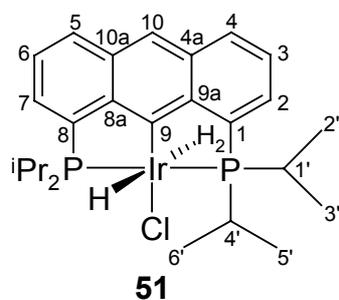
63% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11**

21% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloro-iridium(III) **45**

8% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryliden-*cis*-dichlorohydrido-iridium(V) **47**

8% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthracentrichloro-iridium(III) **44**

**4/6/1/5 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-iridium(III) **51****



In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0078 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11** eingewogen. Im Argongegenstrom wird 1 ml [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid (abs., arg.) zugegeben. Anschließend wird die rote Lösung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter

Wasserstoffatmosphäre 5 min kräftig gerührt. Die Lösung wird in ein auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühltes mit Young-Hahn verschlossenes NMR-Rohr (Wasserstoffatmosphäre) überführt und 20 Stunden bis zur NMR-spektroskopischen Analyse bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt.

Analysenergebnisse:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

77% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11**

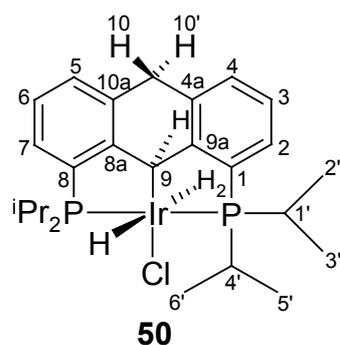
15% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-iridium(III) **50**

8% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydrido-iridium(III) **51**

$C_{26}H_{38}P_2IrCl$  (640.21 g/mol)

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (122 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid,  $-80^\circ C$ ):  $\delta = 56.97$  (s, Intensität 0.1 bezüglich  $^{31}P$ -NMR-Signal von **11**) ppm;  $^1H$  NMR (300 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid,  $-80^\circ C$ ):  $\delta = 8.01$  (s, 1H; 10-H),  $\delta = 7.99$  (d,  $^3J_{H,H} \approx 8$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.69 (m, 2H; 2/7-H), 7.45 (dd,  $^3J_{H,H} = 9.2$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 2H; 3/6-H), 3.01 (m, 4H; 1'-, 4'-H), 1.38 (m, 12H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 0.81 (m, 12H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H),  $-3.84$  (s (breit), Intensität 0.1 bezüglich IrH; Ir- $\eta^2$ -H<sub>2</sub>),  $-36.86$  (s (breit), 1H; IrH) ppm

**4/6/1/6 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydridoiridium(III) **50****



In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 10.0 mg (0.0156 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) **11** eingewogen. Im Argongegenstrom wird 1 ml  $[D_8]$ THF (abs., arg.) bzw.  $[D_2]$ Methylenchlorid (abs., arg.) zugegeben. Anschließend wird die rote Lösung 17 Tage

( $[D_8]$ THF) bzw. 24 Stunden ( $[D_2]$ Methylenchlorid) unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Die hellrote Lösung wird zur NMR-spektroskopischen Analyse in ein mit Young-Hahn verschlossenes NMR-Rohr gefüllt und unter Wasserstoffatmosphäre verschlossen.

Analysenergebnisse:

Reaktion in  $[D_8]$ THF, nach 17 Tagen Reaktionszeit:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

67% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogenhydridoiridium(III) **50**

33% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) **11**

Reaktion in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, nach 24 Stunden Reaktionszeit:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

86% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchloro- $\eta^2$ -dihydrogen-hydridoiridium(III) **50**

14% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) **11**

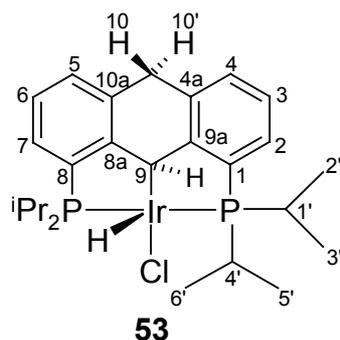
C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>IrCl (642.23 g/mol)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C):  $\delta$  = 53.97 (s) ppm; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C):  $\delta$  = 7.37 (m, 2H; 2/7-H), 7.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 2H; 4/5-H), 7.13 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2H; 3/6-H), ABX-Spinsystem mit  $\delta_X$  = 5.29,  $\delta_A$  = 4.01,  $\delta_B$  = 3.95, J<sub>A,B</sub> = 17.3 Hz, J<sub>A,X</sub> = 3.7 Hz, je 1H für 9-H, 10-H, 10'-H, 2.79 (tsept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz,  $\Sigma^n$ J<sub>H,P</sub> = 4.4 Hz, 2H; 1'-, 4'-H), 2.56 (m, 2H; 1'-, 4'-H), 1.27 (dt (überlagert), 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.24 (dt (überlagert), 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.23 (dt (überlagert), 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 0.69 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz,  $\Sigma^n$ J<sub>H,P</sub> = 14.6 Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), -3.90 (s (breit),  $\approx$ 1H, Ir- $\eta^2$ -H<sub>2</sub>), -23.25 (s (breit), 1H; IrH) ppm; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -80°C):  $\delta$  = -4.53 (s (breit), 2H, Ir- $\eta^2$ -H<sub>2</sub>), -22.40 (t, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.7 Hz, 1H; IrH) ppm; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C):  $\delta$  = 160.18 (s, "t",  $\Sigma^n$ J<sub>C,P</sub> = 33.6 Hz; C-8a/9a), 137.12 (s, "t",  $\Sigma^n$ J<sub>C,P</sub> = 13 Hz; C-4a/10a), 135.63 (s, "t",  $\Sigma^n$ J<sub>C,P</sub> = 49 Hz; C-1/8), 129.39 (d; C-4/5), 128.44 (d; C-2/7), 125.82 (d; C-3/6), 37.28 (d; C-10), 28.30 (d, "t",  $\Sigma^n$ J<sub>C,P</sub> = 28.7 Hz; C-1', C-4'), 24.65 (d, "t",  $\Sigma^n$ J<sub>C,P</sub> = 36.2 Hz; C-1', C-4'), 20.17 (q; C-2', C-3', C-5', C-6'), 20.04 (q; C-2', C-3', C-5', C-6'), 19.55 (q; C-2', C-3', C-5', C-6'), 19.41 (q; C-2', C-3', C-5', C-6') ppm; <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -80°C):  $\delta$  = 39.67 (d; C-9) ppm

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C):  $\delta$  = 53.95 (s) ppm; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C):  $\delta$  = 7.32 (m, 2H; 2/7-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2H; 4/5-H), 7.17 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> = 1.1 Hz, 2H; 3/6-H), ABX-Spinsystem mit  $\delta_X$  = 5.25,  $\delta_A$  = 4.02,  $\delta_B$  = 3.95, J<sub>A,B</sub> = 17.2 Hz, J<sub>A,X</sub> = 4.2 Hz, je 1H für 9-H, 10-H, 10'-H, 2.77 (tsept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz,  $\Sigma^n$ J<sub>H,P</sub> = 4.6 Hz, 2H; 1'-, 4'-H), 2.49 (m, 2H; 1'-, 4'-H), 1.28 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz,  $\Sigma^n$ J<sub>H,P</sub> = 14.2 Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.23 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz,  $\Sigma^n$ J<sub>H,P</sub> = 15.0 Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.21 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz,  $\Sigma^n$ J<sub>H,P</sub> = 15.2 Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 0.66 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz,  $\Sigma^n$ J<sub>H,P</sub> = 15.5 Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), -4.01 (s (breit),  $\approx$ 1H, Ir- $\eta^2$ -H<sub>2</sub>),

-23.48 (s (breit), 1H; IrH) ppm;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -4.45$  (s (breit), 2H, Ir- $\eta^2$ -H<sub>2</sub>), -23,70 (t,  $^2J_{\text{H,P}} = 13.4$  Hz, 1H; IrH) ppm;  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 159.26$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 33.3$  Hz; C-8a/9a), 136.80 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} \approx 14$  Hz; C-4a/10a), 134.59 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 49$  Hz; C-1/8), 129.16 (d; C-4/5), 127.95 (d; C-2/7), 125.55 (d, "t";  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 7.6$  Hz, C-3/6), 37.07 (d; C-10), 27.68 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 27.8$  Hz; C-1', C-4'), 23.80 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 34.4$  Hz; C-1', C-4'), 20.04 (q, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} \approx 2$  Hz; C-5', C-6'), 19.69 (q; C-5', C-6'), 19.20 (q; C-2', C-3'), 19.04 (q; C-2', C-3') ppm. Das Kohlenstoffsignal C-9 kann nicht detektiert werden.

#### 4/6/1/7 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **53**



Das Komplexbgemisch **11/50** wird nach Versuchsvorschrift 4/6/1/6 in Methylenchlorid (abs., arg.) dargestellt, das Lösungsmittel abkondensiert und der erhaltene orange Feststoff 20 Stunden unter Hochvakuum ( $10^{-6}$  mbar) getrocknet. Der orange Feststoff wird in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid gelöst und die Probe bei  $-78^\circ\text{C}$  bis zur NMR-spektroskopischen Analyse aufbewahrt.

#### Analysenergebnisse:

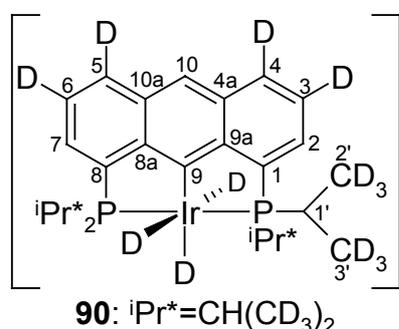
Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

74% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **53**

26% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11**

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{IrCl}$  (640.21 g/mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (122 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 42.49$  (s) ppm;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.30$  (m, 2H; 2/7-H), 7.17 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.12 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 2H; 3/6-H), 5.21 (s, 1H; 9-H), 3.87 (s, 2H; 10-, 10'-H), 2.84 (m, 2H; 1'-, 4'-H), 2.75 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$  Hz, 2H; 1'-, 4'-H), 1.28-1.02 (dt (überlagert), 18H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 0.89 (dt (breit),  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 14.7$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), -26.21 (s (breit), 1H; IrH) ppm

4/6/1/8 Kalium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrideuteridoiridat(III) **90**

In einem Schlenk-NMR-Rohr werden in der Glove-Box 10.0 mg (0.0156 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) **11** und 6.1 mg (0.156 mmol) Kaliumhydrid eingewogen. Anschließend werden im Argongegenstrom 0.7 ml  $[D_8]$ THF (abs., arg.) zugegeben. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. An einem waagrecht eingespannten Rührmotor wird das NMR-Rohr mit einer Halterung quer zur Achse des Rührmotors befestigt. Durch den sehr langsam laufenden Motor wird die Lösung periodisch vom Boden des NMR-Rohrs zur Spitze und zurück gespült. Nach 60 Tagen liegt ein vollständiger Umsatz zum Komplex **90** vor.

Analysenergebnisse:

1. Messung (30 Minuten nach Reaktionsbeginn):

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der blauvioletten Lösung läßt auf das Vorliegen einer Spezies (5%) schließen, bei welcher es sich um 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldihydridoiridium(III) **18** handeln könnte. Aufgrund der geringen Konzentration des vermutlich beobachteten Komplexes **18** und der Überlagerung mit den Signalen von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) **11** war nur die Zuordnung der  $^1H$ -NMR-Signale der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen und der hydridischen Wasserstoffatome möglich.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162 MHz,  $[D_8]$ THF, 25°C):  $\delta = 64.91$  (s) ppm;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $[D_8]$ THF, 25°C):  $\delta = 2.30$  (m, 4H; 2'-, 3'-H),  $-9.32$  (t,  $^2J_{H,P} = 10.0$  Hz, 2H; IrH) ppm

Messung (60 Tage nach Reaktionsbeginn):

$C_{26}H_7D_{31}P_2IrK$  (674.83 g/mol)

$^1P\{^1H; ^2H\}$  NMR (243 MHz,  $[D_8]$ THF, 25°C):  $\delta = 66.98$  (s) ppm;  $^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_8]$ THF, 25°C):  $\delta = 7.43$  (s (breit), 1H; 10-H), 7.37 (s (breit), 2H; 2/7-H), 2.04 (s, 4H; 1'-H) ppm;  $^2H\{^1H; ^{31}P\}$  NMR (92 MHz,  $[D_8]$ THF, 25°C):  $\delta = 7.77$  (m (breit), 2D; 4/5-D), 7.31 (m (breit), 2D; 3/6-D), 1.25 (s, 12D; 2'-, 3'-D), 0.94 (s, 12D; 2'-, 3'-D),  $-12.70$  (m, 2D; IrD),  $-14.60$  (m, 1D; IrD) ppm;  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $[D_8]$ THF, 25°C):  $\delta = 194.1$  (s, m; C-9), 154.2

(s, m; C-1/8), 149.1 (s, m; C-8a/9a), 133.5 (s, m; C-4a/10a), 128.6 (m; C-4/5), 124.6 (C-3/6), 122.96 (d; C-2/7), 110.58 (d; C-10), 28.55 (d, m; C-1'), 20.73 (m; C-2', C-3'), 18.98 (m; C-2', C-3') ppm;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}; ^2\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25°C):  $\delta$  = 194.07 (s, m; C-9), 154.25 (s, m; C-1/8), 149.10 (s, m; C-8a/9a), 133.50 (s; C-4a/10a), 128.58 (C-4/5), 124.61 (C-3/6), 122.97 (d; C-2/7), 110.58 (d; C-10), 28.56 (d (breit); C-1'), 20.72 (C-2', C-3'), 19.00 (C-2', C-3') ppm. Für die deuterierten C-Atome entfällt die erste Angabe der Multiplizität.

#### **4/6/1/9 Alkalimetall-1,8-bis(diorganylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridat(III)-Komplexe 80-85**

In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 0.0078 mmol 1,8-Bis(diorganylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) (**11**, **12**, **14**) und 0.078 mmol Natriumhydrid bzw. Kaliumhydrid eingewogen. Im Argongegenstrom werden 2 ml THF (abs., arg.) zugegeben. Anschließend wird die Lösung 24 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Die Lösung färbt sich blauviolett. Es wird über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) filtriert und die Fritte mit 1 ml THF (abs., arg.) nachgespült. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der violette Feststoff 24 Stunden bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Die Umsetzung ist quantitativ.

Die NMR-Daten der Komplexe **82-85** befinden sich in den folgenden Kapiteln: **82**: 4/6/2/1, **83**: 4/6/2/2, **84** und **85**: 4/6/3/2.

#### **Variante zur Darstellung von Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridat(III) 80**

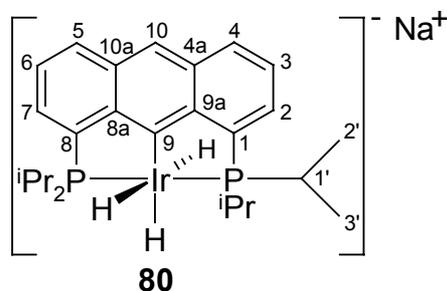
In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 55.0 mg (0.0818 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloro-iridium(III) **45** und 19.7 mg (0.8200 mmol) Natriumhydrid eingewogen. Im Argongegenstrom werden 5 ml THF (abs., arg.) zugegeben. Die orange Lösung wird unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Nach wenigen Minuten bildet sich eine orange Suspension. Es wird 3 Tage kräftig bei Raumtemperatur gerührt. Die

nun vorliegende blaugroße Lösung wird über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) filtriert und die Fritte mit 1 ml THF (abs., arg.) nachgespült. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der violette Feststoff im Hochvakuum getrocknet und anschließend zur NMR-spektroskopischen Analyse in  $[D_8]THF$  aufgenommen.

#### Analysenergebnis:

Der Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridat(III)-Komplex **80** bildet sich quantitativ.

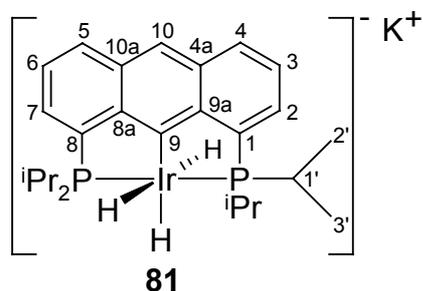
#### **Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridat(III) **80****



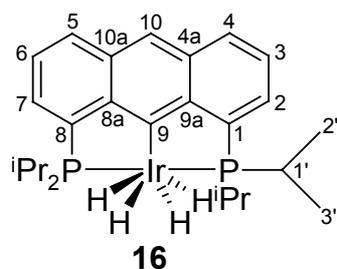
#### Analysenergebnisse:

$C_{26}H_{38}P_2IrNa$  (627.75 g/mol)

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (243 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 63.61$  (s) ppm;  $^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 7.66$  (d, 2H; 4/5-H), 7.47 (s, 1H; 10-H), 7.37 (m, 2H; 2/7-H), 7.16 (dd, 2H; 3/6-H), 2.14 (tsept,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} = 4.0$  Hz, 4H; 1'-H), 1.14 (dt,  $\Sigma^n J_{H,P} = 14.8$  Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 0.95 (dt,  $\Sigma^n J_{H,P} = 13.4$  Hz, 12H; 2'-, 3'-H), -13.21 (dt,  $^2J_{H,H} = 5.2$  Hz,  $^2J_{H,P} = 16.0$  Hz, 2H; IrH), -15.60 (tt,  $^2J_{H,H} = 5.2$  Hz,  $^2J_{H,P} = 12.9$  Hz, 1H; IrH) ppm;  $^1H\{^{31}P\}$  NMR (600 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 7.66$  (d,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.47 (s, 1H; 10-H), 7.37 (dd,  $^3J_{H,H} = 6.5$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.9$  Hz, 2H; 2/7-H), 7.16 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz,  $^3J_{H,H} = 6.5$  Hz, 2H; 3/6-H), 2.14 (sept,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 4H; 1'-H), 1.14 (d,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 0.95 (d,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 12H; 2'-, 3'-H), -13.21 (d,  $^2J_{H,H} = 5.1$  Hz, 2H; IrH), -15.60 (t,  $^2J_{H,H} = 5.1$  Hz, 1H; IrH) ppm;  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 189.19$  (s, m; C-9), 152.46 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 41$  Hz; C-1/8), 149.04 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 33$  Hz; C-8a/9a), 133.47 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 13$  Hz; C-4a/10a), 129.27 (d; C-4/5), 124.71 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 8$  Hz; C-3/6), 123.24 (d; C-2/7), 111.93 (d; C-10), 28.80 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 30$  Hz; C-1'), 21.2 (q, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 7$  Hz; C-2', C-3'), 19.4 (q; C-2', C-3') ppm

**Kalium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrihydridoiridat(III) 81**Analysenergebnisse:C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>P<sub>2</sub>IrK (643.85 g/mol)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C): δ = 67.67 (s) ppm; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C): δ = 7.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H; 4/5-H), 7.49 (s, 1H; 10-H), 7.37 (m, 2H; 2/7-H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2H; 3/6-H), 2.09 (tsept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 4.2 Hz, 4H; 1'-H), 1.19 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 15.6 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 0.89 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.5 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), -12.99 (dt, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 16.8 Hz, 2H; IrH), -14.80 (tt, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.2 Hz, 1H; IrH) ppm

**4/6/1/10 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydridoiridium(V) 16**

In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0078 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) **11** und 1.2 mg (0.0117 mmol) Natriumcarbonat eingewogen. Im Argongegenstrom wird 1 ml THF (abs., arg.) zugegeben. Die rote Lösung wird 4 Tage unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Anschließend wird die Lösung über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) filtriert und mit 1 ml THF nachgespült. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der erhaltene orange Feststoff wird in 8 ml *n*-Pentan gelöst und 24 Stunden unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Anschließend wird die Lösung über eine P4-Schutzgasfritte (über Celite) filtriert und mit 1 ml *n*-Pentan nachgespült. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der orange Feststoff 24 Stunden unter Hochvakuum getrocknet. Der Komplex **16** entsteht quantitativ.

Die rote Lösung wird 4 Tage unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Anschließend wird die Lösung über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) filtriert und mit 1 ml THF nachgespült. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der erhaltene orange Feststoff wird in 8 ml *n*-Pentan gelöst und 24 Stunden unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Anschließend wird die Lösung über eine P4-Schutzgasfritte (über Celite) filtriert und mit 1 ml *n*-Pentan nachgespült. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der orange Feststoff 24 Stunden unter Hochvakuum getrocknet. Der Komplex **16** entsteht quantitativ.

Analysenergebnisse:

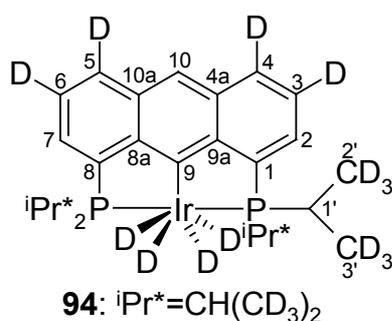
C<sub>26</sub>H<sub>39</sub>P<sub>2</sub>Ir (605.76 g/mol)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C): δ = 61.71 (s) ppm; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C): δ = 7.98 (s, 1H; 10-H), 7.90 (dd, 2H; 4/5-H), 7.59 (m, 2H; 2/7-H), 7.39 (dd, 2H; 3/6-H), 2.21 (m, 4H; 1'-H), 1.17 (dt, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 16.3 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 0.86 (dt, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 15.2 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), -9.38 (t, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 10.1 Hz, 4H; IrH) ppm; <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P} NMR (600 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C): δ = 7.98 (s, 1H; 10-H), 7.90 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.5 Hz, 2H; 4/5-H), 7.59 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.5 Hz, 2H; 2/7-H), 7.39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H; 3/6-H), 2.21 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 4H; 1'-H), 1.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 0.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), -9.38 (s, 4H; IrH) ppm; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C): δ = 161.54 (s; C-9), 147.12 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 30.4 Hz; C-8a/9a), 147.08 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 45.9 Hz; C-1/8), 133.21 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 12.6 Hz; C-4a/10a), 131.07 (d; C-4/5), 127.72 (d; C-2/7), 125.62 (d, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 9.2 Hz; C-3/6), 119.30 (d; C-10), 27.90 (d, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 32.7 Hz; C-1'), 20.91 (q, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 5.7 Hz; C-2', C-3'), 19.65 (q; C-2', C-3') ppm

**Variante zur Darstellung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) 16**

Nach Reaktionsvorschrift 4/6/1/9 wird das Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridat(III) **80** hergestellt. Die blauviolette Lösung wird mit 0.1 ml Wasser (arg.) versetzt und das Lösungsmittel abkondensiert. Der erhaltene orange Feststoff wird in 8 ml *n*-Pentan gelöst und 24 Stunden unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Anschließend wird die Lösung über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) filtriert und mit 1 ml *n*-Pentan nachgespült. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der orange Feststoff 24 Stunden unter Hochvakuum getrocknet. Der Komplex **16** entsteht quantitativ.

**4/6/1/11 NMR-spektroskopische Untersuchung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **16** in [D<sub>6</sub>]Benzen: Bildung von deuteriertem 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetra-<sup>deuterio</sup>iridium(V) **94****



Der 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V)-Komplex **16** wird nach Versuchsvorschrift **4/6/1/10** dargestellt und zur NMR-spektroskopischen Analyse in [D<sub>6</sub>]Benzen gelöst.

Analysenergebnisse:

Der H/D-Austausch wird mittels der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Für die Austauschgeschwindigkeiten an den verschiedenen Positionen ergibt sich die folgende Reihenfolge: IrH<sub>4</sub> >> 3,6-Position > Methylgruppen > 4,5-Position.

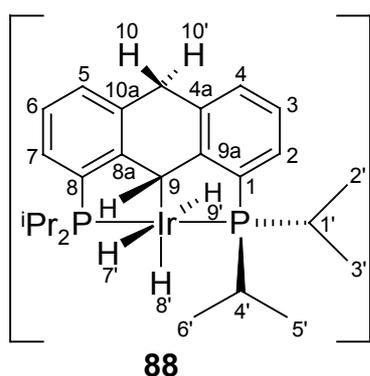
NMR-Daten nach Einstellung des Gleichgewichtes (nach 5 Tagen Reaktionszeit):

C<sub>26</sub>H<sub>7</sub>D<sub>32</sub>P<sub>2</sub>Ir (638.01 g/mol)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H; <sup>2</sup>H} NMR (243 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzen, 25°C): δ = 60.36 (s) ppm; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzen, 25°C): δ = 7.99 (t, <sup>5</sup>J<sub>H,P</sub> = 1.8 Hz, 1H; 10-H), 7.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 9.0 Hz, 2H; 2/7-H), 1.84 (s (breit), 4H; 1'-H) ppm; <sup>2</sup>H{<sup>1</sup>H; <sup>31</sup>P} NMR (92 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzen, 25°C): δ = 8-7 (überlagert mit [D<sub>6</sub>]Benzen-Signal, 4D; 3/6-, 4/5-D), 1.05 (s, 12D; 2'-, 3'-D), 0.77 (s, 12D; 2'-, 3'-D), -8.92 (s, 4D; IrD) ppm; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzen, 25°C): δ = 161.32 (s; C-9), 146.89 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 29.8 Hz; C-8a/9a), 146.80 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 45.9 Hz; C-1/8), 132.71 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 12.6 Hz; C-4a/10a), 130.35 (1:1:1-Signal, <sup>1</sup>J<sub>C,D</sub> = 24±1 Hz; C-4/5), 126.87 (d; C-2/7), 124.66 (1:1:1-Signal, <sup>1</sup>J<sub>C,D</sub> = 23±1 Hz; C-3/6), 119.30 (d; C-10), 26.85 (d, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 32.7 Hz; C-1'), 19.61 (m, <sup>1</sup>J<sub>C,D</sub> = 20±1 Hz; C-2', C-3'), 18.50 (m, <sup>1</sup>J<sub>C,D</sub> = 20±1 Hz; C-2', C-3') ppm; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H; <sup>2</sup>H} NMR (151 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzen, 25°C): δ = 161.32 (s; C-9), 146.89 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 29.5 Hz; C-8a/9a), 146.80 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 45.7 Hz; C-1/8), 132.71 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 12.7 Hz; C-4a/10a), 130.34 (C-4/5), 126.87 (d; C-2/7), 124.66 ("t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.7 Hz; C-3/6), 119.30 (d; C-10), 26.85 (d, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 32.4 Hz; C-1'), 19.61 ("t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 5.8 Hz; C-2',

C-3'), 18.50 (C-2', C-3') ppm. Für die deuterierten C-Atome entfällt die erste Angabe der Multiplizität.

#### 4/6/1/12 Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltrihydrido-iridat(III) **88**



Nach Reaktionsvorschrift 4/6/1/6 wird das Komplexbgemisch **11/50** in  $[D_8]$ THF hergestellt. Die Wasserstoffatmosphäre wird kurzzeitig durch Argon ersetzt. Zu der Lösung werden 3.8 mg (0.156 mmol) Natriumhydrid zugegeben. Anschließend wird die hellrote Lösung 24 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt.

Die blauviolette Lösung wird ohne Filtration NMR-spektroskopisch untersucht.

#### Analysenergebnisse:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

67% Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridat(III) **80**

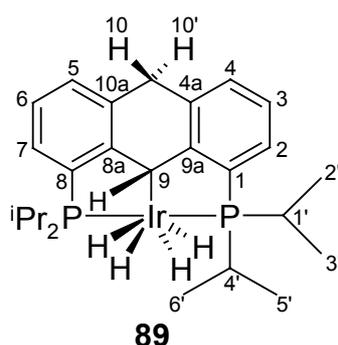
33% Natrium-1,8-bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltrihydrido-iridat(III) **88**

$C_{26}H_{40}P_2IrNa$  (629.75 g/mol)

$^3P\{^1H\}$  NMR (243 MHz,  $[D_8]$ THF, 25°C):  $\delta = 62.87$  (s) ppm;  $^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_8]$ THF, 25°C):  $\delta = 7.12$  (m, 2H; 2/7-H), 6.89 (d, 2H; 4/5-H), 6.81 (dd, 2H; 3/6-H), ABX-Spinsystem mit  $\delta_X = 5.00$  (breit),  $\delta_A = 3.90$ ,  $\delta_B = 3.72$ ,  $J_{A,B} = 16.4$  Hz,  $J_{A,X} = 4.5$  Hz, je 1H für 9-H, 10-H, 10'-H, 2.15 (tsept,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} = 4.0$  Hz, 2H; 1'-H), 1.91 (sept,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 2H; 4'-H), 1.13 (dt (überlagert), 6H; 5', 6'-H), 1.12 (dt (überlagert), 6H; 2', 3'-H), 1.11 (dt (überlagert), 6H; 5', 6'-H), 0.70 (dt,  $\Sigma^n J_{H,P} = 14.4$  Hz, 6H; 2', 3'-H), -13.74 (dt,  $^2J_{H,H} = 4.8$  Hz,  $^2J_{H,P} = 13$  Hz, 1H; 7'-H (IrH)), -15.52 (dt,  $^2J_{H,H} = 4.5$  Hz,  $^2J_{H,P} = 18.6$  Hz, 1H; 9'-H (IrH)), -16.95 (t,  $^2J_{H,P} = 13.0$  Hz, 1H; 8'-H (IrH)) ppm;  $^1H\{^31P\}$  NMR (600 MHz,  $[D_8]$ THF, 25°C):  $\delta = 7.12$  (d,  $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz, 2H; 2/7-H), 6.89 (d,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 2H; 4/5-H), 6.81 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 2H; 3/6-H), ABX-Spinsystem mit  $\delta_X = 5.00$  (breit),  $\delta_A = 3.90$ ,  $\delta_B = 3.72$ ,  $J_{A,B} = 16.4$  Hz,  $J_{A,X} = 4.5$  Hz, je 1H für 9-H, 10-H, 10'-H, 2.15 (sept,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 2H; 1'-H),

1.91 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 2H; 4'-H), 1.13 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H; 5'-, 6'-H), 1.12 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H; 2'-, 3'-H), 1.11 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H; 5'-, 6'-H), 0.70 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H; 2'-, 3'-H), -13.74 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz, 1H; 7'-H (IrH)), -15.52 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 4.5$  Hz, 1H; 9'-H (IrH)), -16.95 (s (breit), 1H; 8'-H) ppm;  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 165.91$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 33$  Hz; C-8a/9a), 142.92 (s, m; C-1/8), 137.76 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 14$  Hz; C-4a/10a), 126.92 (d; C-2/7), 126.32 (d; C-4/5), 122.89 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 7$  Hz; C-3/6), 38.56 (t; C-10), 32.50 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 25$  Hz; C-4'), 22.34 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 32$  Hz; C-1'), 20.66 (q; C-2'), 20.20 (q; C-3'), 20.20 (q; C-5') 17.48 (q; C-6') ppm. Das Kohlenstoffsignal C-9 kann nicht detektiert werden.

#### 4/6/1/13 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **89**



Nach Reaktionsvorschrift **4/6/1/12** wird das Komplexbgemisch **80/88** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  hergestellt. Die blauviolette Lösung wird über eine P4-Schutzgasfritte (über Celite) in ein Schlenk-NMR-Rohr filtriert. Anschließend werden 0.1 ml Wasser (arg.) zugegeben und das NMR-Rohr abgeschmolzen. Die orange Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

#### Analysenergebnisse:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

67% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **16**

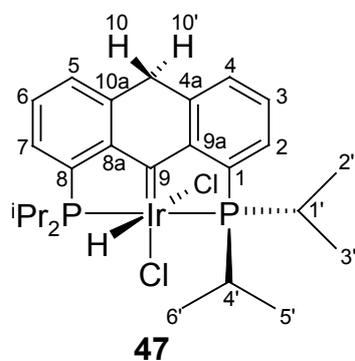
33% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **89**

$\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{Ir}$  (607.78 g/mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 57.64$  (s) ppm;  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 7.23$  (m, 2H; 2/7-H), 7.12 (d, 2H; 4/5-H), 7.01 (dd, 2H; 3/6-H), ABX-Spinsystem mit  $\delta_X = 5.39$  (breit),  $\delta_A = 4.00$ ,  $\delta_B = 3.92$ ,  $J_{\text{A,B}} = 17.4$  Hz,  $J_{\text{A,X}} = 4.6$  Hz, je 1H für 9-H, 10-H, 10'-H, 2.25 (m, 2H; 1'-H), 1.98 (tsept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 4.2$  Hz, 2H; 4'-H), 1.14 (dt,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 15.9$  Hz, 6H; 5'-, 6'-H), 1.08 (dt (überlagert), 6H; 2'-, 3'-H), 1.05 (dt (überlagert), 6H; 5'-, 6'-H), 0.71 (dt,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 15.7$  Hz, 6H, 2'-, 3'-H), -10.33 (t,  $^2J_{\text{H,P}} = 10.8$  Hz, 4H; IrH) ppm;

$^1\text{H}\{^31\text{P}\}$  NMR (600 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.23$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H; 2/7-H), 7.12 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.01 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H; 3/6-H), ABX-Spinsystem mit  $\delta_X = 5.39$  (breit),  $\delta_A = 4.00$ ,  $\delta_B = 3.92$ ,  $J_{\text{A,B}} = 17.4$  Hz,  $J_{\text{A,X}} = 4.6$  Hz, je 1H für 9-H, 10-H, 10'-H, 2.25 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 2H; 1'-H), 1.98 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 2H; 4'-H), 1.14 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 2H; 5'-, 6'-H), 1.08 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 2H; 2'-, 3'-H), 1.05 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 2H; 5'-, 6'-H), 0.71 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 2H; 2'-, 3'-H),  $-10.33$  (s, 4H; IrH) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 161.61$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 31$  Hz; C-8a/9a), 139.43 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 48$  Hz; C-1/8), 137.22 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 13.5$  Hz; C-4a/10a), 128.59 (d; C-4/5), 127.99 (d; C-2/7), 125.13 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 8$  Hz; C-3/6), 37.37 (t; C-10), 29.90 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 31$  Hz; C-4'), 24.17 (d; C-9), 23.22 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 35$  Hz; C-1'), 20.21 (q, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 1.4$  Hz; C-3', C-5'), 20.18 (q, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 2.3$  Hz; C-3', C-5'), 19.42 (q, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 7$  Hz; C-2', C-6'), 18.00 (q; C-2', C-6') ppm

#### 4/6/1/14 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthryliden-*cis*-dichloro-hydridoiridium(V) 47



In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0078 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchloro-hydridoiridium(III) **11** eingewogen. Im Argongegenstrom wird 1 ml  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid (abs., arg.) zugegeben. Anschließend wird über die rote Lösung unter kräftigem Rühren 15 min Chlorwasserstoffgas geleitet. Die Lösung färbt sich sofort

schwarz. Die NMR-spektroskopische Analyse bestätigt die quantitative Bildung des Komplexes **47**.

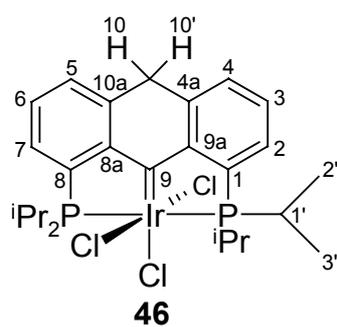
#### Analysenergebnisse:

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{P}_2\text{IrCl}_2$  (674.65 g/mol)

$^31\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 34.41$  (s) ppm;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.01$  (ddt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,P}} = 1.0$  Hz, 2H; 3/6-H), 7.74 (m, 2H; 2/7-H), 7.52 (m, 2H; 4/5-H), 3.40 (m, 2H; 1'-H), AB-Spinsystem

mit  $\delta_A = 3.31$ ,  $\delta_B = 3.05$ ,  $J_{A,B} = 25.4$  Hz, je 1H für 10-H, 10'-H, 2.82 (m, 2H; 4'-H), 1.65 (dt,  $\Sigma^n J_{H,P} = 15.6$  Hz, 6H; 2'-, 3'-H), 1.49 (dt,  $\Sigma^n J_{H,P} = 15.9$  Hz, 6H; 2'-, 3'-H), 1.32 (dt,  $\Sigma^n J_{H,P} = 16.1$  Hz, 6H; 5'-, 6'-H), 1.01 (dt,  $\Sigma^n J_{H,P} = 15.1$  Hz, 6H; 5'-, 6'-H), -14.04 (t,  ${}^2J_{H,P} = 11.7$  Hz, 1H; IrH) ppm;  ${}^1H\{{}^{31}P\}$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 25°C):  $\delta = 8.01$  (dd,  ${}^3J_{H,H} = 7.5$  Hz,  ${}^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 2H; 3/6-H), 7.74 (dd,  ${}^3J_{H,H} = 7.5$  Hz,  ${}^4J_{H,H} = 1.0$  Hz, 2H; 2/7-H), 7.52 (ddd,  ${}^3J_{H,H} = 7.5$  Hz,  ${}^4J_{H,H} = 1.0$  Hz,  ${}^4J_{H,H} = 1.0$  Hz, 2H; 4/5-H), 3.40 (sept,  ${}^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 2H; 1'-H), AB-Spinsystem mit  $\delta_A = 3.31$ ,  $\delta_B = 3.05$ ,  $J_{A,B} = 25.5$  Hz, je 1H für 10-H, 10'-H, 2.82 (sept,  ${}^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 2H; 4'-H), 1.65 (d,  ${}^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 6H; 2'-, 3'-H), 1.49 (d,  ${}^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 6H; 2'-, 3'-H), 1.32 (d,  ${}^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 6H; 5'-, 6'-H), 1.01 (d,  ${}^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 6H; 5'-, 6'-H), -14.04 (s, 1H; IrH) ppm;  ${}^{13}C$  NMR (151 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 25°C):  $\delta = 245.40$  (s; C-9), 161.45 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 32$  Hz; C-8a/9a), 145.55 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 37$  Hz; C-1/8), 134.76 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 13$  Hz; C-4a/10a), 132.84 (d; C-4/5), 132.80 (d; C-2/7), 131.67 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 7$  Hz; C-3/6), 36.82 (t; C-10), 25.87 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 28$  Hz; C-1', C-4'), 25.83 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 31$  Hz; C-1', C-4'), 20.46 (q; C-5', C-6'), 19.36 (q; C-2', C-3'), 19.07 (q; C-5', C-6'), 18.97 (q; C-2', C-3') ppm

**4/6/1/15 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidetrichloro-iridium(V) 46**

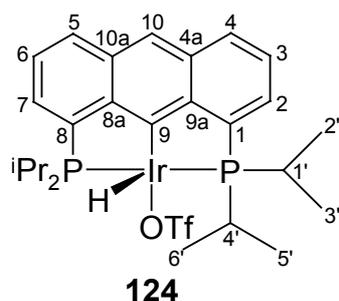


In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0074 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichloroiridium(III) **45** eingewogen. Im Argongegenstrom wird 1 ml  $[D_2]$ Methylenchlorid (abs., arg.) zugegeben. Anschließend wird über die orange Lösung unter kräftigem Rühren 15 min Chlorwasserstoffgas geleitet. Die Lösung färbt sich sofort schwarz. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigt die quantitative Bildung des Komplexes **46**.

Analysenergebnisse:C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>IrCl<sub>3</sub> (709.09 g/mol)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C): δ = 7.51 (s) ppm; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C): δ = 8.10 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> = 1.0 Hz, 2H; 3/6-H), 7.91 (m, 2H; 2/7-H), 7.68 (m, 2H; 4/5-H), 3.50 (s, 2H; 10-H), 3.43 (m, 4H; 1'-H), 1.63 (dt, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 14.7 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 1.55 (dt, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 15.6 Hz, 12H; 2'-, 3'-H) ppm; <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P} NMR (600 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C): δ = 8.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H; 3/6-H), 7.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 2H; 2/7-H), 7.68 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 2H; 4/5-H), 3.50 (s, 2H; 10-H), 3.43 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 4H; 1'-H), 1.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 1.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H; 2'-, 3'-H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C): δ = 251.52 (s; C-9), 160.92 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 29 Hz; C-8a/9a), 146.94 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 35 Hz; C-1/8), 137.10 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 12 Hz; C-4a/10a), 136.27 (d; C-2/7), 132.88 (d; C-4/5), 132.28 (d, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 7 Hz; C-3/6), 37.62 (t; C-10), 23.42 (d, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 28Hz; C-1'), 21.53 (q; C-2', C-3'), 19.81 (q; C-2', C-3') ppm

**4/6/1/16 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylhydridotrifluormethansulfonato-iridium(III) 124**



In einem Schlenk-NMR-Rohr werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0078 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11** eingewogen. Im Argongegenstrom werden 0.7 ml [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid (abs., arg.) zugegeben. Die rote Lösung wird auf -78°C abgekühlt. Nach der Zugabe von 0.1 ml Trifluormethansulfonsäuremethylester (arg.) wird die Probe durch

Schütteln homogenisiert. Eine Farbänderung wird nicht beobachtet. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und die Probe NMR-spektroskopisch analysiert. Die Reaktion verläuft langsam und erst nach ca. 24 Stunden ist der vollständige Umsatz zu Komplex **124** erreicht. Die Probe wird unter inerten Bedingungen geöffnet, die Lösung in ein Schlenk-Gefäß (10 ml) überführt und das Lösungsmittel abkondensiert. Der rote Feststoff wird unter Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend in [D<sub>8</sub>]THF gelöst. Die blaßgrüne Lösung

wird  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch analysiert. Die Signallagen entsprechen dem Komplex **124**.

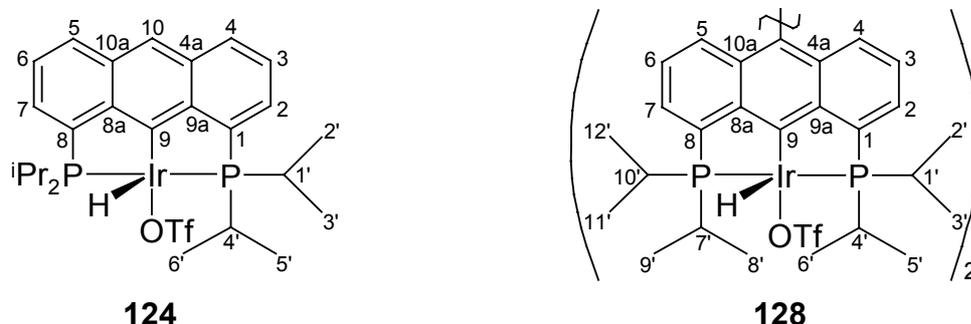
Analysenergebnisse:

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{IrSO}_3\text{F}_3$  (751.81 g/mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 58.32$  (s) ppm;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.02$  (s, 1H; 10-H), 8.02 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.71 (m, 2H; 2/7-H), 7.47 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H; 3/6-H), 3.22 (m, 2H; 1'-, 4'-H), 3.02 (s (scharf), 3H;  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), 3.00 (m, 2H; 1'-, 4'-H), 1.46 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 16.6$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.40 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 13.5$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 0.97 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 15.6$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 0.97 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 15.6$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H),  $-37.11$  (t,  $^2J_{\text{H,P}} = 12.4$  Hz, 1H; IrH) ppm

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 43.46$  (s) ppm;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.94$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.93 (s, 1H; 10-H), 7.72 (m, 2H; 2/7-H), 7.43 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H; 3/6-H), 3.37 (m, 2H; 1'-, 4'-H), 2.95 (m, 2H; 1'-, 4'-H), 1.56 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 15.6$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.24 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 14.5$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.07 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 13.5$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.00 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 15.6$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H),  $-28.55$  (t,  $^2J_{\text{H,P}} = 15.6$  Hz, 1H; IrH) ppm

**Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) **11** mit Silbertrifluormethansulfonat in  $[\text{D}_8]$ THF**



In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0078 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) **11** und 4.0 mg (0.0157 mmol) Silbertrifluormethansulfonat eingewogen. Im

Argongegenstrom wird 1 ml [D<sub>8</sub>]THF (abs., arg.) zugegeben. Es entsteht sofort eine grüne Suspension, die 4 Tage unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird der Ansatz über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) in ein Schlenk-NMR-Rohr filtriert und mit wenig [D<sub>8</sub>]THF nachgespült. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und die blaßgrüne Lösung NMR-spektroskopisch analysiert.

#### Analysenergebnisse:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

50% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylhydridotrifluormethansulfonatoiridium(III)

**124**

50% Dimer-Komplex **128**

C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>IrSO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> (751.81 g/mol)

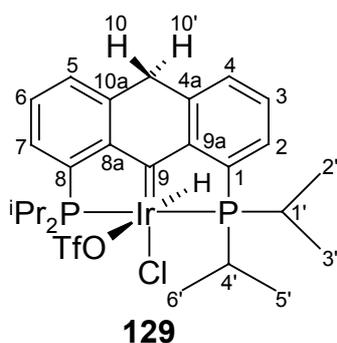
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C): δ = 43.76 (s) ppm; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C): δ = 7.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 2H; 4/5-H), 7.93 (s, 1H; 10-H), 7.72 (m, 2H; 2/7-H), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H; 3/6-H), 3.37 (m, 2H; 1'-H), 2.95 (m, 2H; 4'-H), 1.56 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 15.4 Hz, 6H; 2'-, 3'-H), 1.23 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 14.9 Hz, 6H; 2'-, 3'-H), 1.07 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.7 Hz, 6H; 5'-, 6'-H) 0.99 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 16.1 Hz, 6H; 5'-, 6'-H), -28.49 (s (breit), 1H; IrH) ppm; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C): δ = 148.72 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> ≈ 30 Hz; C-8a/9a), 138.90 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> = 42 Hz; C-1/8), 132.58 (s, "t", Σ<sup>n</sup>J<sub>C,P</sub> ≈ 13 Hz; C-4a/10a), 131.14 (s; C-4/5), 127.68 (d; C-2/7), 125.81 (d; C-3/6), 119.35 (d; C-10), 29.05 (d; C-4'), 26.55 (d; C-1'), 19.46 (q; C-5', C-6'), 19.27 (q; C-2', C-3'), 18.90 (q; C-2', C-3'), 18.04 (q; C-5', C-6') ppm. Das Kohlenstoffsignal C-9 kann nicht detektiert werden.

(C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>P<sub>2</sub>IrSO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1501.62 g/mol)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C): δ = 43.95 (s) ppm; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25°C): δ = 7.72 (m, 1H; 7-H), 7.67 (m, 1H; 2-H), 7.14 (m, 1H; 6-H), 7.09 (m, 1H; 5-H), 7.02 (m, 1H; 3-H), 6.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1H; 4-H) 3.41 (m, 4H; 4'-, 7'-H), 3.00 (m, 4H; 1'-, 10'-H), 1.60 (dt, 6H; 5'-, 8'-H), 1.59 (dt, 6H; 6'-, 9'-H), 1.29 (dt, 6H; 5'-, 8'-H), 1.28 (dt, 6H; 6'-, 9'-H), 1.14 (dt, 6H; 2'-, 3'-, 11'-, 12'-H), 1.12 (dt, 6H; 2'-, 3'-, 11'-, 12'-H), -28.30 (s (breit), 1H;

IrH) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 148.72$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} \approx 30$  Hz; C-8a, C-9a),  $139.60$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} \approx 40$  Hz; C-1),  $139.35$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 42$  Hz; C-8),  $132.58$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} \approx 13$  Hz; C-4a),  $132.13$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} \approx 13$  Hz; C-10a),  $129.89$  (d; C-5),  $129.49$  (d; C-4),  $127.92$  (d; C-7),  $127.57$  (d; C-2),  $126.25$  (s,  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} \approx 8$  Hz; C-10),  $126.21$  (d; C-6),  $125.84$  (d; C-3),  $29.15$  (d; C-1'),  $29.15$  (d; C-10'),  $26.68$  (d; C-4'),  $26.68$  (d; C-7'),  $19.58$  (q; C-2'),  $19.58$  (q; C-11'),  $19.35$  (q; C-9'),  $19.30$  (q; C-5'),  $18.95$  (q; C-6'),  $18.95$  (q; C-8'),  $18.17$  (q; C-3'),  $18.17$  (q; C-12') ppm. Das Kohlenstoffsignal C-9 kann nicht detektiert werden.

**4/6/1/17 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylidenchlorohydrido-trifluormethansulfonatoiridium(V) 129**



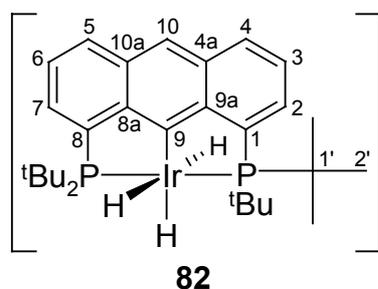
In einem Schlenk-NMR-Rohr werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0078 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) **11** eingewogen. Im Argongegenstrom werden 0.7 ml  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid (abs., arg.) zugegeben. Die rote Lösung wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von 0.1 ml Trifluormethansulfonsäure (arg.) wird die Probe durch Schütteln

homogenisiert. Die anfangs rote Lösung färbt sich tiefrot. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und die Probe NMR-spektroskopisch untersucht.

Analysenergebnisse:

$\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{P}_2\text{IrClSO}_3\text{F}_3$  ( $788.27 \text{ g mol}^{-1}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 55.03$  (s) ppm;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.27$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 2H; 3/6-H),  $8.00$  (m, 2H; 2/7-H),  $7.84$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H; 4/5-H), AB-Spinsystem mit  $\delta_{\text{A}} = 3.88$ ,  $\delta_{\text{B}} = 3.64$ ,  $J_{\text{A,B}} = 27.0$  Hz, je 1H für 10-H, 10'-H,  $3.35$  (tsept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 4.2$  Hz, 2H; 1'-, 4'-H),  $3.11$  (m, 2H; 1'-, 4'-H),  $1.51$  (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 15.6$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H),  $1.35$  (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 16.6$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H),  $1.29$  (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 16.6$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H),  $0.98$  (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 16.5$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H),  $-24.61$  (s (breit), 1H; IrH) ppm

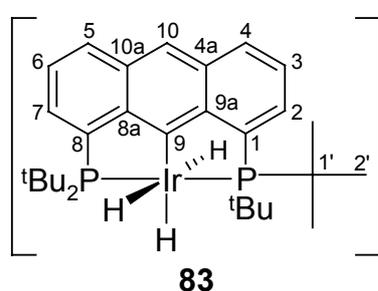
4/6/2 Iridium-Komplexe mit 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)anthracen4/6/2/1 Natrium-1,8-bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryltrihydridoiridat(III) 82

Die allg. Synthesevorschrift befindet sich im Kapitel 4/6/1/9.

Analysenergebnisse:

$C_{30}H_{46}P_2IrNa$  (683.85 g/mol)

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (243 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 84.09$  (s) ppm;  $^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 7.73$  (m, 2H; 2/7-H), 7.67 (d, 2H; 4/5-H), 7.49 (s, 1H; 10-H), 7.16 (dd, 2H; 3/6-H), 1.44 (t,  $\Sigma^n J_{H,P} \approx 12$  Hz, 36H; 2'-H), -12.38 (dt,  $^2J_{H,H} = 4.8$  Hz,  $^2J_{H,P} = 14.7$  Hz, 2H; IrH), -14.10 (tt,  $^2J_{H,H} = 4.8$  Hz,  $^2J_{H,P} = 13.0$  Hz, 1H; IrH) ppm;  $^1H\{^{31}P\}$  NMR (600 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 7.73$  (dd,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.6$  Hz, 2H; 2/7-H), 7.67 (d,  $^3J_{H,H} = 8.0$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.49 (s, 1H; 10-H), 7.16 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 2H; 3/6-H), 1.44 (s, 36H; 2'-H), -12.38 (d,  $^2J_{H,H} = 4.8$  Hz, 2H; IrH), -14.10 (t,  $^2J_{H,H} = 4.8$  Hz, 1H; IrH) ppm;  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 189.96$  (s; C-9), 151.85 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 34$  Hz; C-1/8), 149.51 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 32$  Hz; C-8a/9a), 133.75 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 13$  Hz; C-4a/10a), 129.34 (d; C-4/5), 125.43 (d; C-2/7), 124.23 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 7.5$  Hz, C-3/6), 111.71 (d; C-10), 34.87 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 20$  Hz; C-1'), 31.71 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 6.6$  Hz; C-2') ppm

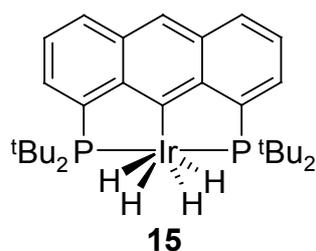
**4/6/2/2 Kalium-1,8-bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryltrihydrido-iridat(III) 83**

Die allg. Synthesevorschrift befindet sich im Kapitel 4/6/1/9.

Analysenergebnisse:

$C_{30}H_{46}P_2IrK$  (699.96 g/mol)

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162 MHz,  $[D_8]$ THF, 25°C):  $\delta = 86.08$  (s) ppm;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $[D_8]$ THF, 25°C):  $\delta = 7.77$  (m, 2H; 2/7-H), 7.67 (d,  $^3J_{H,H} = 8.0$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.56 (s, 1H; 10-H), 7.19 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz, 2H; 3/6-H), 1.46 (t,  $\Sigma^n J_{H,P} = 12.5$  Hz, 36H; 2'-H), -11.90 (dt,  $^2J_{H,H} = 5.2$  Hz,  $^2J_{H,P} = 14.8$  Hz, 2H; IrH), -12.93 (tt,  $^2J_{H,H} = 5.2$  Hz,  $^2J_{H,P} = 13.6$  Hz, 1H; IrH) ppm

**4/6/2/3 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) 15**

In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0072 mmol) 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **14** und 2.3 mg (0.0216 mmol) Natriumcarbonat eingewogen. Im Argongegenstrom wird 1 ml  $[D_8]$ THF (abs., arg.)

zugegeben. Anschließend wird die rote Lösung 6 Tage unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Die rote Lösung wird ohne Filtration in ein Schlenk-NMR-Rohr überführt und das NMR-Rohr abgeschmolzen. Die Probe wird  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch analysiert.

Analysenergebnisse:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

88% 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **14**

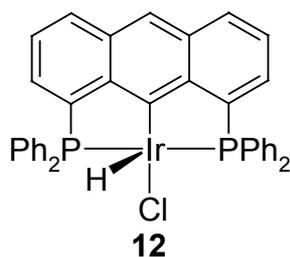
12% 1,8-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **15**

$C_{30}H_{47}P_2Ir$  (661.87 g/mol)

Die NMR-Daten sind in den Literaturstellen<sup>[20, 51]</sup> wiedergegeben.

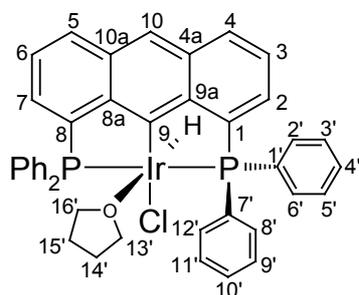
#### 4/6/3 Iridium-Komplexe mit 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen

##### 4/6/3/1 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) **12**



In einem Schlenk-Kolben (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührkern, werden in der Glove-Box 100.0 mg (0.183 mmol) 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10** und in einem weiteren Schlenk-Kolben (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührkern, 64.5 mg (0.183 mmol) Iridium(III)-chlorid-trihydrat eingewogen. Im Argongegenstrom wird das 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **10** mit 50 ml THF (abs., arg.) versetzt und unter Rühren gelöst (Lösung A). Das Iridium(III)-chlorid-trihydrat wird im Argongegenstrom mit 20 ml *iso*-Propanol (abs., arg.) versetzt und unter Rühren gelöst (Lösung B). Anschließend wird Lösung A unter Rühren innerhalb von 30 min im Argongegenstrom zu Lösung B gegeben. Es entsteht eine blaßgrüne Suspension, welche 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Der Schlenk-Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler ausgestattet und die Suspension innerhalb von 6 Stunden sehr langsam bis zum Rückfluß aufgeheizt. Nach 8 Tagen Erhitzen unter Rückfluß liegt eine orange Lösung vor. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösungsmittel abkondensiert und der erhaltene orange Feststoff dreimal mit 10 ml kaltem *n*-Pentan (abs., arg., 0°C) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der erhaltene orange Feststoff (THF koordinierter Komplex) wird zum Entfernen des THF 3 Tage bei 150°C im Hochvakuum ( $10^{-6}$  mbar) getrocknet. Der lösungsmittelfreie Komplex **12** ( $M = 774.26$  g/mol) wird als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 130.4 mg (92%)

Analysenergebnisse:**12 · THF**

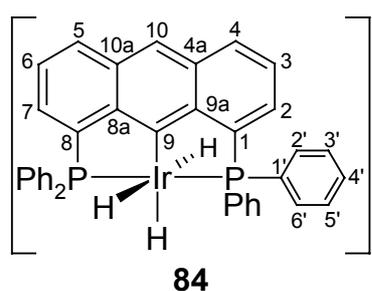
$C_{38}H_{28}P_2IrCl \cdot C_4H_8O$  (846.37 g/mol)

Aus dem Kurvenverlauf des DSC-Diagramms konnte die Zersetzungstemperatur weder für **12** noch für **12** mit einem koordinierten THF ermittelt werden. Die Eliminierungstemperatur des THF-Moleküls konnte ebenfalls nicht über die DSC-Methode bestimmt werden.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (243 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 25°C):  $\delta = 28.43$  (s) ppm;  $^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 25°C):  $\delta = 8.10$  (m, 4H; 2'/6'-H), 8.09 (m, 3H; 4/5-, 10-H), 7.86 (m, 2H; 2/7-H), 7.75 (m, 4H; 8'/12'-H), 7.56 (m, 2H; 3/6-H), 7.47 (m, 6H; 3'/5'-, 4'-H), 7.40 (m, 6H; 9'/11'-, 10'-H), 3.46 (m, 4H; 13'/16'-H (THF)), 1.60 (m, 4H; 14'/15'-H (THF)), -26.50 (s (breit), 1H; IrH) ppm;  $^1H$  NMR (300 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 25°C):  $\delta = -27.03$  (t,  $^2J_{H,P} = 14.0$  Hz, 1H; IrH) ppm;  $^1H\{^{31}P\}$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 25°C):  $\delta = 8.10$  (m, 4H; 2'/6'-H), 8.09 (s, 1H, 10-H), 8.09 (m, 2H; 4/5-H), 7.86 (d,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 2H; 2/7-H), 7.75 (m, 4H; 8'/12'-H), 7.56 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 2H; 3/6-H), 7.47 (m, 6H; 3'/5'-, 4'-H), 7.40 (m, 6H; 9'/11'-, 10'-H), 3.46 (m, 4H; 13'/16'-H (THF)), 1.60 (m, 4H; 14'/15'-H (THF)), -26.50 (s, 1H; IrH) ppm;  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 25°C):  $\delta = 149.30$  (s; C-9), 147.81 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 35$  Hz; C-8a/9a), 140.28 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 51.6$  Hz; C-1/8), 134.57 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 14$  Hz; C-2'/6'), 133.83 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 48$  Hz; C-7'), 133.71 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 55$  Hz; C-1'), 133.32 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 11$  Hz; C-8'/12'), 132.91 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 14$  Hz; C-4a/10a), 131.50 (d; C-4/5), 131.09 (d; C-4'), 131.04 (d; C-2/7), 130.42 (d; C-10'), 128.92 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 11$  Hz; C-3'/5'), 128.57 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 9$  Hz; C-9'/11'), 126.15 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 9$  Hz; C-3/6), 118.66 (d; C-10), 68.23 (t; C-13'/16' (THF)), 25.74 (t; C-14'/15' (THF)) ppm; MS (70 eV): m/z (%): Dampfdruck unzureichend; IR (KBr):  $\nu = 3049(w)$ , 2963(w), 2930(w), 2870(w), 1585(w), 1570(w), 1532(w), 1480(m), 1433(m),

1095(m), 876(w), 745(m), 692(s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{IrCl}$ : C 58.95, H 3.65, P 8.00, gefunden C 58.77, H 3.72, P 7.97

#### 4/6/3/2 Natrium-1,8-bis(diphenylphosphino)-9-anthryltrihydridoiridat(III) 84

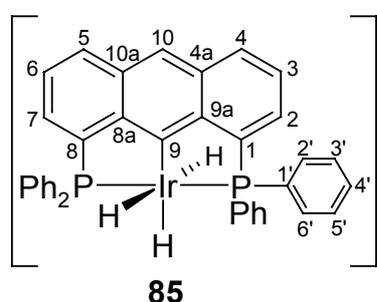


Die allg. Synthesevorschrift befindet sich im Kapitel 4/6/1/9.

#### Analysenergebnisse:

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{IrP}_2\text{Na}$  (763.81 g/mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $[\text{D}]_8\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 32.93$  (s) ppm;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $[\text{D}]_8\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 7.90$  (m, 8H; 2'/6'-H), 7.75 (d, 2H; 4/5-H), 7.69 (s, 1H; 10-H), 7.31 (m, 2H; 2/7-H), 7.22 (m, 8H; 3'/5'-H), 7.19 (m, 2H; 3/6-H), 7.18 (m, 4H; 4'-H), -11.48 (dt,  $^2J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz,  $^2J_{\text{H,P}} = 16.7$  Hz, 2H; IrH), -13.24 (tt,  $^2J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz,  $^2J_{\text{H,P}} = 14.0$  Hz, 1H; IrH) ppm;  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  NMR (600 MHz,  $[\text{D}]_8\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 7.90$  (m, 8H; 2'/6'-H), 7.75 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.69 (s, 1H; 10-H), 7.31 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$  Hz, 2H; 2/7-H), 7.22 (m, 8H; 3'/5'-H), 7.19 (m, 2H; 3/6-H), 7.18 (m, 4H; 4'-H), -11.48 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz, 2H; IrH), -13.24 (t,  $^2J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz, 1H; IrH) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}]_8\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 184.79$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 5$  Hz; C-9), 153.31 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 49$  Hz; C-1/8), 147.22 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 37$  Hz; C-8a/9a), 143.52 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 47$  Hz; C-1'), 134.51 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 13$  Hz; C-2'/6'), 133.77 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 15$  Hz; C-4a/10a), 129.62 (d; C-4/5), 128.73 (d; C-5'), 127.85 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 9$  Hz; C-3'/4'), 127.77 (d; C-2/7), 125.30 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 8$  Hz; C-3/6), 112.92 (d; C-10) ppm

**Kalium-1,8-bis(diphenylphosphino)-9-anthryltrihydridoirdat(III) 85**

Die allg. Synthesevorschrift befindet sich im Kapitel 4/6/1/9.

Analysenergebnisse:

$C_{38}H_{30}IrP_2K$  (779.92 g mol<sup>-1</sup>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, [D]<sub>8</sub>THF, 25°C): δ = 35.15 (s) ppm; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, [D]<sub>8</sub>THF, 25°C): δ = 7.94 (m, 8H; 2'/6'-H), 7.74 (m, 2H; 4/5-H), 7.65 (s, 1H; 10-H), 7.39 (m, 2H; 2/7-H), 7.25-7.15 (m (überlagert), 14H; 3/6-, 3'/5'-, 4'-H), -11.25 (dt, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 17.1 Hz, 2H; IrH), -12.49 (tt, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 14.4 Hz, 1H; IrH) ppm

**4/6/3/3 Umsetzung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoirdium(III) 12 mit Kaliumhydrid in [D<sub>8</sub>]THF**

In einem Schlenk-NMR-Rohr werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0065 mmol) 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoirdium(III) **12** und 1.0 mg (0.025 mmol) Kaliumhydrid eingewogen. Anschließend werden im Argongegenstrom 0.7 ml [D<sub>8</sub>]THF (abs., arg.) zugegeben: Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. An einem waagrecht eingespannten Rührmotor wird das NMR-Rohr mit einer Halterung quer zur Achse des Rührmotors befestigt. Durch den sehr langsam laufenden Motor wird die Lösung periodisch vom Boden des NMR-Rohrs zur Spitze und zurück gespült. Die anfangs orange Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten blauviolett. Der Reaktionsverlauf wird <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt.

Analysenergebnisse:

1. Messung (3 Stunden nach Reaktionsbeginn):

Die Probe enthält praktisch nur das Edukt.

2. Messung (17 Stunden nach der 1. Messung):

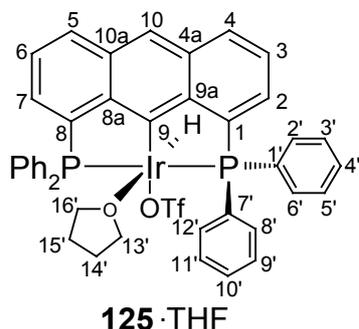
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden zahlreiche Signale im Bereich von  $\delta = 5.5$  ppm bis  $\delta = 8.3$  ppm und im Bereich von  $\delta = -10$  ppm bis  $\delta = -20$  ppm detektiert. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt ebenfalls die Bildung vieler Produkte.

3. Messung (4 Tage nach der 1. Messung):

Das Edukt ist vollständig umgesetzt. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigen die gleichen Produkte wie nach der 2. Messung, allerdings weisen die Signale eine höhere Intensität auf.

Die  $^1\text{H}$ -Signale im Bereich der olefinischen Protonen deuten daraufhin, daß der 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthryldihydrido-iridium(III)-Komplex **19** entsteht. Dieser ist allerdings vermutlich so reaktiv, daß der Komplex zur Autohydrierung neigt.

#### 4/6/3/4 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylhydridotrifluormethansulfonato-iridium(III) **125**



In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0065 mmol) 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **12** und 3.3 mg (0.0129 mmol) Silbertrifluormethansulfonat eingewogen. Im Argongegenstrom wird 1 ml  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (abs., arg.) zugegeben. Die orangebraune

Suspension wird 4 Tage unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4 Tagen liegt eine dunkelgrüne Suspension vor. Der Suspension wird über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) in ein Schlenk-NMR-Rohr filtriert und der Rückstand mit wenig  $[\text{D}_8]\text{THF}$  nachgespült. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und die dunkelgrüne Lösung NMR-spektroskopisch analysiert. Die Untersuchung zeigt die Bildung des Komplexes **125** mit einem koordinierten THF-Molekül.

#### Analysenergebnisse:

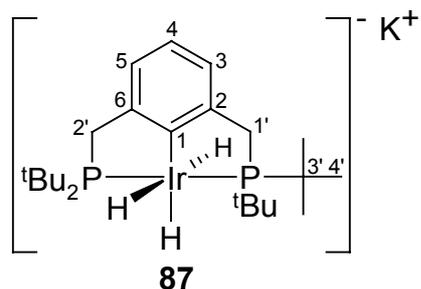
$\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{IrSO}_3\text{F}_3 \cdot \text{C}_4\text{D}_8\text{O}$  (959.99 g/mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 33.62$  (s) ppm;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 8.16$  (m, 4H; 2'/6'-H), 8.05 (s, 1H, 10-H), 8.04 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2H, 4/5-H), 7.84 (m, 2H; 2/7-H), 7.77 (m, 4H; 8'/12'-H), 7.51 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 2H; 3/6-H),

7.43 (m, 6H; 3'/5', 4'-H), 7.40 (m, 4H; 9'/11'-H), 7.36 (m, 2H; 10'-H), 3.33 (13'/16'-H (THF)), 1.53 (14'/15'-H (THF)), -26.54 (t,  $^2J_{\text{H,P}} = 14.0$  Hz, 1H; IrH) ppm;  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 147.96$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 35$  Hz; C-8a/9a), 139.41 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 52$  Hz; C-1/8), 135.58 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 14$  Hz; C-2'/6'), 134.91 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 47$  Hz; C-7'), 134.08 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 12$  Hz; C-8'/12'), 133.62 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 57$  Hz; C-1'), 133.15 (s, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 14$  Hz; C-4a/10a), 131.86 (d; C-4/5), 131.46 (d; C-4'), 131.32 (d; C-2/7), 130.74 (d; C-10'), 129.13 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 11$  Hz; C-3'/5'), 129.06 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 9$  Hz; C-9'/11'), 126.51 (d, "t",  $\Sigma^n J_{\text{C,P}} = 9$  Hz; C-3/6), 119.28 (d; C-10), 70.31 (C-13'/16' (THF)), 26.45 (C-14'/15' (THF))

#### 4/6/4 Iridium-Komplexe mit 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)benzen

##### 4/6/4/1 Kalium-2,6-bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyltrihydridoirdat(III) **87**



In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0087 mmol) 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)-phenylchlorohydridoirdium(III) **43** und 1.7 mg (0.0435 mmol) Kaliumhydrid eingewogen. Im Argongegenstrom wird 1 ml  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (abs., arg.) zugegeben.

Anschließend wird die rote Lösung 1 Stunde unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Die Lösung färbt sich während dieser Zeit farblos. Der Ansatz wird ohne Filtration in ein Schlenk-NMR-Rohr überführt und das NMR-Rohr abgeschmolzen.

#### Analysenergebnisse:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

1. Messung (ca. 2 Stunde nach Reaktionsbeginn):

62% 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyltetrahydridoirdium(V) **86**

38% Kalium-2,6-bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyltrihydridoirdat(III) **87**

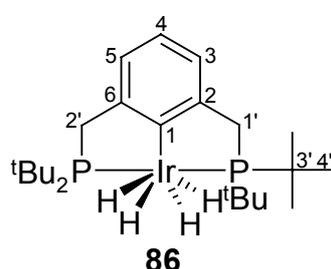
2. Messung (46 Stunden nach der 1. Messung):

Quantitativer Umsatz zum Komplex **87**

$C_{22}H_{42}P_2IrK$  (599.84 g/mol)

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 80.86$  (s) ppm;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 6.62$  (d,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 2H; 3/5-H), 6.31 (t,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 1H; 4-H), 3.13 (t,  $\Sigma^n J_{H,P} = 6.6$  Hz, 4H; 1'-, 2'-H), 1.30 (t,  $\Sigma^n J_{H,P} = 12.4$  Hz, 36H; 4'-H), -13.16 (dt,  $^2J_{H,H} = 5.2$  Hz,  $^2J_{H,P} = 15.6$  Hz, 2H; IrH), -14.52 (tt,  $^2J_{H,H} = 5.2$  Hz,  $^2J_{H,P} = 13.6$  Hz, 1H; IrH) ppm

#### 4/6/4/2 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyltetrahydrido-iridium(V) 86



Das Kalium-2,6-bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyltrihydrido-iridat(III) **87** wird nach der Versuchsvorschrift 4/6/4/1 hergestellt. Die Lösung in  $[D_8]THF$  wird über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) filtriert und mit 0.1 ml Wasser (arg.) versetzt. Die farblose Lösung färbt sich beige. Die NMR-

spektroskopische Analyse zeigt nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden die quantitative Umsetzung zum Komplex **86**.

#### Analysenergebnisse:

$C_{22}H_{43}P_2Ir$  (560.74 g/mol)

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 74.66$  (s) ppm;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $[D_8]THF$ , 25°C):  $\delta = 6.83$  (d,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 2H; 3/5-H), 6.66 (t,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 1H; 4-H), 3.39 (t,  $\Sigma^n J_{H,P} = 8.0$  Hz, 4H; 1'-, 2'-H), 1.25 (t,  $\Sigma^n J_{H,P} = 12.8$  Hz, 36H; 4'-H), -9.43 (t,  $^2J_{H,P} = 10.4$  Hz, 4H; IrH) ppm

#### Variante zur Darstellung von 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyltetrahydrido-iridium(V) 86

In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0087 mmol) 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenylchloro-iridoidiridium(III) **43** und 1.8 mg (0.0174 mmol) Natriumcarbonat eingewogen. Im Argongegenstrom wird 1 ml THF (abs., arg.) zugegeben. Anschließend wird die rote Lösung 3 Tage unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Die nun

orange Lösung wird ohne Filtration in ein Schlenk-NMR-Rohr überführt und das NMR-Rohr abgeschmolzen. Die Probe wird  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch analysiert. Anschließend wird das NMR-Rohr unter inerten Bedingungen geöffnet und die Lösung wird weitere 8 Tage (insgesamt 11 Tage) unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Die Lösung färbt sich hellorange. Die Lösung wird  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch analysiert.

Analysenergebnisse:

Nach 3 Tagen Reaktionszeit:

Die Probe hat die folgenden Zusammensetzung:

81% 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenylchlorohydrido-iridium(III) **43**

19% 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyltetrahydrido-iridium(V) **86**

Nach 11 Tagen Reaktionszeit:

Die Probe hat die folgenden Zusammensetzung:

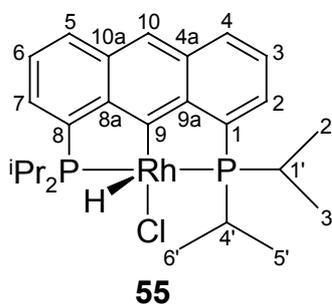
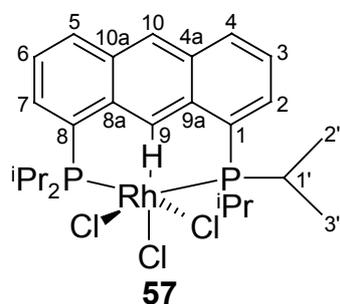
73% 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenyltetrahydrido-iridium(V) **86**

27% 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)phenylchlorohydrido-iridium(III) **43**

**4/6/5 Rhodium-Komplexe mit 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen und 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydroanthracen**

**4/6/5/1 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracentriclororhodium(III) **57** und**

**1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55****



In einem Schlenk-Kolben (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührkern, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0122 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 3.2 mg (0.0122 mmol) Rhodium(III)-chlorid-trihydrat eingewogen. Mittels kräftigem Rühren werden

die Feststoffe zerkleinert und vermengt. Anschließend werden im Argongegenstrom 5 ml *iso*-Propanol (abs., arg.) zugegeben und der Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler ausgestattet. Die Argonatmosphäre wird durch Wasserstoff ersetzt und die orange Suspension 5 min kräftig gerührt. Anschließend wird unter strömender Wasserstoffatmosphäre zum Rückfluß erhitzt. Nach ca. 30 min liegt bereits eine nahezu klare orange Lösung vor. Nach 5 Stunden wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel abkondensiert. Der erhaltene orange Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet, in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch analysiert.

#### Analysenergebnisse:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

67% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55**

33% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracentrichlororhodium(III) **57**

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>RhCl<sub>3</sub> (619.78 g/mol)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (122 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C): kein Signal detektiert (breit); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C): δ = 10.01 (s (breit), 1H; 9-H), 8.56 (s (scharf), 1H; 10-H), 8.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H; 4/5-H), 8.01 (m, 2H; 2/7-H), 7.59 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H; 3/6-H), 2.63 (m (breit), 4H; 1'-H), 1.30 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 17.0 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 1.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 14.3 Hz, 12H, 2'-, 3'-H) ppm

Die NMR-Daten von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55** befinden sich in Kapitel **4/6/5/2**.

#### **4/6/5/2 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) 55**

In einem Schlenk-Kolben (50 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührkern, werden in der Glove-Box 40.0 mg (0.097 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 25.7 mg (0.097 mmol) Rhodium(III)-chlorid-trihydrat eingewogen. Mittels kräftigem Rühren werden die Feststoffe zerkleinert und vermengt. Anschließend werden im Argongegenstrom 20 ml *iso*-Propanol (abs., arg.) zugegeben und der Kolben wird mit einem sekurierten

Rückflußkühler ausgestattet. Die Argonatmosphäre wird durch Wasserstoff ersetzt und die orange Suspension 2 Stunden kräftig gerührt. Anschließend wird unter Wasserstoffatmosphäre zum Rückfluß erhitzt. Nach 24 Stunden liegt eine orange Lösung vor. Die Lösung wird warm über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) filtriert und 5 Tage zur Eliminierung des Wasserstoffs aus dem in der Folgereaktion von Komplex **55** mit Wasserstoff gebildeten 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **59** unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert. Der erhaltene rote Feststoff wird 3 mal mit 5 ml kaltem *n*-Pentan (abs., arg., 0°C) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

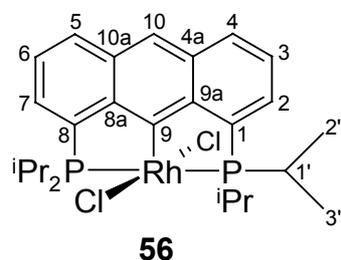
Ausbeute: 49.5 mg (93%)

Analysenergebnisse:

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>RhCl (548.88 g/mol)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C): δ = 65.07 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 115.9 Hz) ppm;  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C): δ = 8.11 (s, 1H; 10-H), 8.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H; 4/5-H), 7.73 (m, 2H; 2/7-H), 7.51 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H; 3/6-H), 3.12 (tsept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 3.8 Hz, 2H; 1'-, 4'-H), 2.81 (m, 2H; 1'-, 4'-H), 1.50 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.4 Hz, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 16.6 Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.38 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, Σ<sup>n</sup>J<sub>H,P</sub> = 12.4 Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.03 (dt (überlagert), 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 0.98 (dt (überlagert), 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), -25.37 (dt, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 12.8 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Rh,H</sub> = 44.4 Hz, 1H; RhH) ppm

**4/6/5/3 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichlororhodium(III) 56**



In einem Schlenk-Kolben (20 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührkern, werden in der Glove-Box 5.0mg (0.0122 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 3.2 mg (0.0122 mmol) Rhodium(III)-chlorid-trihydrat einge-wogen. Mittels kräftigem Rühren werden die Feststoffe zerkleinert

und vermengt. Anschließend wird im Argongegenstrom 1 ml Wasser (arg.) zugegeben. Das Rhodium(III)-chlorid-trihydrat löst sich unter Rosafärbung des Wassers. Es werden 10 ml THF (abs., arg.) zugegeben. Der Schlenk-Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler

ausgestattet und die blaßgelbe Lösung zum Rückfluß erhitzt. Nach ca. 1 Stunde liegt bereits eine tiefgelbe Lösung vor. Nach 48 Stunden Rückfluß wird das Lösungsmittel abkondensiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Analysen bestätigen die quantitative Umsetzung zum Komplex **56**.

Analysenergebnisse:

$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{RhCl}_2$  (583.32 g/mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 25°C):  $\delta = 41.3$  (d,  $^1J_{\text{Rh,P}} = 98.2$  Hz) ppm;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 25°C):  $\delta = 8.10$  (s, 1H; 10-H), 8.03 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.77 (m, 2H; 2/7-H), 7.55 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 2H; 3/6-H), 3.22 (m, 4H; 1'-H), 1.63 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 14.5$  Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 1.47 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 14.6$  Hz, 12H, 2'-, 3'-H) ppm

**4/6/5/4 Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Rhodium(III)-chlorid-trihydrat in *iso*-Propanol**

In einem Schlenk-Kolben (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührkern, werden in der Glove-Box 10.0 mg (0.0244 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 6.4 mg (0.0244 mmol) Rhodium(III)-chlorid-trihydrat eingewogen. Mittels kräftigem Rühren werden die Feststoffe zerkleinert und vermengt. Anschließend werden im Argongegenstrom 5 ml *iso*-Propanol (abs., arg.) zugegeben. Der Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler ausgestattet. Die orange Suspension wird 4 Stunden gerührt und anschließend 3 Tage zum Rückfluß erhitzt. Nach 1 Stunde liegt bereits eine nahezu klare orange Lösung vor. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösungsmittel abkondensiert und der orangerote Feststoff in  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid aufgenommen. Die Lösung wird  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch analysiert.

Analysenergebnis:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

85% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55**

15% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichlororhodium(III) **56**

**Umsetzung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** mit Rhodium(III)-chlorid-trihydrat in *iso*-Propanol/THF (1:5 bzw. 1:10)**

In einem Schlenk-Kolben (20 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührkern, werden in der Glove-Box 5.0 mg (0.0122 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **9** und 3.2 mg (0.0122 mmol) Rhodium(III)-chlorid-trihydrat eingewogen. Mittels kräftigem Rühren werden die Feststoffe zerkleinert und vermengt. Anschließend werden im Argongegenstrom 2 ml bzw. 1 ml *iso*-Propanol (abs., arg.) zugegeben und 5 min gerührt. Es werden 5 ml bzw. 10 ml THF (abs., arg.) zugegeben. Die Lösung wird weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Kolben wird mit einem sekurierten Rückflußkühler ausgestattet und die orange Suspension 18 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach 1 Stunde liegt bereits eine nahezu klare gelbe Lösung vor. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösungsmittel abkondensiert, der orange Feststoff in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch analysiert.

Analysenergebnisse:Reaktion in *iso*-Propanol/THF (1:5):

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

80% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichlororhodium(III) **56**

20% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55**

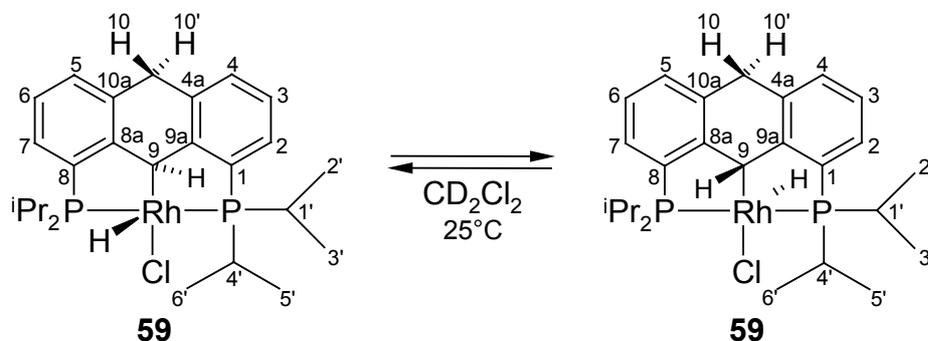
Reaktion in *iso*-Propanol/THF (1:10):

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

90% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryldichlororhodium(III) **56**

10% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55**

**4/6/5/5 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydrido-rhodium(III) 59**



In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, werden in der Glove-Box 10.0 mg (0.0182 mmol) 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55** eingewogen. Im Argongegenstrom wird 1 ml [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid (abs., arg.) zugegeben. Anschließend wird die rote Lösung 24 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre (1.5-2 bar, geschlossenes Gefäß) gerührt. Die hellrote Lösung wird zur NMR-spektroskopischen Analyse in ein mit Young-Hahn verschlossenes NMR-Rohr (Wasserstoffatmosphäre) überführt und NMR-spektroskopisch analysiert.

Analysenergebnisse:

Die Probe hat die folgende Zusammensetzung:

90% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9,10-dihydro-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **59**

10% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridorhodium(III) **55**

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>P<sub>2</sub>RhCl (550.89 g/mol)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C): δ = 62.53 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 118 Hz) ppm; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C): δ = 7.35 (m, 2H; 2/7-H), 7.26 (d, 2H; 4/5-H), 7.21 (dd, 2H; 3/6-H), 3.99 (s, 2H; 10-, 10'-H), 2.77 (m, 4H; 1'-, 4'-H), 1.30 (dt (breit), 12H; 2'-, 3'-H), 1.11 (dt (sehr breit), 12H; 2'-, 3'-H) ppm; <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P} NMR (600 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 25°C): δ = 7.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2H; 2/7-H), 7.26 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 2H; 4/5-H), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2H; 3/6-H), 3.99 (s, 2H; 10-, 10'-H), 2.77 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 4H; 1'-, 4'-H), 1.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 12H; 2'-, 3'-H), 1.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.5 Hz, 12H; 2'-, 3'-H) ppm; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, -30°C): δ = 7.32 (m, 2H;

2/7-H), 7.25 (d,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.18 (dd,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 2H; 3/6-H), 5.55 (s (breit), 1H; 9-H), 3.95 (s, 2H; 10-, 10'-H), 2.73 (m, 4H; 1'-, 4'-H), 1.6-0.7 (dt (überlagert, sehr breit), 24H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), -24,31 (s (breit), 1H; RhH) ppm;  $^1H$  NMR (300 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid,  $-80^\circ C$ ):  $\delta = 7.29$  (m, 2H; 2/7-H), 7.25 (d,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.17 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.5$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 2H; 3/6-H), 5.49 (s (breit), 1H; 9-H), 3.90 (s, 2H; 10-, 10'-H), 2.68 (m, 4H; 1'-, 4'-H), 1.30 (dt,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} = 15.3$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.19 (dt (breit),  $^3J_{H,H} = 5.5$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 1.03 (dt,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} = 14.7$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H), 0.82 (dt,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} = 14.7$  Hz, 6H; 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H) -23.21 (s (breit), 1H; RhH) ppm;  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 157.87$  (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 32$  Hz; C-8a/9a), 135.13 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 14$  Hz; C-4a/10a), 133.15 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 33$  Hz; C-1/8), 129.12 (d; C-4/5), 129.00 (d; C-2/7), 125.47 (d; C-3/6), 41.05 (s, "d",  $^1J_{Rh,C} = 25$  Hz; C-9), 36.41 (t; C-10), 25.02 (d, m; C-1', C-4'), 19.14 (q; C-2', C-3', C-5', C-6'), 18.68 (q, m; C-2', C-3', C-5', C-6') ppm; gated  $^{13}C \{^31P; ^1H\}$  NMR (151 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 157.39$  (s, m; C-8a/9a), 134.73 (s, m; C-4a/10a), 132.74 (s, m; C-1/8), 129.25 (d, m,  $^1J_{C,H} \approx 157$  Hz; C-4/5), 128.24 (d, m,  $^1J_{C,H} \approx 158$  Hz; C-2/7), 125.13 (d,  $^1J_{C,H} = 158$  Hz; C-3/6), 41.11 (dt,  $^1J_{C,H} \approx 60$  Hz,  $^1J_{Rh,C} \approx 25$  Hz; C-9), 36.47 (t,  $^1J_{C,H} = 127$  Hz; C-10), 25.26 (d, m,  $^1J_{C,H} = 127$  Hz; C-1', C-4'), 19.72 (q, m,  $^1J_{C,H} = 126$  Hz; C-2', C-3', C-5', C-6'), 18.88 (q, m,  $^1J_{C,H} = 127$  Hz; C-2', C-3', C-5', C-6') ppm

#### 4/7 Dehydrierungsversuche

##### 4/7/1 Reinigung von Cyclododecan

In einem Stahlautoklaven (100 ml, V4A), ausgestattet mit Glaseinsatz, Glasmagnetrührkern, Teflonnut und Manometer, werden 40 g Cyclododecan und 5 Spatelspitzen Hydrierkatalysator (5% Pt auf Aktivkohle) vorgelegt und 80 bar Wasserstoffdruck aufgegeben. Der Autoklav wird 5 Tage bei  $100^\circ C$  kräftig gerührt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Cyclododecan/Katalysator-Gemisch bis zur vollständigen Abtrennung des Katalysators mehrfach unter Vakuum (ca. 5-6 mal) sublimiert. Das erhaltene Cyclododecan wird mittels präparativer Gaschromatographie gereinigt und anschließend über Natrium getrocknet. Zur

Abtrennung des Natriums und des Natriumhydroxids wird das Cyclododecan mehrfach unter Vakuum (ca. 5-6 mal) langsam sublimiert.

Die abschließende gaschromatographische Analyse ergab eine Reinheit von 99.99%.

#### **4/7/2     Reinigung von *n*-Pentan**

2 l *n*-Pentan werden kräftig über ca. 200 ml Oleum (3% SO<sub>3</sub>) gerührt, bis sich das Oleum schwarz färbt. Anschließend wird das Oleum erneuert und die Prozedur so oft wiederholt, bis sich das Oleum nur noch beige färbt. Das hier eingesetzte *n*-Pentan ist bereits nahezu olefinfrei, so daß keine Schwarzfärbung auftritt. Das beige gefärbte Oleum wird deshalb nur 4 mal erneuert. Das so behandelte *n*-Pentan wird gründlich mit Wasser (dest.) und anschließend mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Das *n*-Pentan wird über Magnesiumsulfat (wasserfrei) und anschließend über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert.

#### **4/7/3     Allgemeine Versuchsvorschrift zu den Dehydrierungsversuchen**

Alle Dehydrierungsexperimente erfolgen in einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit einem Glasmagnetrührkern, im offenen System unter Argonatmosphäre bei Rückfluß des Substrates (Cyclooctan: Sdp. = 150°C; Cyclododecan: Sdp. = 250°C). Das verwendete Metallbad wurde dazu auf 152°C, bzw. 252°C vorgeheizt. Es wird ein Substat/Katalysator-Verhältnis von 2000 (0.0156 mol) zu 1 (0.0078 mmol) gewählt. Nach verschiedenen Reaktionszeiten wird ein Probenvolumina von ca. 50 µl entnommen. Beim Substrat Cyclooctan wird zur Probenentnahme eine mit Argon gespülte *Hamilton*-Spritze verwendet. Beim Einsatz von Cyclododecan werden auf ca. 200°C geheizte, mit Argon gespülte *Pasteur*-Pipetten verwendet.

Die Proben werden zur Abtrennung des Katalysators unter Hochvakuum (10<sup>-6</sup> mbar) umkondensiert (Cyclooctan/-en) bzw. sublimiert (Cyclododecan/-en). Anschließend wird das Cycloalkan/-en-Verhältnis gaschromatographisch bestimmt. Das Cyclododecan/-en-Gemisch wird dazu in Toluol gelöst.

**4/7/4 Dehydrierungsversuch von Cyclooctan bei 150°C unter Verwendung katalytischer Mengen 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) 11**

Die gaschromatographische Untersuchung der Proben weist daraufhin, daß keine Dehydrierung stattfindet. Nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden liegt eine dunkelrote Lösung vor. Es sind keine Anzeichen für eine Zersetzung zu erkennen.

**4/7/5 Dehydrierungsversuch von Cyclododecan bei 250°C unter Verwendung katalytischer Mengen 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydridoiridium(III) 11**

Analysenergebnisse:

Katalyse:

Zeit [h], Cyclododecen [ $\mu\text{mol}$ ], TON: 1.0, 0.00, 0.0; 2.0, 1.88, 0.2; 4.0, 53.29, 6.8; 6.0, 190.85, 24.5; 24.0, 85.84, 11.0; 48.0, 90.50, 11.6; 72.0, 199.72, 25.6

Die niedrigen Cyclododecenkonzentrationen nach 24 und 48 Stunden sind auf eine unvollständige Umkondensation zurückzuführen.

**4/7/6 Dehydrierungsversuch von Cyclooctan bei 150°C unter Verwendung katalytischer Mengen 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) 16 (Natriumchlorid-haltig)**

Der Katalysator wird nach Versuch **4/6/1/9** dargestellt, allerdings wird das orange Rohprodukt, welches nach der Darstellung in THF anfällt, direkt nach Abkondensieren des Lösungsmittels zur Katalyse eingesetzt.

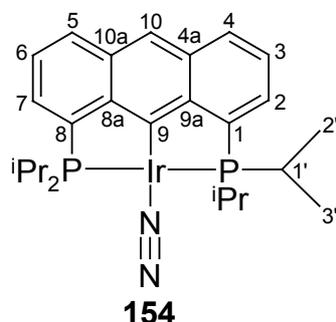
Analysenergebnisse:Katalyse:

Zeit [h], Cycloocten [ $\mu\text{mol}$ ], TON: 0.5, 4.68, 0.6; 1.0, 17.72, 2.3; 1.5, 17.40, 2.2; 2.0, 21.90, 2.8; 2.5, 24.97, 3.2; 3.0, 26.53, 3.4; 3.5, 26.61, 3.4; 4.5, 28.31, 3.6; 4.5, 28.31, 3.6; 5.5, 29.20, 3.7; 6.5, 30.31, 3.9; 24.0, 37.46, 4.8; 48.0, 43.69, 5.6; 72.0, 45.29, 5.8

 $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse des orangen Katalysatorrückstands in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ :

79% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) **11**

21% 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryl- $\eta^1$ -dinitrogeniridium(I) **154**



$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{IrN}_2$  (629.77 g/mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 73.82$  (s) ppm;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 8.09$  (s, 1H; 10-H), 7.97 (d (überlagert),  $^3J_{\text{H,H}} \approx 8.3$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.74 (m, 2H; 2/7-H), 7.45 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$  Hz, 2H; 3/6-H), 2.86 (m, 4H; 1'-H), 1.28 (dt (überlagert), 12H; 2'-, 3'-H), 1.12 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $\Sigma^n J_{\text{H,P}} = 14.5$  Hz, 12H; 2'-, 3'-H) ppm; MS (70 eV): m/z (%): 630 (100) [ $M^+$  mit  $^{193}\text{Ir}$  Isotopenmuster wie berechnet], 602 (45), 588 (29)

**4/7/7 Dehydrierungsversuch von Cyclooctan bei 150°C unter Verwendung katalytischer Mengen 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium 11 (Natriumchlorid-frei)**

Der Katalysator wird nach Versuch 4/6/1/9 dargestellt, das Lösungsmittel abkondensiert und der orange Feststoff getrocknet. Anschließend werden 8 ml *n*-Pentan (abs.,arg.,olefinfrei) zugegeben und die orange Lösung 24 Stunden unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Die Lösung wird über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) filtriert und in ein sekuriertes Young-

Hahn-Gefäß (10 ml) überführt. Die Lösung wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und das Lösungsmittel vorsichtig abkondensiert. Der erhaltene orange Feststoff wird anschließend 24 Stunden unter Hochvakuum getrocknet und zur Katalyse eingesetzt.

Analysenergebnisse:

Katalyse:

Zeit [h], Cycloocten [ $\mu\text{mol}$ ], TON: 0.5, 11.15, 1.4; 1.0, 20.82, 2.7; 1.5, 28.53, 3.66; 2.0, 23.6, 3.0; 3.0, 26.25, 3.4; 4.0, 24.85, 3.2; 5.0, 24.99, 3.2; 6.0, 25.23, 3.2; 7.0, 25.77, 3.3; 24.0, 28.17, 3.6; 31.0, 36.55, 4.7; 48.0, 31.22, 4.0; 55.0, 33.21, 4.3; 72.0, 38.65, 5.0

$^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse des orangen Katalysatorrückstands in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ :

Im Katalysatorrückstand wird neben einer Vielzahl von Verbindungen, das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryl- $\eta^1$ -dinitrogeniridium(I) **154** nachgewiesen. Die Bildung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11** kann nicht bestätigt werden.

Massenspektrometrische Analyse des Katalysatorrückstands mittels EI:

Die Untersuchung bestätigt die Bildung des 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryl- $\eta^1$ -dinitrogeniridium(I)-Komplexes **154**. Die Bildung von 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydrido-iridium(III) **11** kann nicht bestätigt werden.

#### **4/7/8 Dehydrierungsversuch von Cyclododecan bei $250^{\circ}\text{C}$ unter Verwendung katalytischer Mengen 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **16** (Natriumchlorid-haltig)**

Der Katalysator wird nach Versuch **4/6/1/9** dargestellt, allerdings wird das orange Rohprodukt, welches direkt nach der Darstellung in THF anfällt, nach abkondensieren des Lösungsmittels zur Katalyse eingesetzt.

Die Thermostabilität kann bis zu einer Reaktionszeit von 48 Stunden bestätigt werden. Nach ca. 50 Stunden kommt es zu einer Trübung der dunkelroten Lösung, welche vermutlich auf die Zersetzung, des an der heißen Glaswand abgeschiedene Katalysatorrückstands

zurückzuführen ist. Dies führt vermutlich zu dem unerwarteten Anstieg der Cyclododecankonzentration in dem Zeitintervall von 48 bis 72 Stunden.

Analysenergebnisse:

Katalyse:

Zeit [h], *cis*-Cyclododecan [ $\mu\text{mol}$ ], *trans*-Cyclododecan [ $\mu\text{mol}$ ],  $\Sigma$ *cis/trans*-Cyclododecan [ $\mu\text{mol}$ ], TON: 0.5, 18.81, 42.31, 61.12, 7.8; 1.0, 26.64, 56.40, 83.04, 10.6; 1.5, 31.37, 64.30, 95.67, 12.3; 2.0, 37.63, 78.40, 116.03, 14.9; 2.5, 40.75, 81.50, 122.25, 15.7; 3.5, 47.26, 92.93, 140.19, 18.0; 4.5, 50.78, 99.97, 150.75, 19.3; 5.5, 51.86, 108.43, 160.29, 20.6; 6.5, 53.36, 109.87, 163.23, 20.9; 24.0, 65.80, 125.33, 191.13, 24.5; 48.0, 67.46, 133.36, 200.82, 25.7; 72.0, 78.49, 160.12, 238.61, 30.6

**4/7/9 Dehydrierungsversuch von Cyclododecan bei 250°C unter Verwendung katalytischer Mengen 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryltetrahydrido-iridium(V) **16** (Natriumchlorid-frei)**

Der Katalysator wird nach Versuch **4/6/1/9** dargestellt, das Lösungsmittel abkondensiert und der orange Feststoff getrocknet. Anschließend werden 8 ml *n*-Pentan (abs., arg., olefinfrei) zugegeben und die orange Lösung 24 Stunden unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Die Lösung wird über eine P4-Schutzgasfritte (mit Celite) filtriert und in ein sekuriertes Young-Hahn-Gefäß (10 ml) überführt. Die Lösung wird auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und das Lösungsmittel vorsichtig abkondensiert. Der erhaltene orange Feststoff wird anschließend 24 Stunden unter Hochvakuum getrocknet und zur Katalyse eingesetzt.

Die Thermostabilität des Komplexes **16** läßt sich über die Reaktionszeit von 72 Stunden bestätigen.

Analysenergebnisse:

Katalyse:

Zeit [h], *cis*-Cyclododecan [ $\mu\text{mol}$ ], *trans*-Cyclododecan [ $\mu\text{mol}$ ],  $\Sigma$ *cis/trans*-Cyclododecan [ $\mu\text{mol}$ ], TON: 2.0, 43.89, 90.92, 134.81, 17.3; 4.0, 56.40, 119.07, 175.47, 22.5; 6.0, 61.10, 130.03, 191.13, 24.5; 24.0, 86.25, 183.49, 269.74, 34.6; 48.0, 105.02, 219.45, 324.47, 41.6; 72.0, 114.43, 249.23, 363.66, 46.6

Massenspektrometrische Analyse des Katalysatorrückstands mittels EI:

MS (70 eV): m/z (%): 602 (100), 576 (35)

Weder das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthrylchlorohydroiridium(III) **11** noch das 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)-9-anthryl- $\eta^1$ -dinitrogeniridium(I) **154** konnten nachgewiesen werden.

- 
- [1] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987-1007.
- [2] F. Fischer, H. Tropsch, *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 830-836.
- [3] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Russ. Chem. Rev.* **1987**, *56*, 442-464.
- [4] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932.
- [5] P. E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4442-4450.
- [6] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satho, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560-564.
- [7] V. V. Rostovtsev, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1998**, *17*, 4530-4531.
- [8] R. A. Periana, O. Mirinov, D. J. Taube, S. Gamble, *Chem. Commun.* **2002**, 2376-2377.
- [9] Ullmann, *Encyklopädie der technischen Chemie, Vol. 14*, VCH, Weinheim 1977.
- [10] Ullmann, *Encyklopädie der technischen Chemie, Vol. 10*, VCH, Weinheim 1975.
- [11] R. H. Crabtree, J. M. Mihelcic, J. M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7738-7740.
- [12] R. H. Crabtree, M. F. Mellea, J. M. Mihelcic, J. M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 107-113.
- [13] M. J. Burk, R. H. Crabtree, C. P. Parnell, R. J. Uriarte, *Organometallics* **1984**, *3*, 816-817.
- [14] R. H. Crabtree, C. P. Parnell, *Organometallics* **1985**, *4*, 519-523.
- [15] M. J. Burk, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8025-8032.
- [16] W.-w. Xu, G. P. Rosini, M. Gupta, C. M. Jensen, W. C. Kaska, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Chem. Commun.* **1997**, 2273-2274.
- [17] F. Liu, E. B. Pak, B. Singh, C. M. Jensen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4086-4087.
- [18] F. Liu, A. S. Goldman, *Chem. Commun.* **1999**, 655-656.
- [19] M. Gupta, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1997**, 461-462.
- [20] M. W. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H.-J. Fan, M. B. Hall, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3708-3712.
- [21] C. Six, B. Gabor, H. Görls, R. Mynott, P. Phillips, W. Leitner, *Organometallics* **1999**, *18*, 3316-3326.
- [22] C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1999**, 2443-2449.
- [23] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, *277*, 211-213.
- [24] H. Y. Chen, J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3391-3393.
- [25] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995-1997.

- [26] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507-514.
- [27] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
- [28] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8725-8726.
- [29] C. Bianchini, C. Mealli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5548-5549.
- [30] C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, C79-C82.
- [31] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie/Phosphor-Verbindungen I/E1*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- [32] C. A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1979.
- [33] J. Emsley, D. Hall, *The chemistry of Phosphorus*, Harper and Row, London 1976.
- [34] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953-2956.
- [35] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335-422.
- [36] H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1239-1272.
- [37] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [38] B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 307-318.
- [39] F. Carre, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Fanta, A. Mehdi, C. Reye, *Organometallics* **1995**, *14*, 194-198.
- [40] T. Karlen, P. Dani, D. M. Grove, P. Steenwinkel, G. van Koten, *Organometallics* **1996**, *15*, 5687-5694.
- [41] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, VCH, Weinheim 1967.
- [42] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 235-271.
- [43] D. M. Minahan, W. E. Hill, C. A. McAuliffe, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *55*, 31-54.
- [44] M. W. Haenel, D. Jakubik, E. Rothenberger, G. Schroth, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1705-1710.
- [45] M. W. Haenel, D. Jakubik, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 333-336.
- [46] E. M. Vogl, J. Bruckmann, C. Krüger, M. W. Haenel, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 249-252.
- [47] E. M. Vogl, J. Bruckmann, M. Kessler, C. Krüger, M. W. Haenel, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1315-1319.

- [48] M. W. Haenel, S. Oevers, J. Bruckmann, J. Kuhnigk, C. Krüger, *Synlett* **1998**, 301-303.
- [49] M. W. Haenel, S. Oevers, S. Hillebrand, W. C. Kaska, *DGMK-Conference "The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry"* (Erlangen), Polycyclic Arenes and Heteroarens as Backbones of Diphosphine/amine Ligands for Thermostable Homogeneous Catalysts, pp. 185-192 (1999).
- [50] M. W. Haenel, unveröffentlichte Ergebnisse, .
- [51] S. Oevers, Dissertation, Düsseldorf, **2000**.
- [52] K. Akiba, M. Yamashita, Y. Yamamoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10644-10645.
- [53] M. Yamashita, Y. Yamamoto, K. Akiba, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4221-4224.
- [54] M. Yamashita, K. Watanabe, Y. Yamamoto, K. Akiba, *Chem. Soc. Jap., Chem. Letters* **2001**, 1104-1105.
- [55] M. Yamashita, K. Kamura, Y. Yamamoto, K. Akiba, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2976-2979.
- [56] L. Echegoyen, Y. Hafez, R. C. Lawson, J. de Mendoza, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2009-2012.
- [57] H. O. House, N. I. Ghali, J. L. Haack, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1807-1817.
- [58] H. Christina, E. McFarlane, W. McFarlane, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1875-1879.
- [59] H. Christina, E. McFarlane, W. McFarlane, A. S. Muir, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1757-1764.
- [60] M. Gupta, C. Hagen, W. C. Kaska, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 840-841.
- [61] R. B. Jordan, *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart 1994.
- [62] D. P. Arnold, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2110-2116.
- [63] A. Immirizi, A. Musco, G. Carturan, U. Belluco, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, L23-L24.
- [64] B. Rybtchinski, Y. Ben-David, M. Milstein, *Organometallics* **1997**, *16*, 3786-3793.

- [65] R. J. Cross, A. R. Kennedy, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 243-249.
- [66] A. R. Kennedy, R. J. Cross, K. W. Muir, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 207-211.
- [67] A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 1839-1844.
- [68] R. H. Crabtree, M. Lavin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1661-1662.
- [69] R. H. Crabtree, M. Lavin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 794-795.
- [70] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899-4907.
- [71] W. Thiel, A. A. Voityuk, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *81*, 391-404.
- [72] W. Thiel, A. A. Voityuk, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 616-626.
- [73] Die MNDO/d-Berechnungen wurden in der Abteilung: Theoretische Chemie (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim an der Ruhr) von Priv. Doz. Dr. K. Angermund durchgeführt., .
- [74] C. Crocker, R. J. Errington, R. Markham, C. J. Moulton, K. J. Odell, B. L. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4373-4379.
- [75] M. A. McLoughlin, R. J. Flesher, W. C. Kaska, *Organometallics* **1994**, *13*, 3816-3822.
- [76] P. Dani, B. Richter, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 124-131.
- [77] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408.
- [78] A. Vigalok, O. Uzan, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12539-12544.
- [79] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125-3146.
- [80] W. E. Billups, S.-C. Chang, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2039-2041.
- [81] J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006-2026.
- [82] P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, W. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11317-11318.
- [83] P. Dani, A. M. Toorneman, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 5287-5296.
- [84] G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, G. E. Kiefer, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 451-489.
- [85] D. W. Evans, G. R. Baker, G. R. Newkome, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *93*, 155-183.

- [86] M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822-11833.
- [87] O. Blum, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11456-11467.
- [88] O. Blum, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4582-4594.
- [89] O. Blum, R. Carmielli, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Organometallics* **2000**, *19*, 4608-4612.
- [90] G. M. Smith, J. D. Carpenter, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6805-6807.
- [91] W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 620-631.
- [92] H. A. Y. Mohammad, J. C. Grimm, K. Eichele, H.-G. Mack, B. Speiser, F. Novak, M. G. Quintanilla, W. C. Kaska, H. A. Mayer, *Organometallics* **2002**, *21*, 5775-5784.
- [93] R. M. Gauvin, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2001**, *20*, 1719-1724.
- [94] C. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4100-4102.
- [95] C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3913-3918.
- [96] W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650-1663.
- [97] W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91-100.
- [98] W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4240-4242.
- [99] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245-269.
- [100] P. O. Stoutland, R. G. Bergman, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1429-1440.
- [101] B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 918-932.
- [102] J. M. Buchanan, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1537-1550.
- [103] W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4814-4819.
- [104] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart 1986.
- [105] M. Mediati, G. N. Tachibana, C. M. Jensen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1827-1832.
- [106] S.-Y. Liou, M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1998**, 687-688.
- [107] T. G. P. Harper, P. J. Desrosiers, T. C. Flood, *Organometallics* **1990**, *9*, 2523-2528.
- [108] J. W. Faller, H. Felkin, *Organometallics* **1985**, *4*, 1488-1490.
- [109] A. S. Goldman, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7537-7539.
- [110] L. Garlaschelli, S. I. Khan, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7212-7213.

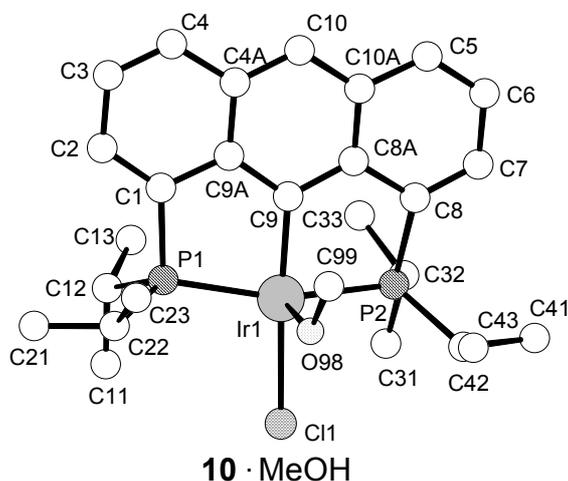
- [111] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120-128.
- [112] D. M. Heinekey, W. J. Oldham Jr., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913-926.
- [113] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451-452.
- [114] G. J. Kubas, C. J. Unkefer, B. I. Swanson, E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7000-7009.
- [115] G. J. Kubas, R. R. Ryan, D. A. Wroblewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1339-1341.
- [116] V. Rodriguez, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, J. Thoburn, S. Ulrich, H.-H. Limbach, J. Eckert, J.-C. Barthelat, K. Hussein, C. J. Marsden, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3475-3485.
- [117] D. G. Hamilton, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4126-4133.
- [118] R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 95-101.
- [119] R. H. Crabtree, B. E. Segmuller, R. J. Uriarte, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1949-1950.
- [120] X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2788-2791.
- [121] C. Dybowski, R. L. Lichter, *Practical Spectroscopy/NMR Spectroscopy Techniques*, Marcel Dekker, New York 1987.
- [122] T. C. Farrar, E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR/Introduction to Theory and Methods*, Academic Press, New York 1971.
- [123] D. Fiat, *Magnetic Resonance*, Butterworths, London 1971.
- [124] H. Günther, *NMR-Spektroskopie/Eine Einführung in die Protonenresonanz-Spektroskopie und ihre Anwendung in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- [125] F. A. Cotton, R. L. Luck, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2181-2186.
- [126] F. A. Cotton, R. L. Luck, D. R. Root, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 43-47.
- [127] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2422-2431.
- [128] T. Le-Husebo, C. M. Jensen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3797-3798.
- [129] D. W. Lee, C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8749-8750.
- [130] B. E. Hauger, D. Gusev, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 208-214.
- [131] K. E. Schwiebert, J. M. Stryker, *Organometallics* **1993**, *12*, 600-602.
- [132] H. Werner, M. Bosch, M. E. Schneider, C. Hahn, F. Kukla, M. Manger, B. Windmüller, B. Weberndörfer, M. Laubender, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3549-3558.
- [133] S. Nüchel, P. Burger, *Organometallics* **2001**, *20*, 4345-4359.

- [134] P. J. Stang, Y.-H. Huang, A. M. Arif, *Organometallics* **1992**, *11*, 231-237.
- [135] S. R. Klei, T. D. Tilley, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1816-1817.
- [136] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405-1421.
- [137] G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17-33.
- [138] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.
- [139] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Science* **1995**, *270*, 1970-1973.
- [140] X. Fang, J. G. Watkin, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Organometallics* **2000**, *19*, 4193-4195.
- [141] G. Annibale, P. Bergamini, M. Cattabriga, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 25-32.
- [142] P. Rosendorfer, W. Beck, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 729-734.
- [143] P. Burger, J. M. Baumeister, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 214-222.
- [144] M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, P. T. Wood, *Organometallics* **1999**, *18*, 4068-4074.
- [145] R. J. Butcher, D. L. Clark, S. K. Grumbine, J. G. Watkin, *Organometallics* **1995**, *14*, 2799-2805.
- [146] R. P. Hughes, J. T. Sweetser, M. D. Tawa, A. Williamson, C. D. Incarvito, B. Rhatigan, A. L. Rheingold, G. Rossi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3800-3810.
- [147] D. M. Tellers, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 954-955.
- [148] P. Dreyfuss, *"Poly(tetrahydrofuran)"*, Gordon and Breach, New York 1982.
- [149] S. M. Hansen, M. A. O. Volland, F. Rominger, F. Eisenträger, P. Hofmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1273-1276.
- [150] K. Krogh-Jespersen, M. Czerw, M. Kanzelberger, A. S. Goldman, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, *41*, 56-63.
- [151] K. Krogh-Jespersen, M. Czerw, N. Summa, K. B. Renkema, P. D. Achord, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11404-11416.
- [152] H.-J. Fan, M. B. Hall, *J. Molec. Catalysis A* **2002**, *3632*, 1-8.
- [153] S. Niu, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3992-3999.
- [154] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford 1989.
- [155] J. Belli, C. M. Jensen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1532-1534.
- [156] S. Geftakis, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9953-9954.
- [157] T. A. Mobley, C. Schade, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7822-7823.
- [158] R. A. Periana, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7332-7346.
- [159] J. A. M. Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629-688.

- [160] A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7262-7272.
- [161] N. M. Doherty, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2670-2682.
- [162] M. J. Burk, M. P. McGrath, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 620-620.
- [163] J. Halpern, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1483-1490.
- [164] M. E. van der Boom, C. L. Higgitt, D. Milstein, *Organometallics* **1999**, *18*, 2413-2419.
- [165] W. D. Jones, E. T. Hessell, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 554-562.
- [166] D. Morales-Morales, D. W. Lee, Z. Wang, C. M. Jensen, *Organometallics* **2001**, *20*, 1144-1147.
- [167] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154-162.
- [168] T. H. Peterson, J. T. Golden, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 455-462.
- [169] L. R. Kahn, P. Baybutt, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 3826-3853.
- [170] S. Niu, S. Zanic, C. A. Bayse, D. L. Strout, M. B. Hall, *Organometallics* **1998**, *17*, 5139-5147.
- [171] M. E. van der Boom, H.-B. Kraatz, L. Hassner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1999**, *18*, 3873-3884.
- [172] B. Rytchinski, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4528-4529.
- [173] M. T. Reetz, G. Haderlein, K. Angermund, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 996-997.
- [174] M. L. Connolly, *Science* **1983**, *221*, 709-713.
- [175] D. W. Lee, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Organometallics* **1998**, *17*, 1-3.
- [176] E. Clot, O. Eisenstein, T. Dube, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2002**, *21*, 575-580.
- [177] T. H. Tulip, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2448-2450.
- [178] R. H. Crabtree, E. M. Holt, M. Lavin, S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1986-1992.
- [179] T. Aoki, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1993**, *12*, 294-298.

## 6 Anhang

## Kristallstrukturdaten



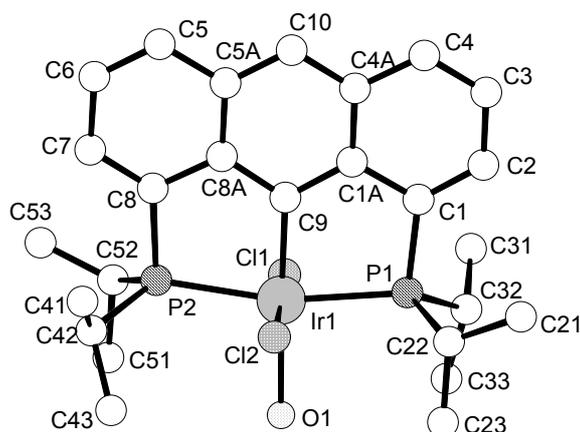
## Crystal data and structure refinement.

Identification code	3655	
Empirical formula	$C_{27}H_{40}ClIrOP_2$	
Color	red-brown	
Formula weight	$670.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100 K	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<b><math>P2_1/c</math>, (no. 14)</b>	
Unit cell dimensions	$a = 8.2202(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.5038(15) \text{ \AA}$	$\beta = 97.916(3)^\circ$
	$c = 15.2783(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2674.9(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.664 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	$5.229 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1336 e	
Crystal size	$0.30 \times 0.28 \times 0.19 \text{ mm}^3$	
$\theta$ range for data collection	$1.65$ to $34.04^\circ$	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 10$ , $-32 \leq k \leq 33$ , $-23 \leq l \leq 12$	
Reflections collected	29892	
Independent reflections	10121 [ $R_{\text{int}} = 0.0323$ ]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	8678	
Completeness to $\theta = 34.04^\circ$	92.5 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	10121 / 0 / 302	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.021	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0333$	$wR^2 = 0.0829$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0417$	$wR^2 = 0.0864$
Largest diff. peak and hole	$3.505$ and $-1.965 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

**Bond lengths [Å] and angles [°].**

Ir(1)-C(9)	2.007(3)	Ir(1)-O(98)	2.257(2)
Ir(1)-P(2)	2.2865(7)	Ir(1)-P(1)	2.3019(7)
Ir(1)-Cl(1)	2.4575(7)	O(98)-C(99)	1.427(4)
O(98)-H(98)	0.73(4)	P(1)-C(1)	1.816(3)
P(1)-C(12)	1.848(3)	P(1)-C(22)	1.857(3)
P(2)-C(8)	1.816(3)	P(2)-C(32)	1.847(3)
P(2)-C(42)	1.850(3)	C(1)-C(2)	1.380(4)
C(1)-C(9A)	1.436(4)	C(2)-C(3)	1.418(5)
C(2)-H(2A)	0.9300	C(3)-C(4)	1.350(5)
C(3)-H(3A)	0.9300	C(4A)-C(10)	1.384(4)
C(4A)-C(4)	1.431(4)	C(4A)-C(9A)	1.437(4)
C(4)-H(4A)	0.9300	C(5)-C(6)	1.365(4)
C(5)-C(10A)	1.432(4)	C(5)-H(5A)	0.9300
C(6)-C(7)	1.414(4)	C(6)-H(6A)	0.9300
C(7)-C(8)	1.368(4)	C(7)-H(7A)	0.9300
C(8A)-C(9)	1.424(4)	C(8A)-C(10A)	1.428(4)
C(8A)-C(8)	1.441(4)	C(9)-C(9A)	1.414(4)
C(10)-C(10A)	1.401(4)	C(10)-H(10A)	0.9300
C(11)-C(12)	1.528(6)	C(11)-H(11A)	0.9600
C(11)-H(11B)	0.9600	C(11)-H(11C)	0.9600
C(12)-C(13)	1.534(6)	C(12)-H(12A)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9600	C(13)-H(13B)	0.9600
C(13)-H(13C)	0.9600	C(21)-C(22)	1.538(4)
C(21)-H(21A)	0.9600	C(21)-H(21B)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600	C(22)-C(23)	1.526(5)
C(22)-H(22A)	0.9800	C(23)-H(23A)	0.9600
C(23)-H(23B)	0.9600	C(23)-H(23C)	0.9600
C(31)-C(32)	1.528(4)	C(31)-H(31A)	0.9600
C(31)-H(31B)	0.9600	C(31)-H(31C)	0.9600
C(32)-C(33)	1.531(4)	C(32)-H(32A)	0.9800
C(33)-H(33A)	0.9600	C(33)-H(33B)	0.9600
C(33)-H(33C)	0.9600	C(41)-C(42)	1.532(4)
C(41)-H(41A)	0.9600	C(41)-H(41B)	0.9600
C(41)-H(41C)	0.9600	C(42)-C(43)	1.526(4)
C(42)-H(42A)	0.9800	C(43)-H(43A)	0.9600
C(43)-H(43B)	0.9600	C(43)-H(43C)	0.9600
C(99)-H(99A)	0.9600	C(99)-H(99B)	0.9600
C(99)-H(99C)	0.9600		
C(9)-Ir(1)-O(98)	94.69(9)	C(9)-Ir(1)-P(2)	83.18(8)
O(98)-Ir(1)-P(2)	95.04(6)	C(9)-Ir(1)-P(1)	83.48(8)
O(98)-Ir(1)-P(1)	98.14(6)	P(2)-Ir(1)-P(1)	161.93(3)
C(9)-Ir(1)-Cl(1)	176.15(8)	O(98)-Ir(1)-Cl(1)	84.71(6)
P(2)-Ir(1)-Cl(1)	93.08(2)	P(1)-Ir(1)-Cl(1)	100.37(3)
C(99)-O(98)-Ir(1)	126.22(19)	C(99)-O(98)-H(98)	105(3)
Ir(1)-O(98)-H(98)	121(3)	C(1)-P(1)-C(12)	103.62(16)
C(1)-P(1)-C(22)	107.95(13)	C(12)-P(1)-C(22)	104.85(16)
C(1)-P(1)-Ir(1)	101.93(9)	C(12)-P(1)-Ir(1)	115.10(10)
C(22)-P(1)-Ir(1)	121.75(10)	C(8)-P(2)-C(32)	101.77(13)
C(8)-P(2)-C(42)	110.63(13)	C(32)-P(2)-C(42)	104.46(13)
C(8)-P(2)-Ir(1)	102.54(9)	C(32)-P(2)-Ir(1)	114.68(9)
C(42)-P(2)-Ir(1)	121.17(9)	C(2)-C(1)-C(9A)	119.9(3)
C(2)-C(1)-P(1)	126.9(2)	C(9A)-C(1)-P(1)	113.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)	120.4(3)	C(1)-C(2)-H(2A)	119.8
C(3)-C(2)-H(2A)	119.8	C(4)-C(3)-C(2)	120.9(3)
C(4)-C(3)-H(3A)	119.6	C(2)-C(3)-H(3A)	119.6
C(10)-C(4A)-C(4)	121.7(3)	C(10)-C(4A)-C(9A)	120.3(3)
C(4)-C(4A)-C(9A)	118.0(3)	C(3)-C(4)-C(4A)	121.6(3)
C(3)-C(4)-H(4A)	119.2	C(4A)-C(4)-H(4A)	119.2
C(6)-C(5)-C(10A)	121.2(3)	C(6)-C(5)-H(5A)	119.4

C(10A)-C(5)-H(5A)	119.4	C(5)-C(6)-C(7)	120.4(3)
C(5)-C(6)-H(6A)	119.8	C(7)-C(6)-H(6A)	119.8
C(8)-C(7)-C(6)	120.6(3)	C(8)-C(7)-H(7A)	119.7
C(6)-C(7)-H(7A)	119.7	C(9)-C(8A)-C(10A)	121.8(2)
C(9)-C(8A)-C(8)	119.6(2)	C(10A)-C(8A)-C(8)	118.5(2)
C(7)-C(8)-C(8A)	120.6(2)	C(7)-C(8)-P(2)	127.1(2)
C(8A)-C(8)-P(2)	111.72(19)	C(9A)-C(9)-C(8A)	116.6(2)
C(9A)-C(9)-Ir(1)	122.1(2)	C(8A)-C(9)-Ir(1)	121.27(19)
C(9)-C(9A)-C(1)	119.3(2)	C(9)-C(9A)-C(4A)	121.4(3)
C(1)-C(9A)-C(4A)	119.3(2)	C(4A)-C(10)-C(10A)	120.1(3)
C(4A)-C(10)-H(10A)	120.0	C(10A)-C(10)-H(10A)	120.0
C(10)-C(10A)-C(8A)	119.7(3)	C(10)-C(10A)-C(5)	121.7(3)
C(8A)-C(10A)-C(5)	118.6(3)	C(12)-C(11)-H(11A)	109.5
C(12)-C(11)-H(11B)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(12)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(13)-C(12)-C(11)	111.8(3)
C(13)-C(12)-P(1)	112.2(3)	C(11)-C(12)-P(1)	109.1(3)
C(13)-C(12)-H(12A)	107.8	C(11)-C(12)-H(12A)	107.8
P(1)-C(12)-H(12A)	107.8	C(12)-C(13)-H(13A)	109.5
C(12)-C(13)-H(13B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(12)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(22)-C(21)-H(21A)	109.5
C(22)-C(21)-H(21B)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(22)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(23)-C(22)-C(21)	108.9(3)
C(23)-C(22)-P(1)	109.8(2)	C(21)-C(22)-P(1)	117.1(2)
C(23)-C(22)-H(22A)	106.8	C(21)-C(22)-H(22A)	106.8
P(1)-C(22)-H(22A)	106.8	C(22)-C(23)-H(23A)	109.5
C(22)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(22)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(32)-C(31)-H(31A)	109.5
C(32)-C(31)-H(31B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(32)-C(31)-H(31C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(31)-C(32)-C(33)	111.1(2)
C(31)-C(32)-P(2)	110.5(2)	C(33)-C(32)-P(2)	111.53(19)
C(31)-C(32)-H(32A)	107.8	C(33)-C(32)-H(32A)	107.8
P(2)-C(32)-H(32A)	107.8	C(32)-C(33)-H(33A)	109.5
C(32)-C(33)-H(33B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(32)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	C(42)-C(41)-H(41A)	109.5
C(42)-C(41)-H(41B)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(42)-C(41)-H(41C)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	C(43)-C(42)-C(41)	109.6(3)
C(43)-C(42)-P(2)	111.12(19)	C(41)-C(42)-P(2)	116.4(2)
C(43)-C(42)-H(42A)	106.3	C(41)-C(42)-H(42A)	106.3
P(2)-C(42)-H(42A)	106.3	C(42)-C(43)-H(43A)	109.5
C(42)-C(43)-H(43B)	109.5	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
C(42)-C(43)-H(43C)	109.5	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	O(98)-C(99)-H(99A)	109.5
O(98)-C(99)-H(99B)	109.5	H(99A)-C(99)-H(99B)	109.5
O(98)-C(99)-H(99C)	109.5	H(99A)-C(99)-H(99C)	109.5
H(99B)-C(99)-H(99C)	109.5		



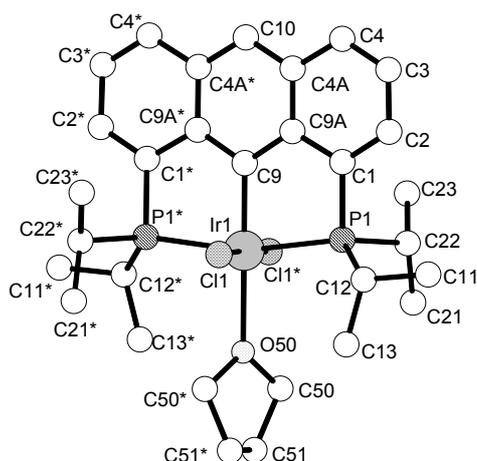
### 43 · H<sub>2</sub>O

#### Crystal data and structure refinement.

Identification code	3600		
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> IrO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>		
Color	orange		
Formula weight	749.68 g · mol <sup>-1</sup>		
Temperature	100 K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	<b>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, (no. 19)</b>		
Unit cell dimensions	a = 11.43120(10) Å	α = 90°.	
	b = 12.27480(10) Å	β = 90°.	
	c = 21.7005(2) Å	γ = 90°.	
Volume	3044.92(5) Å <sup>3</sup>		
Z	4		
Density (calculated)	1.635 Mg · m <sup>-3</sup>		
Absorption coefficient	4.690 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	1500 e		
Crystal size	0.47 x 0.30 x 0.14 mm <sup>3</sup>		
θ range for data collection	2.43 to 33.12°.		
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 18, -33 ≤ l ≤ 33		
Reflections collected	42958		
Independent reflections	11565 [R <sub>int</sub> = 0.0479]		
Reflections with I > 2σ(I)	11258		
Completeness to θ = 33.12°	99.7 %		
Absorption correction	Empirical		
Max. and min. transmission	0.482 and 0.321		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	11565 / 0 / 336		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.214		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0299	wR <sup>2</sup> = 0.0840	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0353	wR <sup>2</sup> = 0.1002	
Absolute structure parameter	0.003(5)		
Largest diff. peak and hole	1.588 and -4.016 e · Å <sup>-3</sup>		
<b>Bond lengths [Å] and angles [°].</b>			
Ir(1)-C(9)	2.001(3)	Ir(1)-O(1)	2.230(3)
Ir(1)-P(2)	2.3481(9)	Ir(1)-P(1)	2.3488(9)
Ir(1)-Cl(1)	2.3567(10)	Ir(1)-Cl(2)	2.3600(10)
P(1)-C(1)	1.806(4)	P(1)-C(32)	1.850(5)

P(1)-C(22)	1.870(5)	P(2)-C(8)	1.810(4)
P(2)-C(42)	1.852(4)	P(2)-C(52)	1.866(5)
C(1)-C(2)	1.371(5)	C(1)-C(1A)	1.435(5)
C(1A)-C(9)	1.421(5)	C(1A)-C(4A)	1.429(5)
C(2)-C(3)	1.406(7)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.367(7)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(4A)	1.428(5)	C(4)-H(4)	0.9500
C(4A)-C(10)	1.393(6)	C(5)-C(6)	1.366(6)
C(5)-C(5A)	1.432(5)	C(5)-H(5)	0.9500
C(5A)-C(10)	1.391(5)	C(5A)-C(8A)	1.429(5)
C(6)-C(7)	1.423(6)	C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.380(5)	C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(8A)	1.430(5)	C(8A)-C(9)	1.421(5)
C(21)-C(22)	1.497(8)	C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800	C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-C(23)	1.520(7)	C(22)-H(22)	1.0000
C(23)-H(23A)	0.9800	C(23)-H(23B)	0.9800
C(23)-H(23C)	0.9800	C(31)-C(32)	1.506(8)
C(31)-H(31A)	0.9800	C(31)-H(31B)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800	C(32)-C(33)	1.518(8)
C(32)-H(32)	1.0000	C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800
C(41)-C(42)	1.536(7)	C(41)-H(41A)	0.9800
C(41)-H(41B)	0.9800	C(41)-H(41C)	0.9800
C(42)-C(43)	1.537(6)	C(42)-H(42)	1.0000
C(43)-H(43A)	0.9800	C(43)-H(43B)	0.9800
C(43)-H(43C)	0.9800	C(51)-C(52)	1.554(8)
C(51)-H(51A)	0.9800	C(51)-H(51B)	0.9800
C(51)-H(51C)	0.9800	C(52)-C(53)	1.519(7)
C(52)-H(52)	1.0000	C(53)-H(53A)	0.9800
C(53)-H(53B)	0.9800	C(53)-H(53C)	0.9800
O(60)-C(62)	1.422(5)	O(60)-H(60)	0.8400
C(61)-C(62)	1.505(7)	C(61)-H(61A)	0.9800
C(61)-H(61B)	0.9800	C(61)-H(61C)	0.9800
C(62)-C(63)	1.512(8)	C(62)-H(62)	1.0000
C(63)-H(63A)	0.9800	C(63)-H(63B)	0.9800
C(63)-H(63C)	0.9800		
C(9)-Ir(1)-O(1)	177.83(14)	C(9)-Ir(1)-P(2)	83.60(10)
O(1)-Ir(1)-P(2)	98.57(10)	C(9)-Ir(1)-P(1)	83.66(10)
O(1)-Ir(1)-P(1)	94.18(10)	P(2)-Ir(1)-P(1)	167.20(3)
C(9)-Ir(1)-Cl(1)	93.77(10)	O(1)-Ir(1)-Cl(1)	86.39(9)
P(2)-Ir(1)-Cl(1)	89.21(4)	P(1)-Ir(1)-Cl(1)	90.49(4)
C(9)-Ir(1)-Cl(2)	91.58(10)	O(1)-Ir(1)-Cl(2)	88.31(9)
P(2)-Ir(1)-Cl(2)	90.16(4)	P(1)-Ir(1)-Cl(2)	91.33(4)
Cl(1)-Ir(1)-Cl(2)	174.51(4)	C(1)-P(1)-C(32)	105.9(2)
C(1)-P(1)-C(22)	104.6(2)	C(32)-P(1)-C(22)	106.2(3)
C(1)-P(1)-Ir(1)	100.63(12)	C(32)-P(1)-Ir(1)	122.67(17)
C(22)-P(1)-Ir(1)	114.9(2)	C(8)-P(2)-C(42)	106.9(2)
C(8)-P(2)-C(52)	104.7(2)	C(42)-P(2)-C(52)	103.5(2)
C(8)-P(2)-Ir(1)	100.62(12)	C(42)-P(2)-Ir(1)	123.70(15)
C(52)-P(2)-Ir(1)	115.67(16)	C(2)-C(1)-C(1A)	120.6(4)
C(2)-C(1)-P(1)	125.3(3)	C(1A)-C(1)-P(1)	114.1(3)
C(9)-C(1A)-C(4A)	121.5(3)	C(9)-C(1A)-C(1)	119.9(3)
C(4A)-C(1A)-C(1)	118.6(3)	C(1)-C(2)-C(3)	120.7(4)
C(1)-C(2)-H(2)	119.6	C(3)-C(2)-H(2)	119.6
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(4)	C(4)-C(3)-H(3)	119.9
C(2)-C(3)-H(3)	119.9	C(3)-C(4)-C(4A)	121.4(4)
C(3)-C(4)-H(4)	119.3	C(4A)-C(4)-H(4)	119.3
C(10)-C(4A)-C(4)	121.4(3)	C(10)-C(4A)-C(1A)	120.2(3)
C(4)-C(4A)-C(1A)	118.4(4)	C(6)-C(5)-C(5A)	120.9(4)

C(6)-C(5)-H(5)	119.6	C(5A)-C(5)-H(5)	119.6
C(10)-C(5A)-C(8A)	120.6(3)	C(10)-C(5A)-C(5)	120.7(4)
C(8A)-C(5A)-C(5)	118.7(4)	C(5)-C(6)-C(7)	120.8(4)
C(5)-C(6)-H(6)	119.6	C(7)-C(6)-H(6)	119.6
C(8)-C(7)-C(6)	119.7(4)	C(8)-C(7)-H(7)	120.1
C(6)-C(7)-H(7)	120.1	C(7)-C(8)-C(8A)	120.9(4)
C(7)-C(8)-P(2)	124.9(3)	C(8A)-C(8)-P(2)	114.2(3)
C(9)-C(8A)-C(5A)	121.2(3)	C(9)-C(8A)-C(8)	119.9(3)
C(5A)-C(8A)-C(8)	118.9(3)	C(1A)-C(9)-C(8A)	116.8(3)
C(1A)-C(9)-Ir(1)	121.6(3)	C(8A)-C(9)-Ir(1)	121.6(3)
C(5A)-C(10)-C(4A)	119.7(3)	C(22)-C(21)-H(21A)	109.5
C(22)-C(21)-H(21B)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(22)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(21)-C(22)-C(23)	114.3(5)
C(21)-C(22)-P(1)	117.9(4)	C(23)-C(22)-P(1)	111.6(4)
C(21)-C(22)-H(22)	103.6	C(23)-C(22)-H(22)	103.6
P(1)-C(22)-H(22)	103.6	C(22)-C(23)-H(23A)	109.5
C(22)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(22)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(32)-C(31)-H(31A)	109.5
C(32)-C(31)-H(31B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(32)-C(31)-H(31C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(31)-C(32)-C(33)	110.9(5)
C(31)-C(32)-P(1)	115.0(4)	C(33)-C(32)-P(1)	111.4(3)
C(31)-C(32)-H(32)	106.3	C(33)-C(32)-H(32)	106.3
P(1)-C(32)-H(32)	106.3	C(32)-C(33)-H(33A)	109.5
C(32)-C(33)-H(33B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(32)-C(33)-H(33C)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	C(42)-C(41)-H(41A)	109.5
C(42)-C(41)-H(41B)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(42)-C(41)-H(41C)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	C(41)-C(42)-C(43)	109.3(4)
C(41)-C(42)-P(2)	114.6(3)	C(43)-C(42)-P(2)	111.2(3)
C(41)-C(42)-H(42)	107.1	C(43)-C(42)-H(42)	107.1
P(2)-C(42)-H(42)	107.1	C(42)-C(43)-H(43A)	109.5
C(42)-C(43)-H(43B)	109.5	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
C(42)-C(43)-H(43C)	109.5	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5	C(52)-C(51)-H(51A)	109.5
C(52)-C(51)-H(51B)	109.5	H(51A)-C(51)-H(51B)	109.5
C(52)-C(51)-H(51C)	109.5	H(51A)-C(51)-H(51C)	109.5
H(51B)-C(51)-H(51C)	109.5	C(53)-C(52)-C(51)	110.2(4)
C(53)-C(52)-P(2)	118.0(4)	C(51)-C(52)-P(2)	110.0(4)
C(53)-C(52)-H(52)	106.0	C(51)-C(52)-H(52)	106.0
P(2)-C(52)-H(52)	106.0	C(52)-C(53)-H(53A)	109.5
C(52)-C(53)-H(53B)	109.5	H(53A)-C(53)-H(53B)	109.5
C(52)-C(53)-H(53C)	109.5	H(53A)-C(53)-H(53C)	109.5
H(53B)-C(53)-H(53C)	109.5	C(62)-O(60)-H(60)	109.5
C(62)-C(61)-H(61A)	109.5	C(62)-C(61)-H(61B)	109.5
H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5	C(62)-C(61)-H(61C)	109.5
H(61A)-C(61)-H(61C)	109.5	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5
O(60)-C(62)-C(61)	109.6(5)	O(60)-C(62)-C(63)	110.1(5)
C(61)-C(62)-C(63)	111.6(4)	O(60)-C(62)-H(62)	108.5
C(61)-C(62)-H(62)	108.5	C(63)-C(62)-H(62)	108.5
C(62)-C(63)-H(63A)	109.5	C(62)-C(63)-H(63B)	109.5
H(63A)-C(63)-H(63B)	109.5	C(62)-C(63)-H(63C)	109.5
H(63A)-C(63)-H(63C)	109.5	H(63B)-C(63)-H(63C)	109.5



### 43 · THF

#### Crystal data and structure refinement.

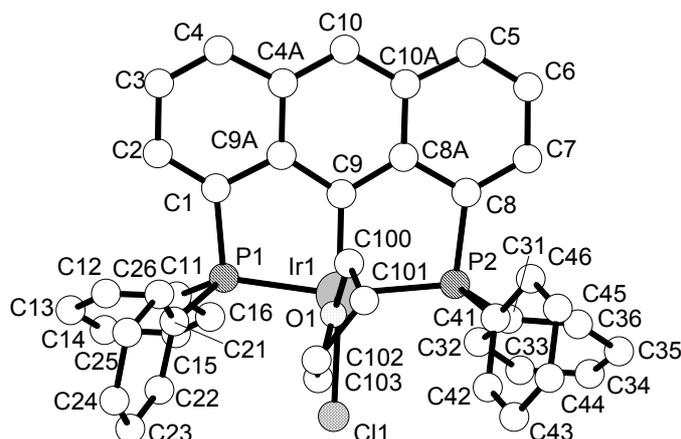
Identification code	3731	
Empirical formula	$C_{30}H_{44}Cl_2IrOP_2$	
Color	yellow-colorless	
Formula weight	$745.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100 K	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<b>Cc, (no. 9)</b>	
Unit cell dimensions	$a = 9.16030(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.4745(2) \text{ \AA}$	$\beta = 103.0580(10)^\circ$
	$c = 16.9530(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2794.80(5) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.772 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	$5.107 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1492 e	
Crystal size	$0.14 \times 0.07 \times 0.05 \text{ mm}^3$	
$\theta$ range for data collection	$2.20$ to $33.15^\circ$	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 12, -28 \leq k \leq 28, -19 \leq l \leq 26$	
Reflections collected	14809	
Independent reflections	5331 [ $R_{\text{int}} = 0.0772$ ]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	4631	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	5331 / 0 / 169	
Goodness-of-fit on $F^2$	0.893	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0319$	$wR^2 = 0.0709$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0417$	$wR^2 = 0.0753$
Largest diff. peak and hole	$1.616$ and $-1.244 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

#### Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

Ir(1)-C(9)	1.995(4)	Ir(1)-O(50)	2.302(3)
Ir(1)-P(1*)	2.3521(7)	Ir(1)-P(1)	2.3522(7)
Ir(1)-Cl(1*)	2.3590(7)	Ir(1)-Cl(1)	2.3590(7)
P(1)-C(1)	1.805(3)	P(1)-C(12)	1.856(3)
P(1)-C(22)	1.865(3)	C(1)-C(2)	1.376(4)
C(1)-C(9A)	1.426(4)	C(2)-C(3)	1.410(4)

C(2)-H(2)	0.9500	C(3)-C(4)	1.358(4)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4A)-C(10)	1.386(3)
C(4A)-C(9A)	1.426(4)	C(4A)-C(4)	1.429(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(9A)-C(9)	1.417(3)
C(9)-C(9A*)	1.417(3)	C(10)-C(4A*)	1.386(3)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.526(4)
C(11)-H(11A)	0.9800	C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800	C(12)-C(13)	1.523(4)
C(12)-H(12)	1.0000	C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800	C(13)-H(13C)	0.9800
C(21)-C(22)	1.521(4)	C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800	C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-C(23)	1.518(4)	C(22)-H(22)	1.0000
C(23)-H(23A)	0.9800	C(23)-H(23B)	0.9800
C(23)-H(23C)	0.9800	O(50)-C(50*)	1.452(3)
O(50)-C(50)	1.452(3)	C(50)-C(51)	1.516(4)
C(50)-H(50A)	0.9900	C(50)-H(50B)	0.9900
C(51)-C(51*)	1.515(7)	C(51)-H(51A)	0.9900
C(51)-H(51B)	0.9900		
C(9)-Ir(1)-O(50)	180.0	C(9)-Ir(1)-P(1*)	83.065(18)
O(50)-Ir(1)-P(1*)	96.935(18)	C(9)-Ir(1)-P(1)	83.066(18)
O(50)-Ir(1)-P(1)	96.934(18)	P(1*)-Ir(1)-P(1)	166.13(4)
C(9)-Ir(1)-Cl(1*)	91.319(16)	O(50)-Ir(1)-Cl(1*)	88.681(16)
P(1*)-Ir(1)-Cl(1*)	85.57(2)	P(1)-Ir(1)-Cl(1*)	94.75(2)
C(9)-Ir(1)-Cl(1)	91.320(16)	O(50)-Ir(1)-Cl(1)	88.680(16)
P(1*)-Ir(1)-Cl(1)	94.75(2)	P(1)-Ir(1)-Cl(1)	85.57(2)
Cl(1*)-Ir(1)-Cl(1)	177.36(3)	C(1)-P(1)-C(12)	107.67(13)
C(1)-P(1)-C(22)	99.90(13)	C(12)-P(1)-C(22)	106.63(13)
C(1)-P(1)-Ir(1)	99.99(9)	C(12)-P(1)-Ir(1)	117.00(10)
C(22)-P(1)-Ir(1)	122.89(9)	C(2)-C(1)-C(9A)	120.5(3)
C(2)-C(1)-P(1)	125.2(2)	C(9A)-C(1)-P(1)	113.63(19)
C(1)-C(2)-C(3)	120.4(3)	C(1)-C(2)-H(2)	119.8
C(3)-C(2)-H(2)	119.8	C(4)-C(3)-C(2)	120.8(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.6	C(2)-C(3)-H(3)	119.6
C(10)-C(4A)-C(9A)	119.9(3)	C(10)-C(4A)-C(4)	121.3(3)
C(9A)-C(4A)-C(4)	118.8(2)	C(3)-C(4)-C(4A)	120.7(3)
C(3)-C(4)-H(4)	119.6	C(4A)-C(4)-H(4)	119.6
C(9)-C(9A)-C(4A)	121.4(3)	C(9)-C(9A)-C(1)	119.8(3)
C(4A)-C(9A)-C(1)	118.8(2)	C(9A*)-C(9)-C(9A)	116.9(3)
C(9A*)-C(9)-Ir(1)	121.57(17)	C(9A)-C(9)-Ir(1)	121.58(17)
C(4A*)-C(10)-C(4A)	120.5(4)	C(4A*)-C(10)-H(10)	119.8
C(4A)-C(10)-H(10)	119.8	C(12)-C(11)-H(11A)	109.5
C(12)-C(11)-H(11B)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(12)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(13)-C(12)-C(11)	109.7(2)
C(13)-C(12)-P(1)	111.19(19)	C(11)-C(12)-P(1)	116.8(2)
C(13)-C(12)-H(12)	106.1	C(11)-C(12)-H(12)	106.1
P(1)-C(12)-H(12)	106.1	C(12)-C(13)-H(13A)	109.5
C(12)-C(13)-H(13B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(12)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(22)-C(21)-H(21A)	109.5
C(22)-C(21)-H(21B)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(22)-C(21)-H(21C)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(23)-C(22)-C(21)	110.9(3)
C(23)-C(22)-P(1)	111.8(2)	C(21)-C(22)-P(1)	112.6(2)
C(23)-C(22)-H(22)	107.0	C(21)-C(22)-H(22)	107.0
P(1)-C(22)-H(22)	107.0	C(22)-C(23)-H(23A)	109.5
C(22)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(22)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(50*)-O(50)-C(50)	109.8(3)

C(50*)-O(50)-Ir(1)	125.10(15)	C(50)-O(50)-Ir(1)	125.10(15)
O(50)-C(50)-C(51)	105.1(2)	O(50)-C(50)-H(50A)	110.7
C(51)-C(50)-H(50A)	110.7	O(50)-C(50)-H(50B)	110.7
C(51)-C(50)-H(50B)	110.7	H(50A)-C(50)-H(50B)	108.8
C(51*)-C(51)-C(50)	102.36(19)	C(51*)-C(51)-H(51A)	111.3
C(50)-C(51)-H(51A)	111.3	C(51*)-C(51)-H(51B)	111.3
C(50)-C(51)-H(51B)	111.3	H(51A)-C(51)-H(51B)	109.2



### 11 · THF

#### Crystal data and structure refinement.

Identification code	3716	
Empirical formula	$C_{42}H_{36}ClIrOP_2 \cdot 0.5 THF$	
Color	colorless	
Formula weight	$882.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100 K	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<b><math>P2_1/c</math>, (no. 14)</b>	
Unit cell dimensions	$a = 21.8614(14) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.2253(10) \text{ \AA}$	$\beta = 99.332(2)^\circ$
	$c = 22.0191(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$7232.0(8) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	$1.621 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	$3.891 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	3520 e	
Crystal size	$0.18 \times 0.14 \times 0.08 \text{ mm}^3$	
$\theta$ range for data collection	$1.63$ to $27.50^\circ$	
Index ranges	$-28 \leq h \leq 28$ , $-7 \leq k \leq 19$ , $-28 \leq l \leq 28$	
Reflections collected	63547	
Independent reflections	16468 [ $R_{\text{int}} = 0.1398$ ]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	10056	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.0 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.78 and 0.56	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	16468 / 0 / 887	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.014	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0600$	$wR^2 = 0.1096$

R indices (all data)

 $R_1 = 0.1259$  $wR^2 = 0.1297$ **Bond lengths [Å] and angles [°].**

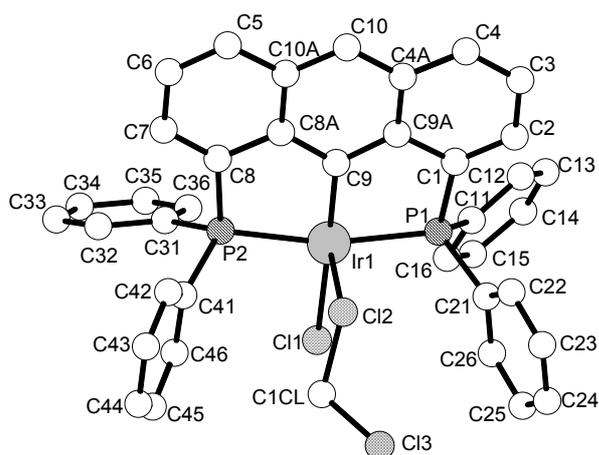
C(1)-C(2)	1.353(13)	C(1)-C(9A)	1.444(11)
C(1)-P(1)	1.825(9)	C(2)-C(3)	1.417(14)
C(2)-H(2)	0.9300	C(3)-C(4)	1.340(13)
C(3)-H(3)	0.9300	C(4)-C(4A)	1.434(13)
C(4)-H(4)	0.9300	C(4A)-C(10)	1.388(13)
C(4A)-C(9A)	1.442(12)	C(5)-C(6)	1.334(13)
C(5)-C(10A)	1.430(13)	C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-C(7)	1.418(13)	C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(8)	1.377(12)	C(7)-H(7)	0.9300
C(8)-C(8A)	1.430(12)	C(8)-P(2)	1.828(9)
C(8A)-C(9)	1.424(12)	C(8A)-C(10A)	1.450(12)
C(9)-C(9A)	1.423(12)	C(9)-Ir(1)	2.004(9)
C(10)-C(10A)	1.393(13)	C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-C(16)	1.364(12)	C(11)-C(12)	1.387(13)
C(11)-P(1)	1.836(9)	C(12)-C(13)	1.420(13)
C(12)-H(12)	0.9300	C(13)-C(14)	1.353(15)
C(13)-H(13)	0.9300	C(14)-C(15)	1.402(14)
C(14)-H(14)	0.9300	C(15)-C(16)	1.387(12)
C(15)-H(15)	0.9300	C(16)-H(16)	0.9300
C(21)-C(26)	1.366(12)	C(21)-C(22)	1.405(12)
C(21)-P(1)	1.806(8)	C(22)-C(23)	1.372(12)
C(22)-H(22)	0.9300	C(23)-C(24)	1.378(12)
C(23)-H(23)	0.9300	C(24)-C(25)	1.388(13)
C(24)-H(24)	0.9300	C(25)-C(26)	1.396(13)
C(25)-H(25)	0.9300	C(26)-H(26)	0.9300
C(31)-C(36)	1.379(12)	C(31)-C(32)	1.393(12)
C(31)-P(2)	1.825(9)	C(32)-C(33)	1.399(13)
C(32)-H(32)	0.9300	C(33)-C(34)	1.376(14)
C(33)-H(33)	0.9300	C(34)-C(35)	1.378(14)
C(34)-H(34)	0.9300	C(35)-C(36)	1.384(13)
C(35)-H(35)	0.9300	C(36)-H(36)	0.9300
C(41)-C(46)	1.379(12)	C(41)-C(42)	1.402(12)
C(41)-P(2)	1.832(9)	C(42)-C(43)	1.376(12)
C(42)-H(42)	0.9300	C(43)-C(44)	1.372(13)
C(43)-H(43)	0.9300	C(44)-C(45)	1.399(13)
C(44)-H(44)	0.9300	C(45)-C(46)	1.397(12)
C(45)-H(45)	0.9300	C(46)-H(46)	0.9300
C(51)-C(52)	1.368(11)	C(51)-C(59A)	1.448(10)
C(51)-P(3)	1.821(8)	C(52)-C(53)	1.397(12)
C(52)-H(52)	0.9300	C(53)-C(54)	1.366(11)
C(53)-H(53)	0.9300	C(54)-C(54A)	1.408(11)
C(54)-H(54)	0.9300	C(54A)-C(60)	1.406(10)
C(54A)-C(59A)	1.438(10)	C(55)-C(56)	1.363(11)
C(55)-C(60A)	1.429(11)	C(55)-H(55)	0.9300
C(56)-C(57)	1.408(11)	C(56)-H(56)	0.9300
C(57)-C(58)	1.385(10)	C(57)-H(57)	0.9300
C(58)-C(58A)	1.432(11)	C(58)-P(4)	1.809(8)
C(58A)-C(59)	1.427(10)	C(58A)-C(60A)	1.441(11)
C(59)-C(59A)	1.416(11)	C(59)-Ir(2)	2.002(8)
C(60)-C(60A)	1.374(11)	C(60)-H(60)	0.9300
C(61)-C(66)	1.371(11)	C(61)-C(62)	1.388(11)
C(61)-P(3)	1.803(8)	C(62)-C(63)	1.389(12)
C(62)-H(62)	0.9300	C(63)-C(64)	1.399(12)
C(63)-H(63)	0.9300	C(64)-C(65)	1.380(13)
C(64)-H(64)	0.9300	C(65)-C(66)	1.371(12)
C(65)-H(65)	0.9300	C(66)-H(66)	0.9300
C(71)-C(72)	1.379(11)	C(71)-C(76)	1.386(11)

C(71)-P(3)	1.841(8)	C(72)-C(73)	1.392(11)
C(72)-H(72)	0.9300	C(73)-C(74)	1.392(12)
C(73)-H(73)	0.9300	C(74)-C(75)	1.373(12)
C(74)-H(74)	0.9300	C(75)-C(76)	1.388(11)
C(75)-H(75)	0.9300	C(76)-H(76)	0.9300
C(81)-C(86)	1.380(11)	C(81)-C(82)	1.398(12)
C(81)-P(4)	1.823(8)	C(82)-C(83)	1.346(12)
C(82)-H(82)	0.9300	C(83)-C(84)	1.397(13)
C(83)-H(83)	0.9300	C(84)-C(85)	1.363(13)
C(84)-H(84)	0.9300	C(85)-C(86)	1.378(11)
C(85)-H(85)	0.9300	C(86)-H(86)	0.9300
C(91)-C(96)	1.381(11)	C(91)-C(92)	1.394(11)
C(91)-P(4)	1.822(8)	C(92)-C(93)	1.390(12)
C(92)-H(92)	0.9300	C(93)-C(94)	1.384(12)
C(93)-H(93)	0.9300	C(94)-C(95)	1.366(12)
C(94)-H(94)	0.9300	C(95)-C(96)	1.392(11)
C(95)-H(95)	0.9300	C(96)-H(96)	0.9300
C(100)-O(1)	1.443(10)	C(100)-C(101)	1.492(12)
C(100)-H(10A)	0.9700	C(100)-H(10B)	0.9700
C(101)-C(102)	1.514(13)	C(101)-H(10C)	0.9700
C(101)-H(10D)	0.9700	C(102)-C(103)	1.516(13)
C(102)-H(10E)	0.9700	C(102)-H(10F)	0.9700
C(103)-O(1)	1.459(10)	C(103)-H(10G)	0.9700
C(103)-H(10H)	0.9700	C(104)-O(2)	1.442(9)
C(104)-C(105)	1.512(11)	C(104)-H(10I)	0.9700
C(104)-H(10J)	0.9700	C(105)-C(106)	1.537(12)
C(105)-H(10K)	0.9700	C(105)-H(10L)	0.9700
C(106)-C(107)	1.512(11)	C(106)-H(10M)	0.9700
C(106)-H(10N)	0.9700	C(107)-O(2)	1.444(9)
C(107)-H(10O)	0.9700	C(107)-H(10P)	0.9700
C(108)-O(3)	1.441(13)	C(108)-C(109)	1.495(15)
C(108)-H(10Q)	0.9700	C(108)-H(10R)	0.9700
C(109)-C(110)	1.451(16)	C(109)-H(10S)	0.9700
C(109)-H(10T)	0.9700	C(110)-C(111)	1.538(15)
C(110)-H(11A)	0.9700	C(110)-H(11B)	0.9700
C(111)-O(3)	1.409(13)	C(111)-H(11C)	0.9700
C(111)-H(11D)	0.9700	P(1)-Ir(1)	2.282(2)
P(2)-Ir(1)	2.284(2)	P(3)-Ir(2)	2.290(2)
P(4)-Ir(2)	2.277(2)	Cl(1)-Ir(1)	2.445(2)
Cl(2)-Ir(2)	2.4712(19)	Ir(1)-O(1)	2.273(6)
Ir(1)-H(100)	1.6600	Ir(2)-O(2)	2.254(5)
Ir(2)-H(200)	1.6600		
C(2)-C(1)-C(9A)	120.5(9)	C(2)-C(1)-P(1)	127.0(8)
C(9A)-C(1)-P(1)	112.5(6)	C(1)-C(2)-C(3)	121.0(10)
C(1)-C(2)-H(2)	119.5	C(3)-C(2)-H(2)	119.5
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(10)	C(4)-C(3)-H(3)	120.0
C(2)-C(3)-H(3)	120.0	C(3)-C(4)-C(4A)	122.7(9)
C(3)-C(4)-H(4)	118.7	C(4A)-C(4)-H(4)	118.7
C(10)-C(4A)-C(4)	123.6(9)	C(10)-C(4A)-C(9A)	119.4(9)
C(4)-C(4A)-C(9A)	117.0(9)	C(6)-C(5)-C(10A)	122.5(9)
C(6)-C(5)-H(5)	118.7	C(10A)-C(5)-H(5)	118.7
C(5)-C(6)-C(7)	121.2(9)	C(5)-C(6)-H(6)	119.4
C(7)-C(6)-H(6)	119.4	C(8)-C(7)-C(6)	119.5(9)
C(8)-C(7)-H(7)	120.2	C(6)-C(7)-H(7)	120.2
C(7)-C(8)-C(8A)	120.8(8)	C(7)-C(8)-P(2)	126.3(7)
C(8A)-C(8)-P(2)	112.9(6)	C(9)-C(8A)-C(8)	118.5(8)
C(9)-C(8A)-C(10A)	122.5(8)	C(8)-C(8A)-C(10A)	118.9(8)
C(9A)-C(9)-C(8A)	115.4(8)	C(9A)-C(9)-Ir(1)	122.1(6)
C(8A)-C(9)-Ir(1)	122.5(6)	C(9)-C(9A)-C(4A)	122.5(8)
C(9)-C(9A)-C(1)	118.9(8)	C(4A)-C(9A)-C(1)	118.6(8)

C(4A)-C(10)-C(10A)	121.0(9)	C(4A)-C(10)-H(10)	119.5
C(10A)-C(10)-H(10)	119.5	C(10)-C(10A)-C(5)	124.2(9)
C(10)-C(10A)-C(8A)	118.9(8)	C(5)-C(10A)-C(8A)	116.9(9)
C(16)-C(11)-C(12)	119.4(9)	C(16)-C(11)-P(1)	120.5(7)
C(12)-C(11)-P(1)	119.9(7)	C(11)-C(12)-C(13)	118.8(10)
C(11)-C(12)-H(12)	120.6	C(13)-C(12)-H(12)	120.6
C(14)-C(13)-C(12)	121.0(10)	C(14)-C(13)-H(13)	119.5
C(12)-C(13)-H(13)	119.5	C(13)-C(14)-C(15)	119.8(9)
C(13)-C(14)-H(14)	120.1	C(15)-C(14)-H(14)	120.1
C(16)-C(15)-C(14)	118.8(9)	C(16)-C(15)-H(15)	120.6
C(14)-C(15)-H(15)	120.6	C(11)-C(16)-C(15)	122.0(9)
C(11)-C(16)-H(16)	119.0	C(15)-C(16)-H(16)	119.0
C(26)-C(21)-C(22)	118.2(8)	C(26)-C(21)-P(1)	123.4(7)
C(22)-C(21)-P(1)	117.7(6)	C(23)-C(22)-C(21)	120.8(8)
C(23)-C(22)-H(22)	119.6	C(21)-C(22)-H(22)	119.6
C(22)-C(23)-C(24)	120.5(9)	C(22)-C(23)-H(23)	119.8
C(24)-C(23)-H(23)	119.8	C(23)-C(24)-C(25)	119.6(8)
C(23)-C(24)-H(24)	120.2	C(25)-C(24)-H(24)	120.2
C(24)-C(25)-C(26)	119.4(9)	C(24)-C(25)-H(25)	120.3
C(26)-C(25)-H(25)	120.3	C(21)-C(26)-C(25)	121.4(9)
C(21)-C(26)-H(26)	119.3	C(25)-C(26)-H(26)	119.3
C(36)-C(31)-C(32)	119.6(9)	C(36)-C(31)-P(2)	120.7(7)
C(32)-C(31)-P(2)	119.7(7)	C(31)-C(32)-C(33)	119.2(9)
C(31)-C(32)-H(32)	120.4	C(33)-C(32)-H(32)	120.4
C(34)-C(33)-C(32)	120.2(9)	C(34)-C(33)-H(33)	119.9
C(32)-C(33)-H(33)	119.9	C(33)-C(34)-C(35)	120.6(9)
C(33)-C(34)-H(34)	119.7	C(35)-C(34)-H(34)	119.7
C(34)-C(35)-C(36)	119.4(9)	C(34)-C(35)-H(35)	120.3
C(36)-C(35)-H(35)	120.3	C(31)-C(36)-C(35)	121.0(9)
C(31)-C(36)-H(36)	119.5	C(35)-C(36)-H(36)	119.5
C(46)-C(41)-C(42)	119.5(8)	C(46)-C(41)-P(2)	123.5(7)
C(42)-C(41)-P(2)	116.9(7)	C(43)-C(42)-C(41)	121.1(9)
C(43)-C(42)-H(42)	119.4	C(41)-C(42)-H(42)	119.4
C(44)-C(43)-C(42)	119.2(9)	C(44)-C(43)-H(43)	120.4
C(42)-C(43)-H(43)	120.4	C(43)-C(44)-C(45)	121.0(9)
C(43)-C(44)-H(44)	119.5	C(45)-C(44)-H(44)	119.5
C(46)-C(45)-C(44)	119.4(9)	C(46)-C(45)-H(45)	120.3
C(44)-C(45)-H(45)	120.3	C(41)-C(46)-C(45)	119.8(9)
C(41)-C(46)-H(46)	120.1	C(45)-C(46)-H(46)	120.1
C(52)-C(51)-C(59A)	120.8(7)	C(52)-C(51)-P(3)	126.7(6)
C(59A)-C(51)-P(3)	112.5(6)	C(51)-C(52)-C(53)	120.3(8)
C(51)-C(52)-H(52)	119.8	C(53)-C(52)-H(52)	119.8
C(54)-C(53)-C(52)	121.3(8)	C(54)-C(53)-H(53)	119.4
C(52)-C(53)-H(53)	119.4	C(53)-C(54)-C(54A)	120.8(7)
C(53)-C(54)-H(54)	119.6	C(54A)-C(54)-H(54)	119.6
C(60)-C(54A)-C(54)	123.1(7)	C(60)-C(54A)-C(59A)	117.4(7)
C(54)-C(54A)-C(59A)	119.4(7)	C(56)-C(55)-C(60A)	122.8(8)
C(56)-C(55)-H(55)	118.6	C(60A)-C(55)-H(55)	118.6
C(55)-C(56)-C(57)	119.7(7)	C(55)-C(56)-H(56)	120.2
C(57)-C(56)-H(56)	120.2	C(58)-C(57)-C(56)	120.9(8)
C(58)-C(57)-H(57)	119.6	C(56)-C(57)-H(57)	119.6
C(57)-C(58)-C(58A)	120.1(7)	C(57)-C(58)-P(4)	127.4(6)
C(58A)-C(58)-P(4)	112.4(5)	C(59)-C(58A)-C(58)	119.4(7)
C(59)-C(58A)-C(60A)	121.1(7)	C(58)-C(58A)-C(60A)	119.5(7)
C(59A)-C(59)-C(58A)	116.0(7)	C(59A)-C(59)-Ir(2)	122.3(5)
C(58A)-C(59)-Ir(2)	121.5(6)	C(59)-C(59A)-C(54A)	123.4(7)
C(59)-C(59A)-C(51)	119.1(7)	C(54A)-C(59A)-C(51)	117.4(7)
C(60A)-C(60)-C(54A)	121.7(7)	C(60A)-C(60)-H(60)	119.1
C(54A)-C(60)-H(60)	119.1	C(60)-C(60A)-C(55)	122.9(8)
C(60)-C(60A)-C(58A)	120.1(7)	C(55)-C(60A)-C(58A)	117.0(8)

C(66)-C(61)-C(62)	117.8(8)	C(66)-C(61)-P(3)	121.7(6)
C(62)-C(61)-P(3)	119.9(6)	C(61)-C(62)-C(63)	121.4(8)
C(61)-C(62)-H(62)	119.3	C(63)-C(62)-H(62)	119.3
C(62)-C(63)-C(64)	119.4(8)	C(62)-C(63)-H(63)	120.3
C(64)-C(63)-H(63)	120.3	C(65)-C(64)-C(63)	118.8(8)
C(65)-C(64)-H(64)	120.6	C(63)-C(64)-H(64)	120.6
C(66)-C(65)-C(64)	120.6(8)	C(66)-C(65)-H(65)	119.7
C(64)-C(65)-H(65)	119.7	C(65)-C(66)-C(61)	121.9(8)
C(65)-C(66)-H(66)	119.0	C(61)-C(66)-H(66)	119.0
C(72)-C(71)-C(76)	120.1(7)	C(72)-C(71)-P(3)	118.6(6)
C(76)-C(71)-P(3)	121.3(6)	C(71)-C(72)-C(73)	119.9(8)
C(71)-C(72)-H(72)	120.0	C(73)-C(72)-H(72)	120.0
C(74)-C(73)-C(72)	120.2(8)	C(74)-C(73)-H(73)	119.9
C(72)-C(73)-H(73)	119.9	C(75)-C(74)-C(73)	119.1(8)
C(75)-C(74)-H(74)	120.4	C(73)-C(74)-H(74)	120.4
C(74)-C(75)-C(76)	121.2(8)	C(74)-C(75)-H(75)	119.4
C(76)-C(75)-H(75)	119.4	C(71)-C(76)-C(75)	119.4(8)
C(71)-C(76)-H(76)	120.3	C(75)-C(76)-H(76)	120.3
C(86)-C(81)-C(82)	118.0(8)	C(86)-C(81)-P(4)	120.9(6)
C(82)-C(81)-P(4)	121.1(6)	C(83)-C(82)-C(81)	121.4(8)
C(83)-C(82)-H(82)	119.3	C(81)-C(82)-H(82)	119.3
C(82)-C(83)-C(84)	119.9(9)	C(82)-C(83)-H(83)	120.0
C(84)-C(83)-H(83)	120.0	C(85)-C(84)-C(83)	119.5(8)
C(85)-C(84)-H(84)	120.2	C(83)-C(84)-H(84)	120.2
C(84)-C(85)-C(86)	120.4(8)	C(84)-C(85)-H(85)	119.8
C(86)-C(85)-H(85)	119.8	C(85)-C(86)-C(81)	120.7(8)
C(85)-C(86)-H(86)	119.7	C(81)-C(86)-H(86)	119.7
C(96)-C(91)-C(92)	118.5(7)	C(96)-C(91)-P(4)	117.5(6)
C(92)-C(91)-P(4)	124.0(6)	C(93)-C(92)-C(91)	120.9(8)
C(93)-C(92)-H(92)	119.5	C(91)-C(92)-H(92)	119.5
C(94)-C(93)-C(92)	119.7(8)	C(94)-C(93)-H(93)	120.2
C(92)-C(93)-H(93)	120.2	C(95)-C(94)-C(93)	119.6(8)
C(95)-C(94)-H(94)	120.2	C(93)-C(94)-H(94)	120.2
C(94)-C(95)-C(96)	121.0(8)	C(94)-C(95)-H(95)	119.5
C(96)-C(95)-H(95)	119.5	C(91)-C(96)-C(95)	120.2(8)
C(91)-C(96)-H(96)	119.9	C(95)-C(96)-H(96)	119.9
O(1)-C(100)-C(101)	105.9(8)	O(1)-C(100)-H(10A)	110.6
C(101)-C(100)-H(10A)	110.6	O(1)-C(100)-H(10B)	110.6
C(101)-C(100)-H(10B)	110.6	H(10A)-C(100)-H(10B)	108.7
C(100)-C(101)-C(102)	101.7(8)	C(100)-C(101)-H(10C)	111.4
C(102)-C(101)-H(10C)	111.4	C(100)-C(101)-H(10D)	111.4
C(102)-C(101)-H(10D)	111.4	H(10C)-C(101)-H(10D)	109.3
C(101)-C(102)-C(103)	103.8(7)	C(101)-C(102)-H(10E)	111.0
C(103)-C(102)-H(10E)	111.0	C(101)-C(102)-H(10F)	111.0
C(103)-C(102)-H(10F)	111.0	H(10E)-C(102)-H(10F)	109.0
O(1)-C(103)-C(102)	104.3(7)	O(1)-C(103)-H(10G)	110.9
C(102)-C(103)-H(10G)	110.9	O(1)-C(103)-H(10H)	110.9
C(102)-C(103)-H(10H)	110.9	H(10G)-C(103)-H(10H)	108.9
O(2)-C(104)-C(105)	105.5(6)	O(2)-C(104)-H(10I)	110.6
C(105)-C(104)-H(10I)	110.6	O(2)-C(104)-H(10J)	110.6
C(105)-C(104)-H(10J)	110.6	H(10I)-C(104)-H(10J)	108.8
C(104)-C(105)-C(106)	101.1(6)	C(104)-C(105)-H(10K)	111.5
C(106)-C(105)-H(10K)	111.5	C(104)-C(105)-H(10L)	111.5
C(106)-C(105)-H(10L)	111.5	H(10K)-C(105)-H(10L)	109.4
C(107)-C(106)-C(105)	101.4(7)	C(107)-C(106)-H(10M)	111.5
C(105)-C(106)-H(10M)	111.5	C(107)-C(106)-H(10N)	111.5
C(105)-C(106)-H(10N)	111.5	H(10M)-C(106)-H(10N)	109.3
O(2)-C(107)-C(106)	104.8(6)	O(2)-C(107)-H(10O)	110.8
C(106)-C(107)-H(10O)	110.8	O(2)-C(107)-H(10P)	110.8
C(106)-C(107)-H(10P)	110.8	H(10O)-C(107)-H(10P)	108.9

O(3)-C(108)-C(109)	107.5(9)	O(3)-C(108)-H(10Q)	110.2
C(109)-C(108)-H(10Q)	110.2	O(3)-C(108)-H(10R)	110.2
C(109)-C(108)-H(10R)	110.2	H(10Q)-C(108)-H(10R)	108.5
C(110)-C(109)-C(108)	100.9(10)	C(110)-C(109)-H(10S)	111.6
C(108)-C(109)-H(10S)	111.6	C(110)-C(109)-H(10T)	111.6
C(108)-C(109)-H(10T)	111.6	H(10S)-C(109)-H(10T)	109.4
C(109)-C(110)-C(111)	102.4(10)	C(109)-C(110)-H(11A)	111.3
C(111)-C(110)-H(11A)	111.3	C(109)-C(110)-H(11B)	111.3
C(111)-C(110)-H(11B)	111.3	H(11A)-C(110)-H(11B)	109.2
O(3)-C(111)-C(110)	105.9(10)	O(3)-C(111)-H(11C)	110.6
C(110)-C(111)-H(11C)	110.6	O(3)-C(111)-H(11D)	110.6
C(110)-C(111)-H(11D)	110.6	H(11C)-C(111)-H(11D)	108.7
C(21)-P(1)-C(1)	105.6(4)	C(21)-P(1)-C(11)	102.5(4)
C(1)-P(1)-C(11)	109.2(4)	C(21)-P(1)-Ir(1)	116.7(3)
C(1)-P(1)-Ir(1)	102.5(3)	C(11)-P(1)-Ir(1)	119.4(3)
C(31)-P(2)-C(8)	109.1(4)	C(31)-P(2)-C(41)	101.8(4)
C(8)-P(2)-C(41)	106.4(4)	C(31)-P(2)-Ir(1)	121.3(3)
C(8)-P(2)-Ir(1)	102.1(3)	C(41)-P(2)-Ir(1)	115.3(3)
C(61)-P(3)-C(51)	104.3(4)	C(61)-P(3)-C(71)	104.1(4)
C(51)-P(3)-C(71)	108.1(4)	C(61)-P(3)-Ir(2)	118.1(3)
C(51)-P(3)-Ir(2)	102.4(3)	C(71)-P(3)-Ir(2)	118.7(3)
C(58)-P(4)-C(91)	106.6(4)	C(58)-P(4)-C(81)	107.1(4)
C(91)-P(4)-C(81)	103.9(4)	C(58)-P(4)-Ir(2)	103.0(3)
C(91)-P(4)-Ir(2)	117.3(3)	C(81)-P(4)-Ir(2)	118.1(3)
C(9)-Ir(1)-O(1)	92.3(3)	C(9)-Ir(1)-P(1)	83.6(2)
O(1)-Ir(1)-P(1)	90.00(16)	C(9)-Ir(1)-P(2)	83.3(2)
O(1)-Ir(1)-P(2)	91.90(16)	P(1)-Ir(1)-P(2)	166.85(8)
C(9)-Ir(1)-Cl(1)	178.9(2)	O(1)-Ir(1)-Cl(1)	88.19(16)
P(1)-Ir(1)-Cl(1)	95.43(8)	P(2)-Ir(1)-Cl(1)	97.64(8)
C(9)-Ir(1)-H(100)	101.0	O(1)-Ir(1)-H(100)	166.7
P(1)-Ir(1)-H(100)	92.5	P(2)-Ir(1)-H(100)	88.6
Cl(1)-Ir(1)-H(100)	78.5	C(59)-Ir(2)-O(2)	91.2(2)
C(59)-Ir(2)-P(4)	83.5(2)	O(2)-Ir(2)-P(4)	92.63(15)
C(59)-Ir(2)-P(3)	83.6(2)	O(2)-Ir(2)-P(3)	92.19(15)
P(4)-Ir(2)-P(3)	166.35(7)	C(59)-Ir(2)-Cl(2)	178.8(2)
O(2)-Ir(2)-Cl(2)	89.98(14)	P(4)-Ir(2)-Cl(2)	96.25(7)
P(3)-Ir(2)-Cl(2)	96.52(7)	C(59)-Ir(2)-H(200)	102.7
O(2)-Ir(2)-H(200)	166.1	P(4)-Ir(2)-H(200)	89.2
P(3)-Ir(2)-H(200)	89.2	Cl(2)-Ir(2)-H(200)	76.1
C(100)-O(1)-C(103)	109.8(6)	C(100)-O(1)-Ir(1)	122.3(5)
C(103)-O(1)-Ir(1)	127.8(5)	C(104)-O(2)-C(107)	110.0(6)
C(104)-O(2)-Ir(2)	125.6(4)	C(107)-O(2)-Ir(2)	123.0(4)
C(111)-O(3)-C(108)	107.1(8)		



**11 · CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

**Crystal data and structure refinement.**

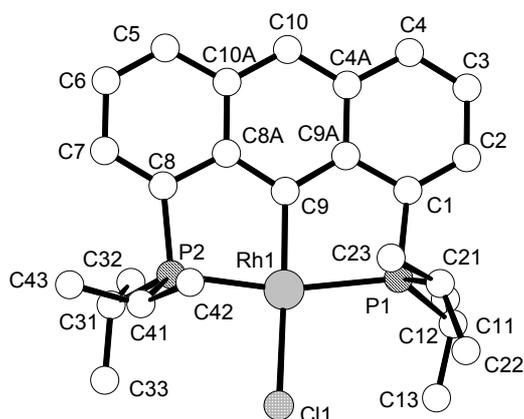
Identification code	3774	
Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> IrP <sub>2</sub>	
Color	orange	
Formula weight	859.12 g · mol <sup>-1</sup>	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n, (no. 14)	
Unit cell dimensions	a = 12.54930(10) Å	α = 90°.
	b = 20.9246(3) Å	β = 90.83°.
	c = 12.54930(10) Å	γ = 90°.
Volume	3294.96(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.732 Mg · m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	4.421 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1688 e	
Crystal size	0.11 x 0.11 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
θ range for data collection	1.89 to 33.14°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 31, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	13563	
Independent reflections	8573 [R <sub>int</sub> = 0.0315]	
Reflections with I > 2σ(I)	7561	
Completeness to θ = 27.50°	72.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.77 and 0.67	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8573 / 0 / 406	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.223	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0266	wR <sup>2</sup> = 0.0806
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0362	wR <sup>2</sup> = 0.1160
Largest diff. peak and hole	1.086 and -2.534 e · Å <sup>-3</sup>	

**Bond lengths [Å] and angles [°].**

Ir(1)-C(9)	2.023(4)	Ir(1)-P(2)	2.2913(10)
Ir(1)-P(1)	2.2935(10)	Ir(1)-Cl(1)	2.4570(9)
Ir(1)-Cl(2)	2.6320(10)	Ir(1)-H(1)	1.1200
Cl(2)-C(1CL)	1.787(4)	Cl(3)-C(1CL)	1.756(5)
P(1)-C(1)	1.817(4)	P(1)-C(21)	1.828(4)

P(1)-C(11)	1.832(4)	P(2)-C(31)	1.817(4)
P(2)-C(8)	1.818(4)	P(2)-C(41)	1.823(3)
C(1)-C(2)	1.373(5)	C(1)-C(9A)	1.438(5)
C(2)-C(3)	1.427(6)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.367(6)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(4A)	1.433(5)	C(4)-H(4)	0.9500
C(4A)-C(10)	1.398(5)	C(4A)-C(9A)	1.439(5)
C(5)-C(6)	1.367(6)	C(5)-C(10A)	1.430(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.419(6)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.370(5)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-C(8A)	1.439(5)
C(8A)-C(9)	1.422(5)	C(8A)-C(10A)	1.442(5)
C(9)-C(9A)	1.422(5)	C(10)-C(10A)	1.407(6)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(16)	1.394(6)
C(11)-C(12)	1.401(5)	C(12)-C(13)	1.394(6)
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-C(14)	1.369(7)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.401(6)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.394(6)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-H(16)	0.9500
C(21)-C(26)	1.385(6)	C(21)-C(22)	1.402(6)
C(22)-C(23)	1.400(6)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.370(7)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.399(8)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.389(6)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-H(26)	0.9500	C(31)-C(32)	1.397(6)
C(31)-C(36)	1.403(5)	C(32)-C(33)	1.377(6)
C(32)-H(32)	0.9500	C(33)-C(34)	1.394(6)
C(33)-H(33)	0.9500	C(34)-C(35)	1.380(6)
C(34)-H(34)	0.9500	C(35)-C(36)	1.396(6)
C(35)-H(35)	0.9500	C(36)-H(36)	0.9500
C(41)-C(42)	1.386(5)	C(41)-C(46)	1.398(5)
C(42)-C(43)	1.399(4)	C(42)-H(42)	0.9500
C(43)-C(44)	1.390(6)	C(43)-H(43)	0.9500
C(44)-C(45)	1.383(6)	C(44)-H(44)	0.9500
C(45)-C(46)	1.388(4)	C(45)-H(45)	0.9500
C(46)-H(46)	0.9500	C(1CL)-H(1C1)	0.9900
C(1CL)-H(1C2)	0.9900		
C(9)-Ir(1)-P(2)	83.53(11)	C(9)-Ir(1)-P(1)	83.06(11)
P(2)-Ir(1)-P(1)	166.32(4)	C(9)-Ir(1)-Cl(1)	178.70(12)
P(2)-Ir(1)-Cl(1)	95.26(3)	P(1)-Ir(1)-Cl(1)	98.12(4)
C(9)-Ir(1)-Cl(2)	89.47(10)	P(2)-Ir(1)-Cl(2)	91.82(3)
P(1)-Ir(1)-Cl(2)	90.76(3)	Cl(1)-Ir(1)-Cl(2)	91.05(3)
C(9)-Ir(1)-H(1)	104.4	P(2)-Ir(1)-H(1)	91.0
P(1)-Ir(1)-H(1)	89.7	Cl(1)-Ir(1)-H(1)	75.1
Cl(2)-Ir(1)-H(1)	166.0	C(1CL)-Cl(2)-Ir(1)	112.11(18)
C(1)-P(1)-C(21)	106.03(19)	C(1)-P(1)-C(11)	109.99(16)
C(21)-P(1)-C(11)	104.15(17)	C(1)-P(1)-Ir(1)	103.10(13)
C(21)-P(1)-Ir(1)	115.68(11)	C(11)-P(1)-Ir(1)	117.40(14)
C(31)-P(2)-C(8)	107.87(18)	C(31)-P(2)-C(41)	102.16(17)
C(8)-P(2)-C(41)	108.15(16)	C(31)-P(2)-Ir(1)	120.40(12)
C(8)-P(2)-Ir(1)	102.92(13)	C(41)-P(2)-Ir(1)	114.85(13)
C(2)-C(1)-C(9A)	121.2(4)	C(2)-C(1)-P(1)	126.5(3)
C(9A)-C(1)-P(1)	112.3(3)	C(1)-C(2)-C(3)	120.2(4)
C(1)-C(2)-H(2)	119.9	C(3)-C(2)-H(2)	119.9
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(4)	C(4)-C(3)-H(3)	119.9
C(2)-C(3)-H(3)	119.9	C(3)-C(4)-C(4A)	121.5(4)
C(3)-C(4)-H(4)	119.3	C(4A)-C(4)-H(4)	119.3
C(10)-C(4A)-C(4)	122.6(3)	C(10)-C(4A)-C(9A)	118.8(3)
C(4)-C(4A)-C(9A)	118.6(4)	C(6)-C(5)-C(10A)	120.9(4)
C(6)-C(5)-H(5)	119.5	C(10A)-C(5)-H(5)	119.5

C(5)-C(6)-C(7)	120.9(4)	C(5)-C(6)-H(6)	119.5
C(7)-C(6)-H(6)	119.5	C(8)-C(7)-C(6)	120.2(4)
C(8)-C(7)-H(7)	119.9	C(6)-C(7)-H(7)	119.9
C(7)-C(8)-C(8A)	121.0(3)	C(7)-C(8)-P(2)	126.7(3)
C(8A)-C(8)-P(2)	112.3(3)	C(9)-C(8A)-C(8)	120.2(3)
C(9)-C(8A)-C(10A)	121.4(3)	C(8)-C(8A)-C(10A)	118.3(3)
C(9A)-C(9)-C(8A)	117.3(3)	C(9A)-C(9)-Ir(1)	121.7(3)
C(8A)-C(9)-Ir(1)	121.0(3)	C(9)-C(9A)-C(1)	119.7(3)
C(9)-C(9A)-C(4A)	122.0(3)	C(1)-C(9A)-C(4A)	118.3(3)
C(4A)-C(10)-C(10A)	121.4(3)	C(4A)-C(10)-H(10)	119.3
C(10A)-C(10)-H(10)	119.3	C(10)-C(10A)-C(5)	122.4(4)
C(10)-C(10A)-C(8A)	119.0(3)	C(5)-C(10A)-C(8A)	118.6(4)
C(16)-C(11)-C(12)	119.4(3)	C(16)-C(11)-P(1)	117.9(2)
C(12)-C(11)-P(1)	122.8(3)	C(13)-C(12)-C(11)	119.5(4)
C(13)-C(12)-H(12)	120.3	C(11)-C(12)-H(12)	120.3
C(14)-C(13)-C(12)	120.8(4)	C(14)-C(13)-H(13)	119.6
C(12)-C(13)-H(13)	119.6	C(13)-C(14)-C(15)	120.6(4)
C(13)-C(14)-H(14)	119.7	C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(16)-C(15)-C(14)	118.9(5)	C(16)-C(15)-H(15)	120.6
C(14)-C(15)-H(15)	120.6	C(15)-C(16)-C(11)	120.8(4)
C(15)-C(16)-H(16)	119.6	C(11)-C(16)-H(16)	119.6
C(26)-C(21)-C(22)	119.8(4)	C(26)-C(21)-P(1)	119.1(3)
C(22)-C(21)-P(1)	120.7(3)	C(23)-C(22)-C(21)	119.8(4)
C(23)-C(22)-H(22)	120.1	C(21)-C(22)-H(22)	120.1
C(24)-C(23)-C(22)	119.8(5)	C(24)-C(23)-H(23)	120.1
C(22)-C(23)-H(23)	120.1	C(23)-C(24)-C(25)	120.7(4)
C(23)-C(24)-H(24)	119.6	C(25)-C(24)-H(24)	119.6
C(26)-C(25)-C(24)	119.6(4)	C(26)-C(25)-H(25)	120.2
C(24)-C(25)-H(25)	120.2	C(21)-C(26)-C(25)	120.3(5)
C(21)-C(26)-H(26)	119.9	C(25)-C(26)-H(26)	119.9
C(32)-C(31)-C(36)	118.6(4)	C(32)-C(31)-P(2)	121.1(3)
C(36)-C(31)-P(2)	120.3(3)	C(33)-C(32)-C(31)	121.0(4)
C(33)-C(32)-H(32)	119.5	C(31)-C(32)-H(32)	119.5
C(32)-C(33)-C(34)	120.1(4)	C(32)-C(33)-H(33)	120.0
C(34)-C(33)-H(33)	120.0	C(35)-C(34)-C(33)	120.0(4)
C(35)-C(34)-H(34)	120.0	C(33)-C(34)-H(34)	120.0
C(34)-C(35)-C(36)	120.1(4)	C(34)-C(35)-H(35)	119.9
C(36)-C(35)-H(35)	119.9	C(35)-C(36)-C(31)	120.2(4)
C(35)-C(36)-H(36)	119.9	C(31)-C(36)-H(36)	119.9
C(42)-C(41)-C(46)	119.8(3)	C(42)-C(41)-P(2)	124.0(3)
C(46)-C(41)-P(2)	116.0(3)	C(41)-C(42)-C(43)	119.8(4)
C(41)-C(42)-H(42)	120.1	C(43)-C(42)-H(42)	120.1
C(44)-C(43)-C(42)	120.0(4)	C(44)-C(43)-H(43)	120.0
C(42)-C(43)-H(43)	120.0	C(45)-C(44)-C(43)	120.1(3)
C(45)-C(44)-H(44)	119.9	C(43)-C(44)-H(44)	119.9
C(44)-C(45)-C(46)	120.1(4)	C(44)-C(45)-H(45)	120.0
C(46)-C(45)-H(45)	120.0	C(45)-C(46)-C(41)	120.1(4)
C(45)-C(46)-H(46)	119.9	C(41)-C(46)-H(46)	119.9
Cl(3)-C(1CL)-Cl(2)	111.2(3)	Cl(3)-C(1CL)-H(1C1)	109.4
Cl(2)-C(1CL)-H(1C1)	109.4	Cl(3)-C(1CL)-H(1C2)	109.4
Cl(2)-C(1CL)-H(1C2)	109.4	H(1C1)-C(1CL)-H(1C2)	108.0

**48****Crystal data and structure refinement.**

Identification code	4230	
Empirical formula	$C_{26}H_{35}ClP_2Rh$	
Color	red orange	
Formula weight	$547.84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100 K	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<b>Aba2, (no. 41)</b>	
Unit cell dimensions	$a = 22.77150(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.39690(10) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.49750(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$4950.93(5) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	$1.470 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	$0.939 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2264 e	
Crystal size	$0.18 \times 0.17 \times 0.15 \text{ mm}^3$	
$\theta$ range for data collection	$2.20$ to $30.98^\circ$	
Index ranges	$-32 \leq h \leq 32$ , $-25 \leq k \leq 25$ , $-18 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	99771	
Independent reflections	7896 [ $R_{\text{int}} = 0.0673$ ]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	7396	
Completeness to $\theta = 30.98^\circ$	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	7896 / 1 / 271	
Goodness-of-fit on $F^2$	0.744	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0263$	$wR^2 = 0.0836$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0299$	$wR^2 = 0.0882$
Absolute structure parameter	$-0.03(2)$	
Largest diff. peak and hole	$0.883$ and $-0.728 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

**Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].**

C(1)-C(2)	1.371(3)	C(1)-C(9A)	1.431(3)
C(1)-P(1)	1.826(2)	C(2)-C(3)	1.424(4)
C(3)-C(4)	1.366(4)	C(4)-C(4A)	1.433(3)
C(4A)-C(10)	1.406(3)	C(4A)-C(9A)	1.437(3)
C(5)-C(6)	1.363(3)	C(5)-C(10A)	1.426(3)
C(6)-C(7)	1.420(3)	C(7)-C(8)	1.378(3)

C(8)-C(8A)	1.440(3)	C(8)-P(2)	1.814(2)
C(8A)-C(9)	1.417(3)	C(8A)-C(10A)	1.442(3)
C(9)-C(9A)	1.425(3)	C(9)-Rh(1)	2.005(2)
C(10)-C(10A)	1.400(3)	C(11)-C(12)	1.531(3)
C(11)-C(13)	1.534(4)	C(11)-P(1)	1.854(2)
C(21)-C(22)	1.506(4)	C(21)-C(23)	1.543(4)
C(21)-P(1)	1.864(3)	C(31)-C(32)	1.531(4)
C(31)-C(33)	1.533(3)	C(31)-P(2)	1.832(2)
C(41)-C(43)	1.527(3)	C(41)-C(42)	1.538(3)
C(41)-P(2)	1.844(2)	P(1)-Rh(1)	2.3170(6)
P(2)-Rh(1)	2.2977(6)	Cl(1)-Rh(1)	2.4160(6)
C(2)-C(1)-C(9A)	121.4(2)	C(2)-C(1)-P(1)	125.78(18)
C(9A)-C(1)-P(1)	112.68(16)	C(1)-C(2)-C(3)	120.0(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.7(2)	C(3)-C(4)-C(4A)	120.6(2)
C(10)-C(4A)-C(4)	121.4(2)	C(10)-C(4A)-C(9A)	119.4(2)
C(4)-C(4A)-C(9A)	119.1(2)	C(6)-C(5)-C(10A)	121.6(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.7(2)	C(8)-C(7)-C(6)	119.9(2)
C(7)-C(8)-C(8A)	121.18(19)	C(7)-C(8)-P(2)	126.38(16)
C(8A)-C(8)-P(2)	112.40(15)	C(9)-C(8A)-C(8)	119.70(18)
C(9)-C(8A)-C(10A)	122.21(19)	C(8)-C(8A)-C(10A)	118.09(18)
C(8A)-C(9)-C(9A)	116.74(18)	C(8A)-C(9)-Rh(1)	121.96(15)
C(9A)-C(9)-Rh(1)	121.29(15)	C(9)-C(9A)-C(1)	120.19(19)
C(9)-C(9A)-C(4A)	121.79(19)	C(1)-C(9A)-C(4A)	118.0(2)
C(10A)-C(10)-C(4A)	120.67(19)	C(10)-C(10A)-C(5)	122.31(19)
C(10)-C(10A)-C(8A)	119.11(18)	C(5)-C(10A)-C(8A)	118.54(19)
C(12)-C(11)-C(13)	109.8(2)	C(12)-C(11)-P(1)	111.50(16)
C(13)-C(11)-P(1)	109.56(17)	C(22)-C(21)-C(23)	110.6(2)
C(22)-C(21)-P(1)	115.59(19)	C(23)-C(21)-P(1)	108.12(17)
C(32)-C(31)-C(33)	112.4(2)	C(32)-C(31)-P(2)	109.90(17)
C(33)-C(31)-P(2)	110.31(16)	C(43)-C(41)-C(42)	111.4(2)
C(43)-C(41)-P(2)	115.86(17)	C(42)-C(41)-P(2)	108.93(16)
C(1)-P(1)-C(11)	108.88(11)	C(1)-P(1)-C(21)	99.46(11)
C(11)-P(1)-C(21)	105.58(10)	C(1)-P(1)-Rh(1)	101.44(7)
C(11)-P(1)-Rh(1)	123.21(8)	C(21)-P(1)-Rh(1)	115.42(9)
C(8)-P(2)-C(31)	104.86(10)	C(8)-P(2)-C(41)	108.52(10)
C(31)-P(2)-C(41)	105.54(11)	C(8)-P(2)-Rh(1)	102.61(7)
C(31)-P(2)-Rh(1)	123.89(8)	C(41)-P(2)-Rh(1)	110.55(7)
C(9)-Rh(1)-P(2)	83.32(6)	C(9)-Rh(1)-P(1)	83.64(6)
P(2)-Rh(1)-P(1)	166.27(2)	C(9)-Rh(1)-Cl(1)	170.08(6)
P(2)-Rh(1)-Cl(1)	93.97(2)	P(1)-Rh(1)-Cl(1)	98.15(2)