

Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes 4 im Kristall. Die Oxazaphospholidin-Ringe und die dazugehörigen Strukturparameter sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Cu1-C11 2.251(5), Cu1-P1 2.210(4), Cu1-P3 2.233(6), Cu2-C11 2.275(5), Cu2-C12 2.295(5), Cu2-P2 2.167(5), Cu3-C13 2.217(6), Cu3-C13' 2.253(6), Cu3-P4 2.137(6), Cu4-C12 2.120(8), Cu4-C14 2.077(8), P1-O1 1.621(11), P2-O2 1.638(10), P3-O3 1.605(10), P4-O4 1.671(10); P1-Cu1-P3 129.5(2), Cl1-Cu1-P3 114.7(2), Cl1-Cu1-P1 114.6(2), Cl2-Cu2-P2 120.0(2), Cl1-Cu2-P2 136.7(2), Cl1-Cu2-C12 103.2(2), Cl3-Cu3-P4 148.0(3), Cl3'-Cu3-P4 111.2(2), Cl3-Cu3-Cl3' 99.3(2), Cl2-Cu4-C14 178.8(3). Der Hochstrich symbolisiert eine Transformation von  $x$ ,  $-y$ ,  $z$ .

und O2 $\cdots$ O4 [5.994(12)  $\text{\AA}$ ]; die übrigen O $\cdots$ O-Abstände reichen von 3.255(11) bis 3.897(11)  $\text{\AA}$ . 2) P1, P2 und P3 liegen an den Ecken eines fast gleichschenkligen Dreiecks (nahezu parallel zur Ebene O1,O2,O3,O4); die Phosphoratome an den kürzeren Seiten P1 $\cdots$ P3 [4.019(6)  $\text{\AA}$ ] bzw. P2 $\cdots$ P3 [4.115(7)  $\text{\AA}$ ] chelatisieren und verbrücken die Atome Cu1 bzw. Cu2. Der Abstand P1 $\cdots$ P2 beträgt 4.457(6)  $\text{\AA}$ , während die P $\cdots$ P-Abstände zu P4 (um 1.864(6)  $\text{\AA}$  aus der Ebene P1,P2,P3 verschoben) zwischen 5.504(7) und 8.995(6)  $\text{\AA}$  liegen. 3) Die Aggregationsweise scheint Resultat eines Kompromisses zwischen der Flexibilität des Liganden und den Koordinationserfordernissen des Kupfers zu sein. Die Fähigkeit des Chlors zur Verbrückung ist nicht nur für die Bildung des Dimers von Bedeutung, sondern auch für die Vervollständigung der Koordination benachbarter Kupferatome. Diese sind sehr anpassungsfähig bei der Einnahme digonaler (Cu4) oder trigonaler (Cu1, Cu2, Cu3) Koordination und der Bindung von Chloratomen in sehr unterschiedlichen Abständen (siehe Abb. 1). 4) Die Cu $\cdots$ Cu-Abstände resultieren aus geometrischen Erfordernissen des Liganden und variieren zwischen 2.930(3)  $\text{\AA}$  (Cu1 $\cdots$ Cu2), 2.960(4)  $\text{\AA}$  (Cu3 $\cdots$ Cu3') und 3.342(4)  $\text{\AA}$  (Cu2 $\cdots$ Cu4).

### Experimentelles

**Synthese von 2a,b und 3a,b:** Die angegebene Arbeitsvorschrift ist für 2a formuliert, gilt aber sinngemäß auch für die anderen Verbindungen. Die Ausbeuten liegen zwischen 70 und 85%, bezogen auf die umkristallisierten Feststoffe. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind mit der vorgeschlagenen Formel in Einklang. Spektroskopische und analytische Messungen wurden an gründlich im Vakuum getrockneten Kristallen durchgeführt. – 77.5 mL einer Lösung von BuLi (1.6 M, 0.125 mol) in Hexan wurden bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 20.0 g (0.031 mol) 1a in 300 mL THF gegeben. Es bildete sich eine orangefarbene Lösung, die ein wenig eines weißen, unlöslichen Feststoffs enthielt. Dann wurden 22.8 mL (0.125 mol) CIPPh<sub>2</sub> zugegeben, wobei die Suspension bei 0 °C gehalten wurde. Die entstehende hellbraune Lösung wurde 2 h auf 60 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand in 300 mL Toluol gelöst. Nach Filtration zur Entfernung von LiCl wurden 75% des Toluols abdestilliert. Langsame Zugabe von CH<sub>3</sub>CN ergab einen hellgelben, kristallinen Feststoff (31.0 g, 72%), der durch Umkristallisation aus Toluol/Acetonitril in Form von weißen Kristallen erhalten und im Vakuum getrocknet wurde. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt die vorgeschlagene Struktur.  $F_p = 225\text{--}227\text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 1.03$  (s, 9 H, tBu), 2.14 (d, 1 H,  $J_{HH} = 13.3$  Hz, CH<sub>2</sub>), 4.00 (d, 1 H,  $J_{HH} = 13.3$  Hz, CH<sub>2</sub>), 6.58 (s, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.07–7.44 (m, 10 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

**Synthese von 4:** Eine Suspension von 0.74 g (7.50 mmol) CuCl in 300 mL THF ergab nach Umsetzung mit Kohlenmonoxid eine Suspension des weißen, mikrokristallinen „CuCOCl“ [5]. 2.28 g (1.86 mmol) festes 3a wurden dann bei Raumtemperatur zugegeben, wobei sich rasch Kohlenmonoxid entwickelte. Die Suspension wurde 1 h auf 50 °C erwärmt und danach filtriert. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf ein Drittel verringert; dabei schied sich ein mikrokristalliner, weißer Feststoff ab (2.60 g, 86%). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus der Mutterlauge erhalten. Die beiden Feststoffe sind identisch. Die Analyse wurde an Kristallen durchgeführt, die im Vakuum vom Lösungsmittel befreit worden waren. Der Anteil an Lösungsmittel betrug nach GC- und  $^1\text{H-NMR}$ -Bestimmung ca. 2.5 THF-Molekül pro Calix[4]aren-Einheit. Die Lösungsmittelmoleküle sind nur locker gebunden.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 0.57$ –1.81 (Serie von Singulets, 18 H, tBu), 3.12–4.10 (Serie von Multipletts, 6 H, CH<sub>2</sub>), 6.64–7.17 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). Zum Vergleich ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des freien Liganden 3a angegeben (gleiche Bedingungen):  $\delta = 0.966$ –1.303 (Singulets, 18 H, tBu), 2.97–5.31 (Multipletts, 6 H, CH<sub>2</sub>), 6.64–6.94 (Multipletts, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

Eingegangen am 21. Juni,  
ergänzte Fassung am 20. Juli 1989 [Z 3406]

- [1] C. D. Gutsche, *Prog. Macroyclic Chem.* 3 (1987) 93.
- [2] Komplexe mit Metallatomen an den Calixaren-Sauerstoffzentren siehe  
a) B. M. Furphy, J. M. Harrowfield, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, F. R. Wilner, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4231; b) S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 610; c) M. M. Olmstead, G. Sigel, H. Hope, X. Xu, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8087; d) G. E. Hofmeister, F. E. Hahn, S. F. Pedersen, *ibid.* 111 (1989) 2318; e) G. D. Andreotti, G. Calestani, F. Uguzzoli, A. Arduini, E. Ghidini, R. Ungaro, *J. Inclusion Phenom.* 5 (1987) 123.
- [3] C. D. Gutsche, B. Dhanaw, K. Hyun No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3782.
- [4] B. I. Tumanskii, T. E. Kron, S. P. Solodovnikov, N. N. Bubnov, M. I. Kabanik, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1982, 2692; S. D. Pastor, J. L. Hyun, P. A. Odorisio, R. K. Rodebaugh, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6547.
- [5] M. Pasquali, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3382.
- [6] Struktur von 4:  $C_{136}H_{208}Cl_8Cu_4N_8O_{16}P_4 \cdot 5C_6H_6O$ ,  $M_r = 3611.5$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 18.175(2)$ ,  $b = 22.033(2)$ ,  $c = 15.523(1)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = 106.19(1)$ ,  $\beta = 112.29(1)$ ,  $\gamma = 89.66(1)$ ,  $V = 5488.62(10)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.093$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\lambda(Cu_K) = 1.54178$   $\text{\AA}$ ,  $\mu(Cu_K) = 26.87$   $\text{cm}^{-1}$ ; Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.46 \times 0.55$   $\text{mm}^3$ . Die Struktur wurde mit der Schweratommethode (Patterson- und Fourier-Synthese) gelöst und mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Für 6285 beobachtete, unabhängige Strukturamplituden [ $I > 2\sigma(I)$ , Absorptionskorrektur], die bei Raumtemperatur auf einem Siemens-AED-Diffraktometer im Bereich von  $6^\circ < 2\theta < 120^\circ$  aufgenommen wurden, beträgt der  $R$ -Wert 0.089. Fünf unabhängige Reste in weit vom Komplex entfernten Bereichen, die fünf „partiellen“ THF-Molekülen entsprechen, wurden durch sukzessive Differenz-Fourier-Synthese gefunden und unter Erprobung verschiedener Besetzungs faktoren isotrop verfeinert. Die beste Anpassung wurde mit Besetzungs faktoren gefunden, die einem Molverhältnis Dimer/THF von 1/5 entsprechen. Die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Benzolringe und THF-Moleküle wurden als starre Körper behandelt. Alle Berechnungen wurden mit SHELLX 76 durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Der elektrophile Methylenkomplex $[\text{Ir}_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_4(\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ und seine Reaktion mit $\text{H}^+$ zu einem Methyl-verbrückten Komplex \*\*

Von *Mark K. Reinking, Phillip E. Fanwick* und *Clifford P. Kubiak\**

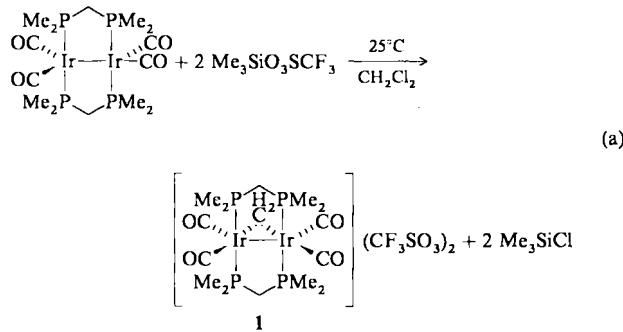
Wir berichten hier über die Synthese und die Chemie eines neuartigen elektrophilen  $\mu$ -Methylenkomplexes. Der erste

[\*] Prof. C. P. Kubiak [\*], M. K. Reinking, P. E. Fanwick  
Department of Chemistry, Purdue University  
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[\*\*] Research Fellow der Alfred P. Sloan Foundation 1987–1989

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der NSF (CHE-8707963) und der Johnson-Mathey Inc. (IrCl<sub>3</sub>-Spende) gefördert.

stabile  $\text{CH}_2$ -verbrückte Übergangsmetallkomplex wurde 1975 von Herrmann et al. hergestellt<sup>[1]</sup>. Seitdem wurde über zahlreiche  $\mu$ -Alkyldenkomplexe berichtet<sup>[2]</sup>. Herrmann-Carbenkomplexe gelten als den Schrock-Carbenkomplexen ähnlich, d. h. sie zeigen signifikante Reaktivität gegenüber Elektrophilen<sup>[2]</sup>. Dagegen ist der hier beschriebene Methyleniidiridiumkomplex **1** (dmpm = Bis(dimethylphosphino)methan) vollkommen unreaktiv gegenüber Elektrophilen, addiert aber an die  $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppe leicht Nucleophile, z. B.  $\text{H}^\ominus$  zum  $\mu$ -Methylkomplex **2**.



Zugabe von  $\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{SCF}_3$  (2 Äquivalente) zum Komplex  $[\text{Ir}_2(\text{CO})_4(\text{dmpm})_2]$ <sup>[3]</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergibt **1** in 70 % Ausbeute [Gl. (a)]. Ein Quintett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 5.05$  ( $J_{\text{PH}} = 8.5$  Hz) wird den  $\mu\text{-CH}_2$ -Protonen zugeordnet. Zwei Multipletts für die dmpm-Methylengruppen bei  $\delta = 3.25$  und 2.99 sowie zwei Methyl-Signale ( $\delta = 2.12, 2.10$ ) deuten auf eine *trans,trans*-dmpm-verbrückte Struktur hin<sup>[4]</sup>. Die Struktur von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1)<sup>[5a,c]</sup>. Die  $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppe verbrückt die bei-

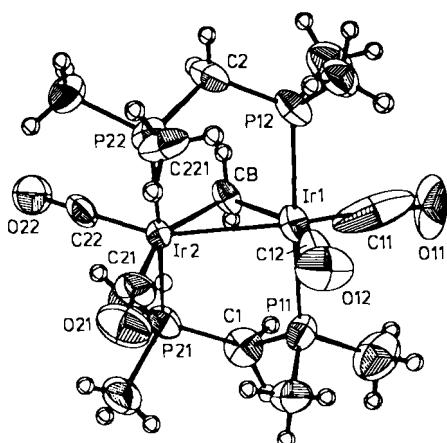


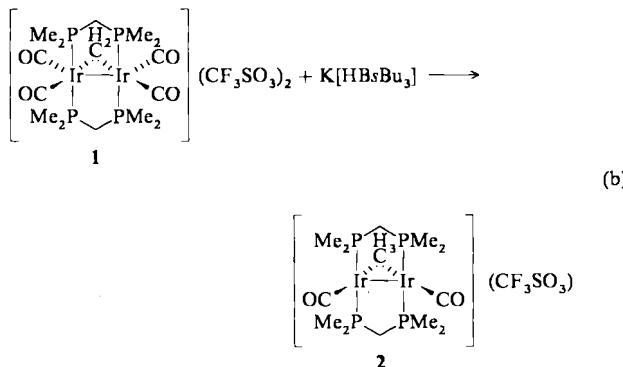
Abb. 1. ORTEP des Ions  $[\text{Ir}_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_4(\text{dmpm})_2]^{2+}$  in **1**. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ir1-Ir2 2.7534(9), Ir1-CB 2.11(1), Ir2-CB 2.10(1), Ir-P(Mittelwert) 2.360(5); Ir1-CB-Ir2 81.5(5), Ir1-Ir2-CB 49.4(4), Ir2-Ir1-CB 49.1(4), P11-Ir1-P12 174.2(2), P21-Ir2-P22 175.3(1), CB-Ir1-C11 106.9(8), CB-Ir1-C12 149.2(7), CB-Ir2-C21 151.5(7), CB-Ir2-C22 100.4(7).

den Iridiatome symmetrisch; die Strukturparameter (Ir1-CB 2.11(1), Ir2-CB 2.10(1)  $\text{\AA}$ , Ir1-CB-Ir2 81.5(5) $^\circ$ ) sind im wesentlichen identisch mit denen des einzigen anderen strukturell charakterisierten  $\text{Ir}_2(\mu\text{-CH}_2)$ -Komplexes<sup>[6]</sup>.

Für verbrückende Methylenliganden wird im allgemeinen eine signifikante negative Formalladung angenommen<sup>[2, 7]</sup>. In der Tat reagieren die meisten Herrmann-Carbenkomplexe bereitwillig mit Elektrophilen<sup>[1, 2]</sup>. Bemerkenswerterweise ist der Komplex **1** jedoch *völlig unreaktiv* gegenüber wäßriger

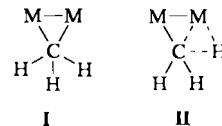
1 M  $\text{HO}_3\text{SCF}_3$ , und mit  $\text{Br}_2$  oder  $\text{I}_2$  entsteht kein Dihalogenmethan, aber er ist an der  $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppe nucleophil angreifbar.

Zugabe von Kalium-*tri-sec-butylborhydrid* (1 Äquivalent) zu einer Lösung von **1** in THF ergibt **2** [Gl. (b)].



Das IR-Spektrum von **2** weist zwei CO- ( $\tilde{\nu} = 1948(\text{s}), 1915(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$ ) und eine PC-Valenzschwingungsbande ( $945 \text{ cm}^{-1}$ ) auf<sup>[8]</sup>. Des Weiteren wurde **2** durch  $^1\text{H}$ -, 2D-NOESY- $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (siehe Abb. 2)<sup>[5b, c]</sup>. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Quintett bei  $\delta = 3.34$  ( $J_{\text{PH}} = 4.7$  Hz), ein Multiplett bei  $\delta = 2.84$  und ein Singulett bei  $\delta = 1.85$ . Das Quintett wird den  $\mu\text{-CH}_3$ -Protonen zugeordnet.

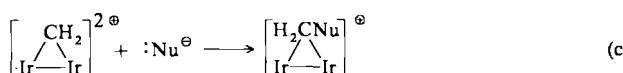
Shapley et al. benutzten Isotopeneffekte bei und die Temperaturabhängigkeit von  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen zur Unterscheidung von symmetrischen (**I**) und „agostischen“ Methylbrücken (**II**)<sup>[9]</sup>. Das  $\mu\text{-CD}_2\text{H}$ -Analogon von **2**,  $[\text{D}_2]2$ , wurde



aus dem  $\mu\text{-CD}_2\text{H}$ -Analogon von **1** und  $\text{K}[HBsBu}_3]$  hergestellt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{D}_2]2$  bei 25 °C weist jedoch gegenüber dem von **2** keine erkennbaren Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Brückenprotonen auf. Dies zeigt, daß die  $\mu\text{-CH}_3$ -Gruppe von **2** die Metallzentren in Lösung symmetrisch verbrückt und daß bei 25 °C keine signifikanten  $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{M}$ -Wechselwirkungen (vgl. <sup>[10]</sup>) bestehen.

**2** (Abb. 2) läßt sich als symmetrisch Methyl-überbrückter A-frame-Cluster beschreiben. Bemerkenswerte Charakteristika der Struktur von **2** sind die „Boot“-Konformation des  $\text{Ir}_2(\text{PCH}_2\text{P})_2$ -Rings und enge  $\mu\text{-CH}_3 \cdots \text{CH}_2(\text{PMe}_2)_2$ -kontakte ( $\text{C31} \cdots \text{C2} 3.24(4)$ ,  $\text{C31} \cdots \text{C1} 3.11(4) \text{ \AA}$ ). Wir untersuchten 2D-NOESY- $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch die Möglichkeit eines  $\mu\text{-CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_2(\text{PMe}_2)_2$ -H-Austausches und stellten fest, daß, falls ein Austausch erfolgt, seine Geschwindigkeitskonstante  $< 1 \text{ s}^{-1}$  sein muß. Die extreme thermische Empfindlichkeit von **2** in vielen Lösungsmitteln oberhalb von  $-78^\circ\text{C}$  hat bis jetzt unsere Versuche, seine chemischen Eigenschaften eingehender zu untersuchen, scheitern lassen.

Der Komplex **1** addiert nicht nur  $\text{H}^\ominus$ , sondern auch andere Nucleophile an die  $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppe [Gl. (c)]. Beispielsweise entsteht mit  $\text{NaOPh}$  das Ion  $[\text{Ir}_2(\text{CH}_2\text{OPh})(\text{CO})_4(\text{dmpm})_2]^{2+}$ <sup>[11]</sup>. Diese beispiellose Reaktivität von **1** gegen-



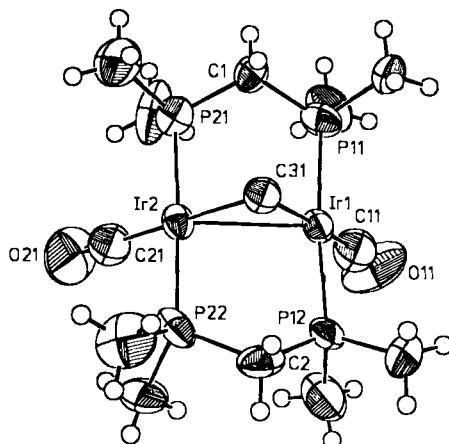


Abb. 2. ORTEP des Ions  $[\text{Ir}_2(\mu\text{-CH}_3)(\text{CO})_2(\text{dmpm})_2]^{2+}$  in 2. Ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ir1-Ir2 2.885(1), Ir1-C31 2.19(2), Ir2-C31 2.17(2), Ir-P(Mittelwert) 2.328(8), Ir-C(Mittelwert) 1.95(4); Ir1-C31-Ir2 82.8(8), Ir2-Ir1-C31 48.3(6), Ir1-Ir2-C31 48.8(6), P11-Ir1-P12 171.0(3), P21-Ir2-P22 171.7(3), C11-Ir1-C31 173(1), C21-Ir2-C31 178(1).

über Nucleophilen ist wahrscheinlich auf eine Kombination von Faktoren, die bislang nicht aufgetreten war, zurückzuführen: Der Dikation-Charakter des Komplexes begrenzt die zur Abgabe in das freie p-Orbital des Methylenfragments verfügbare Elektronendichte des Metalls<sup>[12]</sup>, und die Anwesenheit von vier Carbonylliganden reduziert wahrscheinlich die Elektronendichte an der  $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppe noch weiter. Die außergewöhnliche Chemie von elektrophilen  $\mu$ -Methylenkomplexen und ihren  $\mu$ -Alkylderivaten wird weiter untersucht.

### Experimentelles

1 wurde aus  $[\text{Ir}_2(\text{CO})_4(\text{dmpm})_2]$  (0.14 g, 0.18 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch 12 h Reaktion mit 2 Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{SCF}_3$  (0.073 mL) erhalten. Ausbeute: 0.14 g (70%). 1. als Begleitprodukt wurde nur  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  identifiziert.  $\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{SCF}_3$  allein reagiert nicht mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [13]. – Befriedigende C,H-Analyse.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 5.05$  (quint., 2 H), 3.25 (m, 2 H), 2.99 (m, 2 H), 2.12 (s, 12 H), 2.10 (s, 12 H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -45.8$  (s). IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2071$  (s, CO), 2033 (s, CO), 945 (s, PC). – Der 1 entsprechende  $\mu\text{-CD}_2$ -Komplex wurde in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  statt  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hergestellt.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.16$  (m, 4 H), 2.08 (s, 24 H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 45.8$  (s). IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2065$  (s), 2033 (s). – 1 wurde darüber hinaus durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (siehe [5a, c] und Text).

2 wurde durch Zugabe von 0.07 mL einer 1.0 M Lösung von Kalium-tri-sec-butylborhydrid in THF zu 1 (0.072 g, 0.066 mmol) in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  hergestellt. Die Lösung wurde sofort unter Vakuum gesetzt und nach 0.5 h langsam im Vakuum auf Raumtemperatur erwärmt. Reines 2 wurde vorsichtig entnommen und aus THF/Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute dieser Reaktion variierte von 0 bis 80 %. Zahlreiche andere Versuche, 2 herzustellen, wurden unternommen. Die Verwendung anderer  $\text{H}^\ominus$ -Quellen (Catechinboran, Natrium-trimethoxyborhydrid), andere Reaktions- und Umkristallisationslösungsmittel ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) und höhere Reaktionstemperaturen waren nicht erfolgreich. – Befriedigende C,H-Analyse.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.34$  (quint., 3 H), 2.84 (m, 4 H), 1.85 (s, 24 H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = -37.2$  (s). IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1948$  (s, CO), 1915 (sh, CO), 945 (s, PC). 2 wurde wie 1 auch durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert [5b, c].

Eingegangen am 21. April 1989 [Z 3303]

CAS-Registry-Nummern:

1, 122647-93-2; 1- $\text{CH}_3\text{CN}$ , 122647-99-8; 2, 122647-95-4; 3, 121920-65-8;  $[\text{Ir}_2(\text{CH}_2)(\text{CO})_4(\text{dmpm})_2](\text{BPh}_4)_2$ , 122647-96-5;  $[\text{Ir}_2(\text{CH}_2\text{OPh})(\text{CO})_4(\text{dmpm})_2](\text{BPh}_4)_2$ , 122647-98-7;  $\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{SCF}_3$ , 27607-77-8; NaOPh, 139-02-6.

- [1] W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 245.
- [2] a) W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159; b) J. E. Hahn, *Prog. Inorg. Chem.* 31 (1984) 205; c) A. L. Balch, C. T. Hunt, C.-L. Lee, M. M. Olmstead, J. P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3764; d) M. P. Brown, J. R. Fisher, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2808; e) H. H. Murray, J. P. Fackler, A. M. Mazany, *Organometallics* 3 (1984) 1310.
- [3] M. K. Reinking, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 6459.
- [4] M. L. Kullberg, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 26.
- [5] a) Kristallstrukturdaten für 1: orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 23.744(5)$ ,  $b = 11.812(3)$ ,  $c = 12.682(3)$   $\text{\AA}$ ,  $V = 3557(2)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.095 \text{ g cm}^{-3}$ . Kristalldimension:  $0.66 \times 0.30 \times 0.17 \text{ mm}$ . Die Struktur wurde durch MULTAN-Least-Squares-Fourier-Methoden gelöst und bis zu  $R$ - und  $R_w$ -Werten von 0.036 bzw. 0.047 verfeinert (397 Parameter, 3074 beobachtete Reflexe mit  $I > 3.0 \sigma(I)$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, empirische Absorptionskorrektur,  $\mu = 78.12 \text{ cm}^{-1}$ ); b) Kristallstrukturdaten für 2: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 14.726(3)$ ,  $b = 9.254(2)$ ,  $c = 20.145(5)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 91.25(2)^\circ$ ,  $V = 2745(2)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.122 \text{ g cm}^{-3}$ . Kristalldimension:  $0.56 \times 0.22 \times 0.17 \text{ mm}$ . Die Struktur wurde durch MULTAN-Least-Squares-Fourier-Methoden gelöst und bis zu  $R$ - und  $R_w$ -Werten von 0.050 bzw. 0.058 verfeinert (247 Parameter, 1718 beobachtete Reflexe mit  $I > 3.0 \sigma(I)$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, empirische Absorptionskorrektur,  $\mu = 99.95 \text{ cm}^{-1}$ ); c) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53963, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] M. El Amane, A. Maisonnat, F. Dahan, R. Pince, R. Poilblanc, *Organometallics* 4 (1985) 773.
- [7] D. C. Calabro, D. L. Lichtenberger, W. A. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6852; D. A. Clemente, B. Rees, G. Bandoli, M. Cingi Biagini, B. Reiter, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 887.
- [8] J. Wu, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1319 sowie unveröffentlicht.
- [9] R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7726.
- [10] G. M. Dawkins, M. Green, A. G. Orpen, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 41; G. F. Schmidt, E. L. Muettteries, M. A. Beno, J. M. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 1318.
- [11]  $[\text{Ir}_2(\text{CH}_2\text{OPh})(\text{CO})_4(\text{dmpm})_2](\text{BPh}_4)_2$  wurde aus 0.045 g  $[\text{Ir}_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_4(\text{dmpm})_2](\text{BPh}_4)_2$  und 0.0081 g NaOPh in 2 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  hergestellt und in fester Form durch langsame Diffusion von Toluol in die  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung erhalten. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.00$  (m, 25 H), 2.74 (m, 4 H), 1.80 (s, 12 H), 1.69 (s, 12 H), 0.52 (m, 2 H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -39.4$  (s). IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2009$  (m, CO), 1961 (sh, CO), 1943 (s, CO), 1914 (m, CO), 941 (s, PC).
- [12] M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* 25 (1986) 121.
- [13] G. A. Olah, A. Husain, B. G. Balaram Gupta, G. F. Salem, S. C. Narang, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5212.