

- B. J. Backes, J. A. Ellman, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1*, 86–93; c) F. Stieber, U. Grether, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1142–1145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1073–1077.
- [3] *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis* (Hrsg.: K. Drauz, H. Waldmann), VCH, Weinheim, **1995**.
- [4] Enzymlabile Ankergruppen für Synthesen an festen Trägern: a) B. Sauerbrei, V. Jungmann, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1187–1190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1143–1146, zit. Lit.; b) G. Böhm, J. Dowden, D. C. Rice, I. Burgess, J.-F. Pilard, B. Guilbert, A. Haxton, R. C. Hunter, N. J. Turner, S. L. Flitsch, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3819–3822. Safety-Catch-Anker für die kombinatorische Chemie: siehe z. B. c) N. J. Osborn, J. A. Robinson, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 2873–2884; d) X.-Y. Xiao, M. P. Nova, A. W. Czarnik, *J. Comb. Chem.* **1999**, *1*, 379–382.
- [5] a) I. D. Entwistle, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4103–4106; b) F. Cubain, *Rev. Roum. Chim.* **1973**, *18*, 449–461; c) G. Just, G. Rosebery, *Synth. Commun.* **1973**, *3*, 447–451; d) B. F. Cain, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2029–2031; e) T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1999**, zit. Lit.
- [6] Zur Verwendung der Phenylacetyl-Gruppe beim Entschützen von Peptiden, Kohlenhydraten und Nucleosiden siehe: a) H. Waldmann, *Liebigs. Ann. Chem.* **1988**, 1175–1180, zit. Lit.; b) H. Waldmann, A. Heuser, A. Reidel, *Synlett* **1994**, 65–67; c) M. A. Dineva, B. Galunsky, V. Kasche, D. D. Petkov, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 2781–2784; d) H. Waldmann, A. Reidel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 642–644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 647–649.
- [7] a) D. Ben-Ishai, J. Sataty, N. Peled, R. Goldshare, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 439–450; b) H. E. Zaugg, *Synthesis* **1984**, 85–110.
- [8] a) E. Bayer, M. Mutter, *Nature* **1972**, *237*, 512–513; b) D. J. Gravert, K. D. Janda, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 489–509.
- [9] Das Polymer wurde in 1-proz. wässriger Ninhydrin-Lösung zum Sieden erhitzt, wobei keine Färbung der Lösung beobachtet wurde.
- [10] a) M. Hiroshige, J. R. Hauske, P. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4567–4570; b) T. Jeffery, J.-C. Galland, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4103–4106.
- [11] S. R. Piettre, S. Baltzer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1197–1200.
- [12] S. Berteina, S. Wendeborn, W. K.-D. Brill, A. De Mesmaeker, *Synlett* **1998**, 676–678.
- [13] K. A. Bearer, A. C. Siegmund, K. L. Spear, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1145–1148.

## Der erste strukturell charakterisierte Metallkomplex mit dem Molekülbaustein $M=C=C=C=CR_2$ \*\*

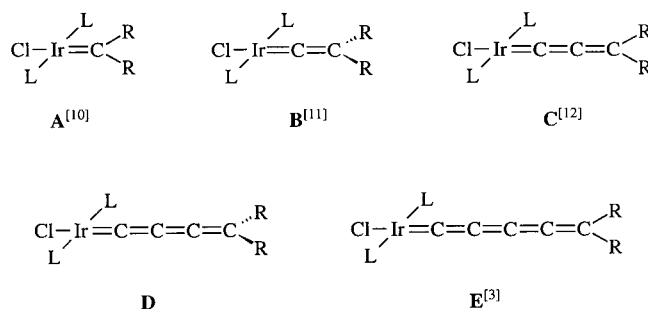
Kerstin Ilg und Helmut Werner\*

Professor Henri Brunner zum 65. Geburtstag gewidmet

Metallacumulene der allgemeinen Zusammensetzung  $[L_xM=C(=C)_nRR']$  beanspruchen als enge Verwandte der Metallcarbene nach wie vor eine große Aufmerksamkeit. Während die Systeme mit  $n=1$  und 2 bereits sehr gut untersucht worden sind,<sup>[1]</sup> ist über die Verbindungen mit  $n=3$  und 4 nur wenig bekannt. Dixneuf und Mitarbeiter haben

erstmalig 1994 einen kationischen Komplex mit der Baueinheit  $Ru=C=C=C=C=Ph_2$  hergestellt<sup>[2]</sup> und wir haben etwas später eine Neutralverbindung mit dem Molekülbaustein  $Ir=C=C=C=C=Ph_2$  beschrieben.<sup>[3]</sup> Inzwischen ist das Gebiet der Metallahexapentaene  $[L_xM=C(=C)_4RR']$  vor allem durch die Arbeiten von Fischer et al. weiter ausgebaut worden.<sup>[4]</sup>

Um die Herstellung von *Metallpentatetraenen*, d. h. Verbindungen mit  $n=3$  in der oben angegebenen Formel, haben sich als erste Lompfrey und Selegue<sup>[5]</sup> und kurz danach Bruce und Mitarbeiter<sup>[6]</sup> bemüht. Letzteren gelang es, ausgehend von  $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(PPh_3)_2(thf)]PF_6$  und Buta-1,3-dien einen kationischen Komplex mit dem Fragment  $Ru=C=C=C=CH_2$  in situ zu bilden und seine Existenz durch Abfangreaktionen mit Nucleophilen wie  $NHPh_2$ ,  $PPh_3$ ,  $H_2O$  und Iminen zu stützen. Dixneuf<sup>[7]</sup> und Winter<sup>[8]</sup> berichteten kürzlich ebenfalls über die In-situ-Bildung von kationischen Zwischenstufen mit der Baueinheit  $Ru=C=C=C=CHR$  und zeigten, dass diese in Acylvinyliden-, Acylalkinyl-, Buteninyl- und Allenylidenkomplexe umgewandelt werden können. Die Isolierung einer kationischen Zweikernverbindung mit dem zentralen Molekülbaustein  $[M]=C=C=C=CH[M']$  ( $[M]=(\eta^5-C_5Me_5)Fe('P_2')$ ,  $'P_2'=1,2$ -Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe), 1,2-Bis(diisopropylphosphanyl)ethan (dippe);  $[M']=(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2$ ) gelang 1999 Lapinte und Mitarbeiter ausgehend vom Butadiindiyalkomplex  $[M]C\equiv C\equiv C[M']$ .<sup>[9]</sup> Wir haben jetzt erstmalig eine stabile Neutralverbindung des Typs  $[L_xM=C=C=C=CR_2]$  mit  $M=Ir$  nicht nur isoliert, sondern auch strukturell charakterisiert und damit die Lücke im System der Metallacumulene **B–E** geschlossen ( $L=PiPr_3$ ).

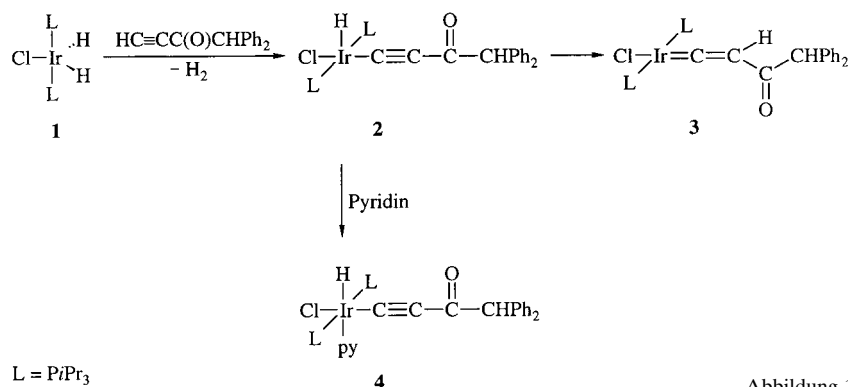


$L = PiPr_3$

Der Syntheseweg der Iridiumverbindung des Typs **D** lehnt sich an unsere Arbeiten über die entsprechenden Allenylidenkomplexe *trans*- $[IrCl(=C=C=CRR')(PiPr_3)_2]$  an.<sup>[11d, 12]</sup> Da der  $C_3$ -Ligand in den Verbindungen des Typs **C** aus Propargylalkoholen  $HC\equiv CRR'OH$  gebildet wird, galt es in Bezug auf die Herstellung einer Verbindung mit homologer  $C_4$ -Einheit eine Vorstufe mit einem zusätzlichen Kohlenstoffatom in der Kette zu finden. Dazu bot sich das Alkynylketon  $HC\equiv CC(O)CHPh_2$ <sup>[13]</sup> an. Setzt man dieses mit dem Dihydrid **1** um, so entsteht der Alkynyl(hydrido)-Komplex **2**, der in Lösung jedoch nicht sehr stabil ist und zur entsprechenden Vinylidenverbindung **3** isomerisiert. Der eindeutige Nachweis der Zwischenstufe **2** gelingt durch sofortiges Abfangen mit Pyridin, wobei sich der oktaedrische Komplex **4** bildet. Die  $^1H$ -NMR-Spektren von **2** und **4** zeigen im Unterschied zu dem

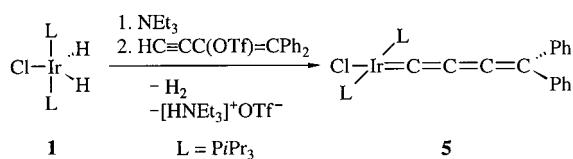
[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. K. Ilg  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49)931-888-4605  
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium für K.I.) und von der BASF AG gefördert.



von **3** jeweils ein Triplett im Hochfeldbereich ( $\delta = -40.96$  (**2**),  $-21.68$  (**4**)), dessen Lage für Hydrido-iridiumkomplexe mit fünffach bzw. sechsfach koordiniertem Iridiumzentrum charakteristisch ist.<sup>[14]</sup>

Ausgehend von **2** oder **3** lässt sich eine Wasserabspaltung weder basen- noch säurekatalysiert induzieren. Es musste daher am  $\gamma$ -C-Atom des Substrats eine bessere Abgangsgruppe eingeführt und gleichzeitig das Keto-Enol-Gleichgewicht auf die Seite des Enols verschoben werden. Versuche, das komplexgebundene Keton direkt durch Umsetzung mit  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin in den entsprechenden Enolester zu überführen, führten lediglich zur Zersetzung der Ausgangsverbindung **2**. Erfolg brachte dagegen die Verwendung des funktionalisierten 1-Alkins  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OTf})=\text{CPh}_2$ <sup>[15]</sup> ( $\text{Tf} = \text{F}_3\text{CSO}_2$ ), das in Hexan bereits bei  $-100^\circ\text{C}$  in Gegenwart eines Äquivalents Triethylamin mit **1** reagiert. Die Reaktion ist sowohl von einer Gasentwicklung als auch einer Farbänderung von Gelb nach Olivfarben begleitet. Nach Abtrennung des gebildeten Ammoniumsalzes und Umkristallisation des Rohprodukts aus Aceton isoliert man den Butatrienylidenkomplex **5** als olivgrünen, wenig luftempfindlichen Feststoff in 77% Ausbeute. Bezüglich der Farbe ist anzumerken, dass eine Lösung von **5** in Benzol eher rot erscheint.



Hinweise für das Vorliegen einer  $\text{C}_4$ -Cumulenkette in **5** liefert zum einen das IR-Spektrum, das eine Bande bei  $1993\text{ cm}^{-1}$  zeigt, und zum anderen das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, in dem das Aufspaltungsmuster der Phenylprotonensignale für ein zur Ir- $\text{C}_4$ -Achse rotationssymmetrisches System spricht. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5** zeigt vier zu einem Triplett aufgespaltene Signale für die Kohlenstoffatome der Cumuleneinheit, wobei die Zuordnung durch die Größe der  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante erleichtert wird. Die endgültige Bestätigung für den Strukturvorschlag von **5** liefert die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 1).<sup>[16]</sup> Die ungesättigte Kohlenstoffkette ist nahezu linear und weicht nur an C1 geringfügig vom idealen  $180^\circ$ -Winkel ab. Die Bindungslänge Ir-C1 beträgt

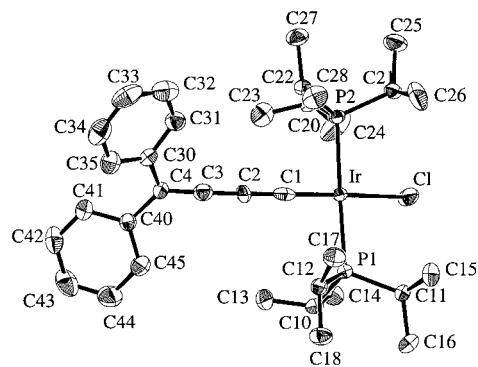
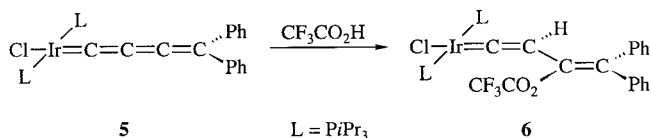


Abbildung 1. Struktur von **5** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ir-C1 1.816(6), C1-C2 1.283(8), C2-C3 1.275(8), C3-C4 1.339(8), Ir-P1 2.350(1), Ir-P2 2.356(1); P1-Ir-P2 177.82(5), Cl-Ir-C1 172.9(2), P1-Ir-C1 90.0(2), P2-Ir-C1 90.7(2) Ir-C1-C2 175.1(5), C1-C2-C3 178.1(6), C2-C3-C4 178.7(7).

1.816(1) Å und ist damit etwas kürzer als die in *trans*- $[\text{Ir}(\text{F}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$  (1.853(19) Å)<sup>[12]</sup> und *trans*- $[\text{Ir}(\text{Cl}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$  (1.834(5) Å).<sup>[3]</sup> Die beiden internen Doppelbindungen unterscheiden sich mit 1.283(8) und 1.275(8) Å nur wenig, während die Bindung C3-C4 etwas länger ist (1.339(8) Å).

Um einen ersten Hinweis auf die reaktiven Zentren des neutralen Butatrienylidenkomplexes zu erhalten, haben wir **5** mit Trifluoressigsäure umgesetzt, wobei der Vinylvinylidenkomplex **6** entsteht. Es findet also eine regioselektive Addition von HX an der Bindung  $\text{C}_\beta=\text{C}_\gamma$  und nicht ein Angriff des Protons an dem nucleophilen Metallzentrum statt. Die



Reaktivität der Neutralverbindung **6** unterscheidet sich damit von derjenigen der oben erwähnten Kationen mit der Baueinheit  $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ , deren Umsetzungen mit protischen Nucleophilen zu einer Addition an der Bindung  $\text{C}_\gamma=\text{C}_\delta$  unter Bildung methylsubstituierter Allenylidenkomplexe führen.<sup>[6a,c]</sup>

### Experimentelles

**2:** Eine Lösung von 113 mg (0.22 mmol) **1**<sup>[14a]</sup> in 15 mL Hexan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 48 mg (0.22 mmol)  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{CHPh}_2$  versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt und die dabei beginnende Kristallisation bei  $-78^\circ\text{C}$  vervollständigt. Der rote Feststoff wird von der Mutterlauge abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 150 mg (90%), Schmp.  $96^\circ\text{C}$  (Zersetzung). IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\tilde{\nu} = 2310$  (IrH), 2062 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1683  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):<sup>[17]</sup>  $\delta = 7.42$  (m, *ortho*-H von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.08 (m, *meta*- und *para*-H von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.34 (s,  $\text{CHPh}_2$ ), 2.89 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.15 (dvt,  $N = 14.2$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.07 (dvt,  $N = 14.5$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ),  $-40.96$  (t,  $^2J(\text{P,H}) = 11.6$  Hz, IrH);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 39.2$  (s).

**3:** Eine Lösung von 62 mg (0.08 mmol) **2** in 10 mL Benzol wird bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der ölige Rückstand in 2 mL Pentan suspendiert und die Suspension auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach 12 h wird der rotviolette Feststoff von der Mutterlauge abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 57 mg

(92 %), Schmp. 142 °C (Zersetzung). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1654 (C=O), 1544 cm<sup>-1</sup> (C=C); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.30 (m, *ortho*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.06 (m, *meta*- und *para*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.84 (s, CHPh<sub>2</sub>), 2.78 (m, PCHCH<sub>3</sub>), 1.28 (dvt, *N* = 14.5, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), -1.45 (t, <sup>4</sup>J(P,H) = 2.9 Hz, =CH); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 255.2 (t, <sup>2</sup>J(P,C) = 11.6 Hz, Ir=C=C), 181.3 (s, CO), 140.9 (s, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.6, 128.4, 126.9 (jeweils s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 112.4 (t, <sup>3</sup>J(P,C) = 3.5 Hz, Ir=C=C), 64.3 (s, CHPh<sub>2</sub>), 23.5 (vt, *N* = 26.8 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 20.1 (s, PCHCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 37.1 (s).

**4:** Eine Lösung von 66 mg (0.09 mmol) **2** in 10 mL Diethylether wird mit 7  $\mu$ L (0.09 mmol) Pyridin versetzt und das Lösungsmittel nach 5 min Rühren entfernt. Es verbleibt ein beigefarbener Rückstand, der in 2 mL siedendem Hexan gelöst wird. Die Lösung wird auf -78 °C abgekühlt, wobei ein hellbeiger Feststoff ausfällt, der von der Mutterlauge abgetrennt und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 67 mg (93 %), Schmp. 127 °C (Zersetzung). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 2252 (IrH), 2054 (C=C), 1620 cm<sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 10.24, 9.90 (jeweils s(br.), *ortho*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N), 7.49 (m, *ortho*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.05 (m, *meta*- und *para*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.82 (m, *para*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N), 6.56 (m, *meta*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N), 5.43 (s, CHPh<sub>2</sub>), 2.84 (m, PCHCH<sub>3</sub>), 1.06 (dvt, *N* = 14.0, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.01 (dvt, *N* = 14.0, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), -21.68 (t, <sup>2</sup>J(P,H) = 16.0 Hz, IrH); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 182.3 (s, CO), 140.8 (s, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 154.9, 152.3, 136.7, 129.7, 129.4, 128.5, 128.3, 126.7 (jeweils s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N), 110.8 (t, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.1 Hz, Ir=C=C), 67.1 (s, CHPh<sub>2</sub>), 23.8 (vt, *N* = 26.4 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 19.2, 19.1 (jeweils s, PCHCH<sub>3</sub>), Signal für Ir=C=C nicht beobachtet; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 10.4 (s).

**5:** Eine Lösung von 110 mg (0.22 mmol) **1** in 15 mL Hexan wird bei -100 °C mit 24  $\mu$ L (0.22 mmol) NEt<sub>3</sub> und danach mit einer Lösung von 77 mg (0.22 mmol) HC≡CC(OTf)=CPh<sub>2</sub> in 20 mL Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der ockerfarbene Rückstand mit 30 mL Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum vom Solvens befreit. Die Umkristallisation aus Aceton bei -78 °C liefert einen olivfarbenen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 123 mg (77 %); Schmp. 62 °C (Zersetzung). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1993 cm<sup>-1</sup> (C=C=C=C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.50 (m, *ortho*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.21 (m, *meta*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.82 (m, *para*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.89 (m, PCHCH<sub>3</sub>), 1.28 (dvt, *N* = 13.8, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 255.7 (t, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.7 Hz, Ir=C=C=C=C), 174.6 und 164.1 (jeweils t, <sup>3</sup>J(P,C) = <sup>4</sup>J(P,C) = 3.6 Hz, Ir=C=C=C=C und Ir=C=C=C=C), 132.1 (s, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.2, 128.5, 127.3 (jeweils s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 105.9 (t, <sup>5</sup>J(P,C) = 2.5 Hz, Ir=C=C=C=C), 23.6 (vt, *N* = 26.4 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 20.1 (s, PCHCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 26.7 (s).

**6:** Eine Lösung von 53 mg (0.07 mmol) **5** in 5 mL Benzol wird bei Raumtemperatur mit 5.5  $\mu$ L (0.07 mmol) CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H versetzt, wobei man eine Farbänderung von Oliv nach Rotviolett beobachtet. Nach 5 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 2 mL Pentan bei -60 °C umkristallisiert. Rotviolette Kristalle; Ausbeute: 52 mg (87 %); Schmp. 106 °C (Zersetzung). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1795 (OCO<sub>as</sub>), 1626 (C=C), 1457 cm<sup>-1</sup> (OCO<sub>sym</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.27 (m, *ortho*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.93 (m, *meta*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.88 (m, PCHCH<sub>3</sub>), 1.28 (dvt, *N* = 13.4, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), -2.81 (t, <sup>4</sup>J(P,H) = 2.1 Hz, =CH); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 255.6 (t, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.1 Hz, Ir=C=C), 154.6 (q, <sup>2</sup>J(F,C) = 43.2 Hz, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), 148.1 (s(br.), C(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)=CPh<sub>2</sub>), 140.0, 138.8, 130.2, 129.3, 123.3, 120.2 (jeweils s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 138.7 (s, =CPh<sub>2</sub>), 115.3 (q, <sup>1</sup>J(F,C) = 268.0 Hz, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), 104.9 (t, <sup>3</sup>J(P,C) = 3.8 Hz, Ir=C=C), 23.4 (vt, *N* = 26.7 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 20.0 (s, PCHCH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (188.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -74.4 (s); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 32.2 (s).

Eingegangen am 27. Dezember 1999 [Z14466]

- [1] a) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 59–128; b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197–257; c) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 435–444; d) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 45–55; e) H. Werner, *Chem. Commun.* **1997**, 903–910; f) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2797–2858.
- [2] D. Touchard, P. Haquette, A. Daridor, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11157–11158.
- [3] R. W. Lass, P. Steinert, J. Wolf, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 19–23.

- [4] a) G. Roth, H. Fischer, *Organometallics* **1996**, 15, 1139–1145; b) G. Roth, H. Fischer, *Organometallics* **1996**, 15, 5766–5768; c) G. Roth, H. Fischer, T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, S. Houbrechts, A. Peersons, *Organometallics* **1998**, 17, 1511–1516.
- [5] J. R. Lompfrey, J. P. Selegue, *Organometallics* **1993**, 12, 616–617.
- [6] a) M. I. Bruce, P. Hinterding, P. J. Low, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1996**, 1009–1010; b) M. I. Bruce, P. Hinterding, M. Ke, P. J. Low, A. H. White, *Chem. Commun.* **1997**, 715–716; c) M. I. Bruce, P. Hinterding, P. J. Low, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 467–473.
- [7] P. Haquette, D. Touchard, L. Toupet, P. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 565, 63–73.
- [8] a) R. F. Winter, F. M. Hornung, *Organometallics* **1997**, 16, 4248–4250; b) R. F. Winter, F. M. Hornung, *Organometallics* **1999**, 18, 4005–4014; c) R. F. Winter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2121–2126.
- [9] F. Coat, M. Guillemot, F. Paul, C. Lapinte, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 587, 76–84.
- [10] D. A. Ortmann, B. Weberndörfer, J. Schöneboom, H. Werner, *Organometallics* **1999**, 18, 952–954.
- [11] a) A. Höhn, H. Werner, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 745–746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 737–738; b) A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 255–272; c) H. Werner, A. Höhn, M. Schulz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 777–781; d) H. Werner, R. W. Lass, O. Gevert, J. Wolf, *Organometallics* **1997**, 16, 4077–4088; e) H. Werner, K. Ilg, B. Weberndörfer, *Organometallics*, im Druck.
- [12] K. Ilg, H. Werner, *Organometallics* **1999**, 18, 5426–5428.
- [13] a) HC≡CC(O)CHPh<sub>2</sub> wurde analog zu HC≡CC(O)CHMe<sub>2</sub><sup>[13b]</sup> durch Oxidation von HC≡CC(OH)CHPh<sub>2</sub><sup>[13c]</sup> mit CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hergestellt; b) K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1946**, 39–45; c) D. G. Garratt, P. L. Beaulieu, V. M. Morisset, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 927–934.
- [14] a) H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 395–407; b) H. Werner, A. Höhn, M. Dzialis, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1112–1114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1090–1092.
- [15] a) P. J. Stang, T. E. Fisk, *Synthesis* **1979**, 438–440; b) P. J. Stang, M. Hanack, L. S. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85–126.
- [16] Kristallstrukturanalyse von **5**: Kristalle aus Diethylether bei 5 °C, C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>ClIrP<sub>2</sub> (*M*<sub>r</sub> = 750.35); Kristallabmessungen 0.21 × 0.20 × 0.05 mm; triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), *a* = 8.7412(17), *b* = 12.309(2), *c* = 16.213(3) Å,  $\alpha$  = 96.425(12),  $\beta$  = 91.125(13),  $\gamma$  = 103.352(11)°, *Z* = 2, *V* = 1684.8(6) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.479 g cm<sup>-3</sup>; *T* = 193(2) K; 2 $\theta$  = 45°; 4931 gemessene Reflexe, davon 4391 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.0260), 3947 beobachtet (*I* > 2 $\sigma$ (*I*)); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å), Graphitmonochromator, Zirkoniumfilter (Faktor 15.2); Lp- und empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan, min. Transmission 67.21 %); Lösung durch Patterson-Methoden, Verfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Fehler-quadrat-Verfahren; *R*<sub>1</sub> = 0.0277, *wR*<sub>2</sub> = 0.0627 (für 3947 Reflexe mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*)), *R*<sub>1</sub> = 0.0346, *wR*<sub>2</sub> = 0.0667 (für alle 4391 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 12.37; max./min. Restelektronendichte +1.015/–0.919 e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-138491“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] Verwendete Abkürzungen: vt = virtuelles Triplett, dvt = Dublett von virtuellen Triplets, *N* = <sup>3</sup>J(P,H) + <sup>3</sup>J(P,H) oder <sup>1</sup>J(P,C) + <sup>3</sup>J(P,C).