

Synthese, Struktur und oxidative Additionen eines fluorhaltigen Analogons des Vaska-Komplexes, *trans*-[IrCl(CO){P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃}₂] – Reaktivitätsänderung in Fluorkohlenwasserstoffen und Auswirkungen auf die Katalyse**

Marie-Andrée Guillevic, Atta M. Arif, István T. Horváth* und J. A. Gladysz*

Trotz des Einsatzes von homogenen Übergangsmetallkatalysatoren in sehr vielen chemischen Umwandlungen im Labormaßstab und in der Produktion besteht ein dringender Bedarf an verbesserten Methoden zur Rückgewinnung der Katalysatoren sowie an höheren oder neuartigen Selektivitäten.^[1] Zu diesem Zweck haben wir ein vom Konzept her neues Verfahren, die „fluorige Zweiphasenkatalyse“ (fluorous biphasic catalysis), entwickelt.^[2] Hierbei handelt es sich, wie bereits beschrieben,^[2, 3] um die Modifizierung von Katalysatoren mit Fluoralkylgruppen wie (CH₂)_y(CF₂)_xCF₃, die zu einer hohen Löslichkeit in fluorierten Lösungsmitteln führen. Die elektronischen Eigenschaften des katalytisch aktiven Metallzentrums lassen sich durch Variation des (CH₂)_y-Spacers einstellen. Viele Kombinationen aus fluorhaltigen und organischen Lösungsmitteln bilden zwei Phasen, wodurch die Trennung von Katalysator und Produkt ohne Schwierigkeiten möglich wird.

Wir haben bereits fluoralkylsubstituierte Rhodiumkomplexe hergestellt, die eine Vielzahl von Umwandlungen katalysieren und viele wünschenswerte Eigenschaften aufweisen.^[2, 3] Neue fluorhaltige Reagentien werden derzeit entwickelt.^[4] Dennoch sind einige wichtige, grundlegende Fragen noch unbeantwortet: Wie soll man sich beispielsweise die Strukturen von Verbindungen mit mehreren Fluoralkylketten am besten vorstellen? Können sich Selektivitäten beim Übergang zu fluorhaltigen Lösungsmitteln signifikant ändern? Wie wird die Reaktivität von molekularem Sauerstoff, der in fluorierten Lösungsmitteln außergewöhnlich gut löslich ist, beeinflusst? Wir wandten unsere Aufmerksamkeit daher den Rhodiumkatalysatoren verwandten Iridiumverbindungen zu, wobei uns die große Menge an mechanistischen Befunden und strukturellen Daten über den Vaska-Komplex, *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] **1**, und sehr ähnliche Verbindungen^[5] genutzt werden konnten.

{[IrCl(cod)]₂} (cod = 1,5-Cyclooctadien) und das Fluoralkylphosphan P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃^[2] wurden in Hexan/CH₂Cl₂ unter CO (1 atm) miteinander umgesetzt (Schema 1).^[6] Bei der Aufarbeitung erhielten wir **2** als an der Luft stabiles, hellgelbes Pulver in 97% Ausbeute.^[7] Die gleiche Umsetzung mit dem analogen nichtfluorierten Phosphan P[(CH₂)₇CH₃]₃ lieferte **3**

trans-[IrCl(CO){P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃}₂] **2**

trans-[IrCl(CO){P[(CH₂)₇CH₃]₃}₂] **3**

als gelbes Öl in 84% Ausbeute. Der Komplex **2** war in CF₃C₆F₁₁, Aceton, Diethylether sowie THF leichtlöslich und in Hexan, CH₂Cl₂ sowie CHCl₃ unlöslich. Dagegen war **3** in

CF₃C₆F₁₁ unlöslich und in allen üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Überraschenderweise ließ sich **2** – anders als **3** und die vielen fluorhaltigen Phosphan-Komplexe, die wir bisher hergestellt haben, – zur Kristallisation bringen (gelbe Prismen, Ether/Pentan). Die differentialkalorimetrische Analyse (–100 bis 350°C) ergab, daß sich **2** oberhalb von 200°C zersetzt und nur einen Phasenübergang aufweist (Schmp. 75°C).

Abbildung 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **2**.^[7b] Die gemessenen Parameter weisen ähnliche Werte wie die anderer *trans*-[IrCl(CO)(PR₃)₂]-Komplexe auf, deren Strukturen bekannt sind.^[8] Daten für eine derartig Perfluoralkyl-reiche Verbindung waren hingegen bisher nicht verfügbar.^[9] Die Konformationen von Perfluoralkanen sind von besonderem Interesse, da z. B. n-C₄F₁₀ drei Minima mit C-C-C-C-Torsionswinkeln von ca. 166, 95 und 54° (*anti*, *ortho* bzw. *gauche*) aufweist.^[10] Die CF₂CF₂CF₂CF₂-Segmente in **2** weisen jedoch nur die stabileren *anti*-Konformationen mit Torsionswinkeln von 161.7(6)–176.9(1.3)° auf (Mittelwert 169.0(3.4)°). Die Kristallstruktur zeigt ferner auffallende Packungseigenschaften. Die vier, mit C 2, C 10, C 26 und C 34 beginnenden Ketten sind im wesentlichen parallel und coplanar zueinander, wodurch sie ein „Floß“ von etwa 21 × 6 Å² definieren. Die beiden übrigen, mit C 18 und C 42 beginnenden Ketten befinden sich auf der gleichen Seite des Floßes und weisen CH₂CF₂CF₂CF₂-Einheiten mit *gauche*-Konformation und CF₂CF₃-Endgruppen mit größeren thermischen Ellipsoiden (20% Fehlordnung) auf. Das Gitter besteht aus Molekülstapeln, in denen die Flöße paarweise Rücken an Rücken angeordnet sind (Abb. 2). Jede dritte Schicht besteht daher aus vier, aus der Ebene herausragenden Ketten und weist eine geringere Packungsdichte auf. In dieser Anordnung ist die Zahl der parallelen Perfluoralkylketten in jeder Richtung maximal – in Übereinstimmung mit dem Prinzip „Gleiches wird durch Gleiches gelöst“. Die Abstände zwischen den Ketten innerhalb sowie zwischen den Molekülen sind allerdings etwas größer als die Summe der van-der-Waals-Radien.

Wir untersuchten die Reaktionen von **2**, die die Schlüsselschritte der Katalyse bilden. Die oxidative Addition von CH₃I an den Vaska-Komplex, **1**, verläuft selbst in Benzol über einen S_N2-ähnlichen Mechanismus, wobei eine kationische Iridium-Zwischenverbindung beteiligt ist.^[5b, 11] Wir waren der Meinung, daß derartige Reaktionswege in unpolaren fluorierten Lösungsmitteln nicht begünstigt wären, und untersuchten daher zunächst die Reaktion von **2** mit dem Fluoralkyliodid CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂I (2 Äquiv.) in CF₃C₆F₁₁ (homogene Bedingungen) unter Sauerstoffausschluß. Nach 1 h erhielten wir bei der Aufarbeitung den erwarteten Alkylkomplex **4** (Schema 1) als analysenreines, gelbes Öl in 84% Ausbeute.^[7] Dessen ³¹P-NMR-Spektrum wies drei Signale (73:19:8) auf, die vermutlich geometrischen Isomeren zuzuordnen sind. Die analoge Reaktion mit CH₃I (4 Äquiv.) in CF₃C₆F₁₁ (homogene Bedingungen) lieferte den Methylkomplex **5** in 70% Ausbeute und mit einer Isomerenreinheit von >97% bei einer Reaktionszeit von allerdings 72 h.

Im Konkurrenzexperiment mit **2**, CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂I und CH₃I im Molverhältnis 1:3:3 entstand nur **4** (¹H-, ³¹P-NMR). Diese Geschwindigkeitsabfolge ist mit einem üblichen, S_N2-ähnlichen Mechanismus nicht zu vereinbaren.^[12] Wahrscheinlich reagiert ein Substrat oder reagieren beide in einer Radikalkettenreaktion, wie dies für **1** und sekundäre sowie tertiäre Alkylhalogenid hinreichend belegt ist.^[13] Damit im Einklang ist, daß sich **4** im Dunkeln viel langsamer und nach kurzer Belichtung viel schneller bildete. In Gegenwart des Radikalfängers Durochinon wurden mit **2**, CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂I und CH₃I (Molverhältnis 3:2:6:6; heterogene Bedingungen) nach 72 h nur **2** und

[*] Prof. Dr. J. A. Gladysz, Dr. M.-A. Guillevic, Dr. A. M. Arif

Department of Chemistry, University of Utah

Salt Lake City, UT 84112 (USA)

Telefax: Int. + 801/585-7807

E-mail: gladysz@rhenium.chem.utah.edu

Dr. I. T. Horváth

Corporate Research Laboratories, Exxon Research and Engineering Co.

Annandale, NJ 08801 (USA)

Telefax: Int. + 908/730-3198

E-mail: ithorva@erenj.com

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy gefördert.

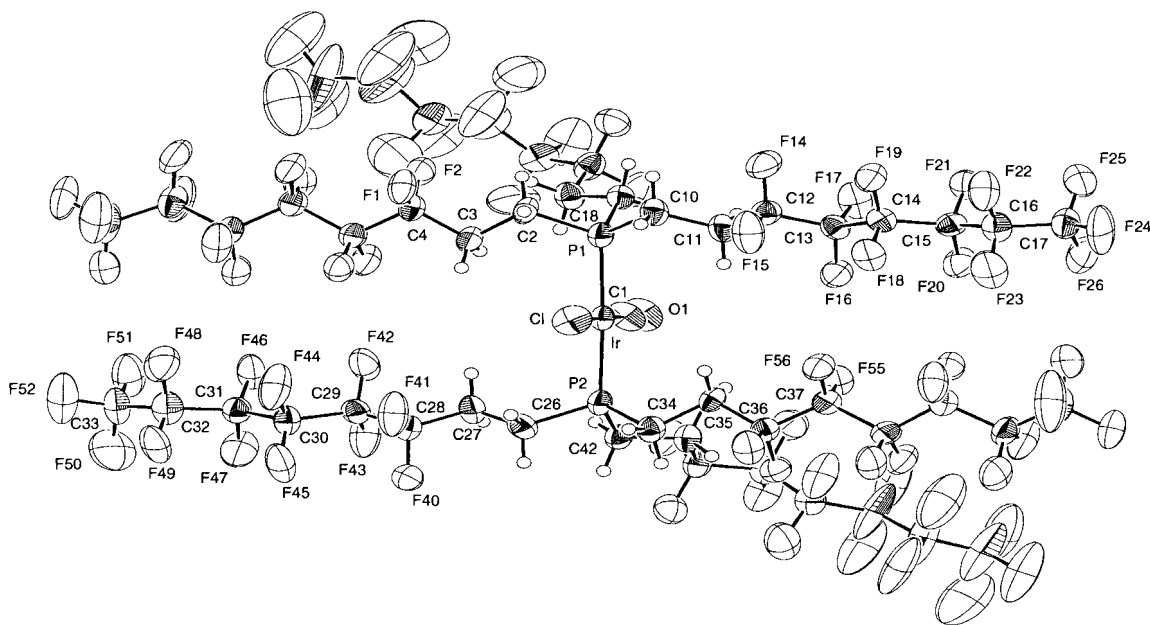


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Der Deutlichkeit wegen sind die Fluoratome als schattenfreie Ellipsoide wiedergegeben und die Atome nur bei zwei der $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ -Ketten vollständig nummeriert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir-P1 2.307(2), Ir-P2 2.311(2), Ir-Cl 2.361(2), Ir-C1 1.783(7); P1-Ir-P2 172.18(6), P1-Ir-Cl 85.72(7), Cl-Ir-P2 86.46(7), P1-Ir-C1 94.4(3), Cl-Ir-C1 179.3(3), P2-Ir-C1 93.4(3).

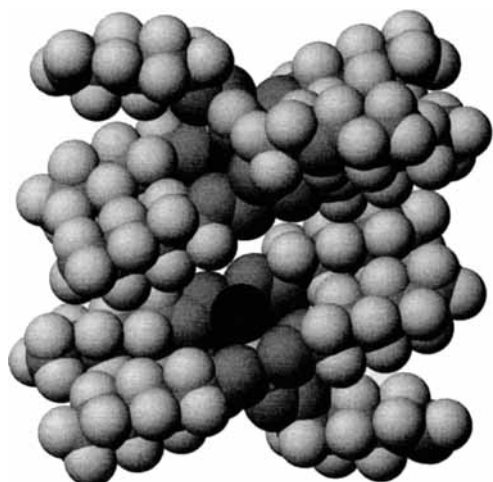
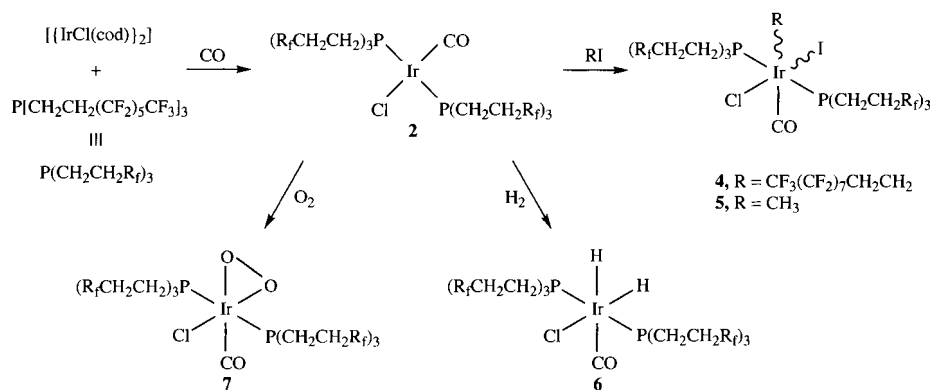


Abb. 2. Packung von zwei Molekülen **2**, wobei die Nichtwasserstoffatome mit van-der-Waals-Radien angegeben sind (Fluoratome sind hell, Chloratome dunkel dargestellt). Das Kristallgitter besteht aus Stapeln dieser Wiederholungseinheit.

eine bisher nicht beobachtete Verbindung in geringer Menge nachgewiesen (95:5, ^{31}P -NMR). Die Geschwindigkeit der Reaktion von **1** und CH_3I in CH_2Cl_2 wird durch die Radikalfänger Durochinon und Galvinoxyl nicht beeinflusst.^[13] Der Weg über eine polare Addition scheint daher in fluorierten Lösungsmitteln völlig ausgeschlossen zu sein.

Wir wandten daraufhin unsere Aufmerksamkeit nichtpolaren Substraten zu, die konzentriert an **1** addiert werden. Zunächst wurde eine Lösung von **2** in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ mit H_2 (1 atm) umgesetzt.^[14] Nach 2.5 h erhielten wir bei der Aufarbeitung den Dihydrido-Komplex **6** (Schema 1) als spektroskopisch homogenes, gelbes Öl in 82% Ausbeute. Wie für das gezeigte Isomer erwartet, wurden zwei ^1H -NMR-Signale für die Hydridliganden und ein ^{31}P -NMR-Signal beobachtet. Dann wurde eine ähnliche Reaktion mit O_2 (1 atm) durchgeführt.^[15] Im Hinblick auf die hohen Löslichkeiten von molekularem Sauerstoff in fluorierten Lösungsmitteln war eine schnelle Addition zu erwarten. Der Sauerstoffkomplex **7** (Schema 1) bildete sich jedoch nur langsam im Verlauf von 72 h. Die Aufarbeitung lieferte ein gelbes Öl in 67% Ausbeute.

Zur Interpretation dieses Ergebnisses wurden die Reaktionen von **2** (jeweils 0.006 M) mit 2 atm O_2 zum einen in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ und zum anderen in THF ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die erste Reaktion war nach 25 h zu 20% abgelaufen, die zweite dagegen bereits nach 3 h zu 24% und nach 18.5 h zu 92%. Das fluoridierte Lösungsmittel verzögert also tatsächlich die Oxygenierung, was zu der Annahme führt, daß die Reaktanten in diesem Lösungsmittel (im Vergleich zu THF) stärker stabilisiert werden als der Übergangszustand. Die gleichen Experimente mit **1–3** in THF ergaben die Reaktivitätsreihenfolge **3** > **1** > **2** (1.5 h: 80, 41 bzw. 6% Umsatz; 3.0 h: 95, 68 bzw. 24% Umsatz). Diese Reihe spiegelt die unterschiedlichen Elektronendichten am Iridiumzentrum wider, wie sie auch anhand der IR-



Schema 1. Synthese und Reaktionen von **2**, eines fluorhaltigen Analogons des Vaska-Komplexes.

spektroskopisch bestimmten ν_{CO} -Werte bei 1942, 1952 bzw. 1975 cm^{-1} (Nujol) deutlich werden. Diese Werte zeigen auch, daß die $(\text{CH}_2)_2$ -Spacer in **2** das Iridiumatom nicht vollständig vor den elektronegativen Fluoratomen abschirmen.^[16]

Die Geschwindigkeiten der oxidativen Addition sowohl von polaren als auch von unpolaren Substraten können also durch fluorierte Lösungsmittel stark beeinflusst werden. Dies bietet eine Grundlage für das Design von Katalysatoren mit grundsätzlich neuen Selektivitäten. Beispielsweise sollten fluorierte Lösungsmittel die Addition von CH_3I , die bei der rhodiumkatalysierten, durch Iod geförderten Umsetzung von Methanol und Kohlenmonoxid zu Essigsäure den Schlüsselschritt bildet, ungünstig beeinflussen.^[17] Auf das Fehlen jeglicher intra- oder intermolekularer Reaktionen zur Aktivierung von C-F-Bindungen mit **2** sei ebenfalls hingewiesen.^[18]

Experimentelles

2: $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ (0.069 g, 0.10 mmol) wurde in einem Schlenk-Kolben unter Rühren mit Hexan/ CH_2Cl_2 (50/50, 10 mL) und $[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_3)_2)_3\text{CF}_3]_3$ (0.440 g, 0.412 mmol) versetzt. Nach 10 min wurde CO (1 atm) zugegeben und das Gemisch 15 min gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Danach wurde Diethylether (10 mL) zugegeben und die Probe filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückgebliebene, hellgelbe Pulver im Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei **2** erhalten wurde (0.479 g, 0.199 mmol, 97%)^[7a]. Schmp. 75 °C; C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{24}\text{ClF}_8\text{IrO}_2$: C 24.52, H 1.01; gef.: C 24.46, H 1.07; IR ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$): ν_{CO} [cm^{-1}] = 1975 s; ^1H -NMR (Aceton): δ = 2.80 (m, 6 CH_2), 2.71 (m, 6 CH_2); ^{31}P [^1H]-NMR (Aceton): δ = 22.52 (s).

4: In einem Schlenk-Kolben wurde **2** (0.100 g, 0.0416 mmol) unter Rühren mit $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ (3 mL) und $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (0.047 g, 0.082 mmol) versetzt. Nach 1 h wurden die flüchtigen Stoffe im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 (5 mL) gewaschen, in Diethylether/Pentan (50/50, 10 mL) gelöst und an Kieselgel chromatographisch gereinigt, wobei **4** nach Entfernen des Lösungsmittels als gelbes Öl erhalten wurde (0.100 g, 0.033 mmol, 84%)^[7a]. C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{28}\text{ClF}_8\text{IrO}_2$: C 23.83, H 0.95; gef.: C 23.95, H 1.01; IR ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2035 s; ^1H -NMR ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$): δ = 3.0–2.4 (m, 6 PCH_2CH_2), 2.3–2.0 (m, IrCH_2CH_2); ^{31}P [^1H]-NMR ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$): δ = –30.50 (s, 73%), –21.35 (s, 8%), –20.23 (s, 19%).

7: In einem Schlenk-Kolben wurde **2** (0.058 g, 0.024 mmol) unter Rühren mit $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ (4 mL) und O_2 (1 atm) versetzt. Nach 3 d wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, Diethylether (10 mL) wurde zugegeben und die Probe filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, wobei **7** als gelbes Öl erhalten wurde (0.039 g, 0.016 mmol, 67%)^[7a]. C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{24}\text{ClF}_8\text{IrO}_3\text{P}_2$: C 24.20, H 0.99; gef.: C 24.70, H 1.20; IR ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2021 s, ν_{OO} [cm^{-1}] = 864 m; ^1H -NMR (Aceton): δ = 2.82–2.66 (m, 6 PCH_2CH_2); ^{31}P [^1H]-NMR (Aceton): δ = 1.59 (s).

Eingegangen am 13. Januar 1997 [Z9989]

Stichworte: Iridium • Ligandeneffekte • O-O-Aktivierung • Radikalreaktionen • Zweiphasenkatalyse

zient 2.082 mm^{-1} , min./max. Transmission 83.6/99.9%, 1262 Parameter, GOF = 1.050, R_1 (2σ) = 0.046, wR_2 = 0.1195, R_{int} = 0.0324; R-Indices (alle Daten): R_1 = 0.0637, wR_2 = 0.1442. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100131“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).

- [8] Beispielsweise weist *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]_2$ bei Raumtemperatur die Bindungslängen Ir–P 2.347(2), Ir–Cl 2.421(5) und Ir–C 1.80(2) Å sowie L–Ir–L-Bindungswinkel von (90 ± 1) und $(180 \pm 1)^\circ$ auf: L. Dahlenburg, A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 371.
- [9] Die Cambridge Structural Database enthält viele Verbindungen mit $(\text{CF}_2)_4$ -, aber nur zwei mit $(\text{CF}_2)_6$ -Segmenten: a) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6$ -*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ -*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$: P. Kromm, J.-P. Bideau, M. Cotrait, C. Destrade, H. Nguyen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 112; b) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Co}(\text{CO})\{(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3\}]$: C. R. Jablonski, Z. Zhou, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 2544.
- [10] B. Albinsson, J. Michl, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3418.
- [11] Übersichtsartikel über unterschiedliche Mechanismen zur oxidativen Addition von Alkylhalogeniden: a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, S. 306–322; b) S. Henderson, R. A. Henderson, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1987**, 23, 1.
- [12] a) PPh_3 wird durch CH_3I viel schneller als durch $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ alkylisiert: P. Bernatis (University of Utah), unveröffentlichte Ergebnisse. b) Ein Gutachter stellte die Frage nach den relativen Geschwindigkeiten von Radikalreaktionen in Fluorkohlenwasserstoffen und in organischen Lösungsmitteln. Diesbezüglich ist relevant, daß **2** und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHICH}_3$ in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ schneller als in THF reagieren.
- [13] J. A. Labinger, J. A. Osborn, N. J. Coville, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3236.
- [14] Zur Addition von H_2 an **1** siehe P. P. Deutsch, R. Eisenberg, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1147.
- [15] Zu Additionen von $^3\text{O}_2$ und $^1\text{O}_2$ an **1** siehe M. Selke, W. L. Karney, S. I. Khan, C. S. Foote, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5715.
- [16] Daher ist *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ (ν_{CO} = 1994 cm^{-1}) inert gegenüber O_2 : L. Vaska, L. S. Chen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1080.
- [17] P. M. Maitlis, A. Haynes, G. J. Sunley, M. J. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2187.
- [18] a) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 373; b) M. J. Atherton, J. Fawcett, J. H. Holloway, E. G. Hope, A. Karaçar, D. R. Russell, G. C. Saunders, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3215.

Induzierung und signifikante Stabilisierung einer flüssigkristallinen Phase durch Komplexierung eines Polymer-Rückgrats, das sich von 2,6-Bis(amino)pyridin ableitet, mit einer Phenylbenzoesäure**

Takashi Kato,* Yasuo Kubota, Toshiyuki Uryu und Seiji Ujiie

Das Nutzen spezifischer Wechselwirkungen für das Design und die Herstellung von molekularen Materialien wie Flüssigkristallen interessiert vor allem wegen des Potentials dieser Substanzen als dynamisch funktionelle molekulare Systeme.^[1] Bei

[*] Dr. T. Kato
Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering
The University of Tokyo
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/3818-4868
E-mail: kato@chiral.t.u-tokyo.ac.jp
Y. Kubota, Prof. T. Uryu
Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106 (Japan)
Dr. S. Ujiie
Department of Material Science, Shimane University
Matsue, Shimane 690 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert (Grant-in-Aid for Scientific Research in Priority Areas No. 277/08246101 für TK).

- [1] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] a) I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, 266, 72; b) US-A 5,463,082, **1995**.
- [3] J. J. Juliette, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1610.
- [4] a) R. P. Hughes, H. A. Trujillo, *Organometallics* **1996**, 15, 286; b) S. G. Di-Magno, P. H. Dussault, J. A. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5312; c) A. Studer, S. Hadida, R. Ferritto, S.-Y. Kim, P. Jeger, P. Wipf, D. P. Curran, *Science* **1997**, 275, 823, zit. Lit.
- [5] a) L. Vaska, *Science* **1963**, 140, 809; b) P. B. Chock, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3511.
- [6] Zur früheren Anwendung verwandter Reaktionen: M. J. Burk, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 931.
- [7] a) Alle Komplexe wurden IR- sowie ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Mit Ausnahme von **2** lagen alle Verbindungen als Öle vor und gaben nicht immer korrekte Mikroanalysen. Die ^{13}C -NMR-Spektren waren wegen ausgedehnter ^{19}F -Kopplungen kompliziert. b) Kristallographische Daten von **2** ($\text{C}_{49}\text{H}_{24}\text{ClF}_8\text{IrO}_2$, M_r = 2400.27): triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, T = –80 °C, a = 11.277(6), b = 15.094(5), c = 22.595(4) Å, α = 84.83(2), β = 85.85(2), γ = 80.15(3)°, V = 3768(2) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.116 g cm^{-3} , $\rho_{\text{gef.}}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CH}_2\text{I}$, 22 °C) = 2.085 g cm^{-3} , Kristallabmessungen 0.34 × 0.28 × 0.22 mm, MoK_α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), Scanmodus $\theta/2\theta$, 12450 gemessene Reflexe, $0 \leq h \leq 12$, $-17 \leq k \leq 17$, $-25 \leq l \leq 25$, $2.00^\circ \leq \theta \leq 24.03^\circ$, 11783 unabhängige Daten, 9781 beobachtete Daten ($> 2\sigma(I)$), Absorptionskoeffi-