π -Olefin-Iridium-Komplexe, VII [1] Komplexbildung von Iridium mit Fulvenen

π -Olefin Iridium Complexes, VII [1]
Complex Formation of Iridium with Fulvenes

Jörn Müller*, Rainer Stock und Joachim Pickardt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Reuter zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **36b**, 1219–1224 (1981); eingegangen am 30. April 1981

(1,5-Cyclooctadiene)(alkyl- or alkenylcyclopentadienyl)iridium Complexes, Synthesis,
NMR Spectra, X-ray

Reactions of $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (COD = 1,5-cyclooctadiene) with either $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ or CH_3Li in the presence of dimethyl- and diethylfulvene, respectively, yield complexes of the type $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]$ where $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$ is a cyclopentadienyl ligand. The nature of the substituent R depends on the fulvene as well as on the alkyl reagent. The compounds were characterized by NMR and mass spectra and in one case by X-ray diffraction analysis.

Einleitung

Das gekreuzt konjugierte π -System sowie der partiell dipolare Charakter von Pentafulven verleihen diesem Molekül bzw. seinen substituierten Abkömmlingen interessante π -Ligandeneigenschaften. Fulvene bilden demgemäß eine große Vielfalt von Komplexen mit Übergangselementen; die Verbindungen A–F stellen repräsentative Beispiele für relativ einfache Fulvenkomplexe oder Derivate dar. Der Ligand kann über die exocyclische (A) [2] oder eine endocyclische (B) [3], über beide endocyclische (C) [4] oder über alle drei Doppelbindungen (D) [5] an das Metallatom koordiniert sein. Darüber hinaus besteht eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Cyclopentadienyl-Komplexen, formal entweder durch Addition eines Hydridions an das C(6)-Atom (E) oder durch Protonenabspaltung von einem Alkylsubstituenten an C(6) (F) [2].

In Fortführung unserer Arbeiten über π -Olefin-Iridium-Verbindungen untersuchten wir die Komplexbildung von 6,6-Dialkylfulvenen im System $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (1)/ $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ bzw. CH_3Li (COD = 1,5-Cyclooctadien). Dabei interessierte die Frage, wie sich Fulvene im Vergleich zu konjugierten cyclischen Dienen oder Trienen verhalten würden. Setzt man beispielsweise 1 mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien um, so erhält man durch β -Eliminierung von Propen aus der zunächst gebildeten, nicht isolierbaren $[(\text{COD})(\text{C}_6\text{H}_8)\text{Ir}-i\text{-C}_3\text{H}_7]$ -Zwischenstufe fluktuierendes $(\eta^4\text{-Cyclohexadien})(\eta^4\text{-COD})$ hydrido-iridium [6, 7]; in Gegenwart von Cycloheptatrien entsteht (ebenfalls nach Propeneliminierung, jedoch unter Übertragung des Hydridowasserstoffs auf den Siebenring) $(\eta^5\text{-Cycloheptadienyl})(\eta^4\text{-COD})$ -iridium [8]. Bei der Reaktion von 1 mit CH_3Li und 1,3-Cyclohexadien bleibt die gebildete Metall-Alkyl-Bindung erhalten, es wird $(\eta^4\text{-Cyclohexadien})(\eta^4\text{-COD})$ methyliridium gebildet [9]. Die Fulvene zeigten nun ein von diesen Befunden deutlich abweichendes Verhalten.

Präparative Ergebnisse

Versetzt man bei tiefer Temperatur **1** [10] mit überschüssigem $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Gegenwart von 6.6-Dimethylfulven in Ether, so findet beim langsamen Aufwärmen ab ca. 5°C erkennbare Reaktion statt. Nach Aufarbeitung läßt sich die Verbindung **2** isolieren. In analoger Weise entsteht in Gegenwart von 6-Ethyl-6-methylfulven der Komplex **3**. In beiden Fällen wird durch Addition des Carbanions an das C(6)-Atom des Dialkylfulvens ein Cyclopentadienylligand gebildet. Die Grundverbindung, $(\eta^4\text{-COD})\text{-}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{iridium(I)}$, ist seit längerem bekannt [11].

Die Umsetzung von **1** mit überschüssigem Methylithium in Ether in Gegenwart von 6.6-Dimethylfulven nimmt einen anderen Verlauf. Wieder wird ein Cyclopentadienylligand gebildet, diesmal jedoch formal durch Abspaltung eines Protons aus einer der Methylgruppen am Fulven; es entsteht **4**. Setzt man 6-Ethyl-6-methylfulven in die Reaktion von **1** mit CH_3Li ein, so läßt sich ein 1:1-Gemisch der Isomeren **5a** und **5b** isolieren; die Protonabstraktion ist also nicht selektiv. Eine Trennung von **5a** und **5b** auf chromatographischem Wege gelingt nur unvollständig (**5a** wandert an Al_2O_3 etwas schneller), aus Vergleichen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der einzelnen Fraktionen der Chromatographie ergeben sich jedoch eindeutige Signalzuordnungen für die beiden Spezies.

Der Reaktionsverlauf hängt also wesentlich vom eingesetzten Alkylreagens ab, ist jedoch nur bei den bisher genannten Beispielen eindeutig. So liefert das System $\text{1/CH}_3\text{MgI/6.6-Dimethylfulven}$ keinen einkernigen Komplex. Bei Umsetzungen von **1** mit 6.6-Dimethylfulven und i -Propyl- bzw. n -Butyllithium entstehen Gemische von jeweils drei Verbindungen in unterschiedlichem Mengenverhältnis, die ohne Trennung $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektrometrisch identifiziert werden konnten. In beiden Fällen wird neben **4** ein um zwei H-Atome reicherer Komplex mit gesättigtem Alkylsubstituenten gebildet, nämlich $(\eta^4\text{-COD})(\eta^5\text{-}i\text{-propylcyclopentadienyl})\text{-iridium(I)}$. Das dritte Produkt ist bei der $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Li}$ -Reaktion **2**, bei der Umsetzung mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ die durch Addition des $n\text{-C}_4\text{H}_9$ -Restes an das C(6)-Atom des Fulvens entstandene, zu **2** analoge Verbindung. Die Vielfalt dieser Ergebnisse läßt vermuten, daß der Mechanismus der Reaktionen recht komplex ist. Es besteht jedoch Grund zu der Annahme, daß Iridium- σ -alkyl-Zwischenstufen am Reaktionsverlauf beteiligt sind.

In den diamagnetischen Komplexen **2–5b** ist das Ir-Atom edelgaskonfiguriert. Sie sind gelb bis nahezu farblos, in kristalliner Form längere Zeit luftstabil, in Lösung dagegen oxidationsempfindlich. Die Löslichkeit in gängigen organischen Solventien (Hexan, Benzol, Ether, THF) ist gut.

In den 70-eV-Massenspektren tritt jeweils das Molekül-Ion auf, es stellt bei **4**, **5a** und **5b** die Basispeakgruppe dar. Bei **2** und **3** entsteht die Peakgruppe höchster Intensität durch Abspaltung eines C_3H_7 -Radikals aus dem Molekül-Ion, dessen Intensität, bezogen auf die Basispeakgruppe, ca. 50% beträgt; bei **3** zerfällt das Molekül-Ion in schwächerem Ausmaß in Übereinstimmung mit der Struktur auch durch primären Verlust eines Ethylradikals. Die Fragmentierung ist ferner bei allen Verbindungen in der für π -Olefin-Iridium-Komplexe charakteristischen Weise durch Wasserstoffabspaltungen gekennzeichnet, ansonsten jedoch wenig spezifisch.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Abgesehen von der Röntgenbeugungsanalyse von **4** liefern die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab. I) die

Tab. I. ^1H -NMR-Daten der Komplexe (Bruker WP 80, 80 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol).

Komplex	δ [ppm]	Intensität	Multiplizität	Zuordnung	Kopplungskonstanten
2	4,90	2	„t“	Cp	$^3J(\text{H}^a\text{H}^b) = 6,5 \text{ Hz}$
	4,50	2	„t“	Cp	
	3,85	4	m	COD (olef.)	
	2,4–1,8	8	m	COD(CH_2)	
	1,46	1	h	H^b	
	1,15	6	s	CH_3^c	
	0,77	6	d	CH_3^a	
3	4,91	2	m	Cp	$^3J(\text{H}^a\text{H}^b) = 6,9 \text{ Hz}$ $^3J(\text{H}^d\text{H}^e) = 7,2 \text{ Hz}$
	4,49	2	m	Cp	
	3,84	4	m	COD (olef.)	
	2,4–1,8	8	m	COD(CH_2)	
	1,63	2	q	CH_2^d	
	1,07	3	s	CH_3^c	
	0,90	3	t	CH_3^e	
	0,72	6	d	CH_3^a	
4	5,04	2	m	Cp	$^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 1,67 \text{ Hz}$ $^4J(\text{H}^a\text{H}^c) = 0,84 \text{ Hz}$ $^4J(\text{H}^b\text{H}^c) = 1,54 \text{ Hz}$
	4,93	1	dq	H^a	
	4,85	2	m	Cp	
	4,80	1	p	H^b	
	3,71	4	m	COD (olef.)	
	2,4–1,8	8	m	COD(CH_2)	
	1,82	3	dd	CH_3^c	
5a	5,06	2	m	Cp	$^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 1,26 \text{ Hz}$ $^3J(\text{H}^c\text{H}^d) = 7,18 \text{ Hz}$ $^4J(\text{H}^a\text{H}^c) = 0,87 \text{ Hz}$
	4,98	1	dt	H^a	
	4,86	3	m	Cp + H^b	
	3,70	4	m	COD (olef.)	
	2,35–1,8	10	m	COD(CH_2) + CH_2^c	
	1,09	3	t	CH_3^d	
5b	5,53	1	qq	H^b	$^3J(\text{H}^b\text{H}^c) = 6,84 \text{ Hz}$ $^4J(\text{H}^a\text{H}^b) = 1,40 \text{ Hz}$ $^4J(\text{H}^a\text{H}^c) = 1,10 \text{ Hz}$
	5,07	2	m	Cp	
	4,86	2	m	Cp	
	3,71	4	m	COD (olef.)	
	2,35–1,8	8	m	COD(CH_2)	
	1,75	3	dq	CH_3^a	
	1,52	3	dq	CH_3^c	

wichtigsten Aussagen über die Konstitutionen der Verbindungen. Die δ -Werte in Tab. I sind bezogen auf das Restprotonensignal des Solvens $[\text{D}_6]$ -Benzol (7,15 ppm). Bezüglich der Signalzuordnungen vergleiche man die Formelbilder 2–5b. Es sei hier lediglich auf einige wichtige Befunde hingewiesen.

Die Protonen an den monosubstituierten Cyclopentadienylliganden (Cp) liefern jeweils ein AA'BB'-System in Form zweier getrennter Multipletts; nur bei der symmetrischen (C_s) Verbindung 2 erscheinen letztere als einfache „Tripletts“.

Das Multiplett der olefinischen COD-Protonen ist schmal und kaum aufgespalten, während die Methylenprotonen des COD-Liganden ein stark strukturiertes, breites Multiplett erzeugen. Angesichts der Asymmetrie der Komplexe (insbesondere 3–5b) sollte man eine größere Zahl von COD-Signalen erwarten, so daß sich auf eine Rotation der

Ringe um die Metall-Ligand-Bindungsachsen schließen läßt (die Temperaturabhängigkeit der Spektren wurde nicht untersucht).

Bei den Komplexen 2 und 3 wären prinzipiell als Strukturalternativen Verbindungen des Typs $(\eta^4\text{-COD})(\eta^4\text{-dialkylfulven})\text{-}i\text{-propyliridium(I)}$ zu diskutieren; diese scheiden jedoch aufgrund der Tatsache aus, daß die Protonen der Isopropylgruppen (CH_3^a und H^b) bei zu hohem Feld in Resonanz treten (bei 3 wird das für H^b zu erwartende Septett von anderen Signalen überdeckt).

Von Bedeutung für die Signalzuordnungen bei den Komplexen 4, 5a und 5b sind die im ungesättigten Substituenten am Cyclopentadienylliganden gut zu beobachtenden Allyl- bzw. Homoallyl-kopplungen. So läßt sich bei 5b eindeutig eine *trans*-Anordnung der beiden Methylgruppen (CH_3^a und CH_3^c) festlegen.

Röntgenbeugungsanalyse von 4

Bei den Komplexen 4, 5a und 5b erhebt sich die Frage, inwieweit die Doppelbindung im Substituenten am π -gebundenen Fünfring in Wechselwirkung mit dem Zentralmetall treten kann. Zur Klärung dieses Problems bot sich eine Röntgenbeugungsanalyse von 4 an, da nur diese Verbindung in geeigneten Kristallen anfällt.

4 kristallisiert monoklin, Raumgruppentyp $P2_1/n$, mit vier Formeleinheiten des Komplexes in der Elementarzelle; die Gitterkonstanten betragen $a = 1223,4(5)$, $b = 954,4(5)$, $c = 1261,9(5)$ pm und $\beta = 114,32(7)^\circ$.

Unter Verwendung eines Vierkreisdiffraktometers Syntex P2₁ wurden mit MoK α -Strahlung (Graphit-monochromator) 1761 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 45^\circ$ vermessen, von denen 1592 mit Intensitäten $I \geq 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Daten wurden einer Lp-Korrektur und, da keine Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen zur Verfügung standen, einer empirischen Absorptionskorrektur (ψ -Scan) unterworfen. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und anisotrop bis zu einem konventionellen R -Wert von 0,040 (alle Daten: 0,045) verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden (mit Ausnahme der Methyl-H-Atome) aus den Kohlenstoffpositionen unter Annahme eines C-H-Bindungsabstandes von 108 pm berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt; die Lokalisierung der Methyl-H-Atome mit

Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen gelang nicht. Die Parameter der Nichtwasserstoff-Atome sind in Tab. II angegeben, zusammen mit den isotropen Temperaturfaktoren des letzten isotropen Verfeinerungszyklus bei $R = 0,070$. In den Tabn. III und IV

Tab. III. Wichtige Bindungslängen in 4.

Atome	Abstand [pm]	Atome	Abstand [pm]
Ir-C(1)	213(1)	C(5)-C(6)	140(2)
Ir-C(2)	212(1)	C(6)-C(7)	153(2)
Ir-C(5)	213(2)	C(7)-C(8)	151(2)
Ir-C(6)	209(2)	C(8)-C(1)	154(2)
Ir-C(9)	224(2)	C(9)-C(10)	143(2)
Ir-C(10)	230(2)	C(10)-C(11)	141(2)
Ir-C(11)	228(1)	C(11)-C(12)	148(2)
Ir-C(12)	224(1)	C(12)-C(13)	142(2)
Ir-C(13)	224(1)	C(12)-C(16)	145(2)
C(1)-C(2)	141(2)	C(13)-C(9)	141(2)
C(2)-C(3)	155(2)	C(14)-C(16)	145(2)
C(3)-C(4)	144(3)	C(15)-C(16)	140(2)
C(4)-C(5)	153(2)		

Tab. IV. Wichtige Bindungswinkel in 4.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C(1)-C(2)-C(3)	124(1)	C(9)-C(10)-C(11)	108(1)
C(2)-C(3)-C(4)	113(1)	C(10)-C(11)-C(12)	108(1)
C(3)-C(4)-C(5)	117(1)	C(11)-C(12)-C(13)	105(1)
C(4)-C(5)-C(6)	123(1)	C(12)-C(13)-C(9)	110(1)
C(5)-C(6)-C(7)	124(1)	C(12)-C(16)-C(14)	120(1)
C(6)-C(7)-C(8)	112(1)	C(12)-C(16)-C(15)	120(1)
C(7)-C(8)-C(1)	114(1)	C(13)-C(9)-C(10)	108(1)
C(8)-C(1)-C(2)	121(1)	C(13)-C(12)-C(16)	128(1)

Tab. II. Atomparameter von 4.

Atom	x	y	z	B
Ir	0,02259(4)	-0,02197(4)	0,23366(4)	2,15(11)
C(1)	-0,0376(11)	-0,2309(12)	0,1845(10)	2,96(27)
C(2)	0,0199(13)	-0,2219(13)	0,3063(13)	4,03(31)
C(3)	-0,0462(17)	-0,2187(16)	0,3883(13)	5,24(40)
C(4)	-0,1318(14)	-0,1063(17)	0,3618(13)	4,65(34)
C(5)	-0,1161(13)	0,0158(12)	0,2908(14)	3,53(29)
C(6)	-0,1621(11)	0,0144(12)	0,1688(12)	3,19(26)
C(7)	-0,2396(12)	-0,1047(16)	0,0933(12)	4,79(39)
C(8)	-0,1752(13)	-0,2433(14)	0,1228(12)	4,26(35)
C(9)	0,1740(14)	-0,0054(14)	0,1787(15)	4,37(33)
C(10)	0,2263(13)	0,0125(16)	0,3018(17)	5,34(39)
C(11)	0,1743(11)	0,1313(14)	0,3284(10)	3,23(26)
C(12)	0,0877(10)	0,1924(12)	0,2178(11)	2,30(24)
C(13)	0,0947(10)	0,1069(14)	0,1287(10)	3,18(26)
C(14)	0,0216(16)	0,3889(15)	0,3103(15)	5,41(39)
C(15)	-0,0511(13)	0,3737(16)	0,0958(13)	5,11(36)
C(16)	0,0196(12)	0,3205(14)	0,2067(12)	3,51(28)

B ist angegeben in 10^4 pm².

sind wichtige Bindungsabstände und -winkel zusammengestellt. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls.

Das Iridiumatom ist an den COD-Liganden, der die übliche Bootkonformation zeigt, über die Kohlenstoffatome C(1), C(2), C(5) und C(6) gebunden, die Bindungslängen betragen 209–213 pm. Sie sind etwas kürzer als die von uns in anderen Iridium-COD-Komplexen gefundenen Ir-C-Abstände. So betragen etwa die Ir-(COD)-Bindungslängen in (η^4 -COD)(η^3 -1,3-dimethylallyl)(η^2 -1,3-pentadien)-iridium(I) 216–223 pm [12], während sie in der Clusterverbindung $H_4(COD)_4Ir_4C_3H_4$ zwischen 212 und 240 pm liegen [1]. Bindungsabstände und -winkel im COD-Liganden entsprechen den Erwartungswerten.

Die Strukturanalyse zeigt eindeutig, daß die Bindung des Iridiumatoms an den 2-Propenylcyclopentadienyl-Liganden über den Cyclopentadienyl-Ring erfolgt; das Ir-Atom weist zu den Ringkohlenstoff-Atomen C(9)–C(13) etwa gleiche Abstände zwischen 224 und 230 pm auf, während der Abstand zum Atom C(16) bereits 329 pm beträgt und zu den beiden anderen C-Atomen noch größer ist. Das Atom C(16) ist ganz offensichtlich sp^2 -hybridisiert, denn die Bindungswinkel um C(16) betragen fast genau 120° . Der Cyclopentadienyl-Ring ist inner-

Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 4. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

halb der Meßgenauigkeit als eben anzusehen, die Abweichung von der Ausgleichsebene durch die fünf Ringatome beträgt maximal 2 pm. In erster Näherung liegt auch die Propenyl-Gruppe in dieser Ebene, C(16) weist einen Abstand von 4 pm auf. Die durch die drei Atome C(14)–C(16) aufgespannte Ebene ist jedoch um etwa 5° gegenüber der Ringebene um die Achse C(12)–C(16) verdreht.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Schutzgas und unter Verwendung sauerstofffreier, absoluter Lösungsmittel durchgeführt werden.

1. (1.2.5.6- η -1.5-Cyclooctadien)-[1-5- η -(1.1.2-trimethylpropyl)cyclopentadienyl]-iridium(I) (2)

Zu 1,34 g (2 mmol) 1 und 15 ml Ether gibt man unter Rühren bei -78°C eine Lösung von 1,06 g (10 mmol) 6.6-Dimethylfulven in 15 ml Ether. Sodann tropft man eine Grignard-Lösung aus 0,194 g (8 mmol) Mg und 0,75 ml (8 mmol) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in

30 ml Ether im Verlauf von 10 min hinzu. Beim langsamen Erwärmen schlägt die gelbe Farbe des Gemisches nach orange um. Man rührt noch 2 h bei Raumtemperatur, zieht dann den Ether ab und entfernt überschüssiges Fulven am Hochvakuum. Der Rückstand wird mit n -Hexan eluiert, die Lösung über Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert. Nach Einengen der gelben Lösung führt Abkühlen auf -78°C zur Kristallisation. Umkristallisieren aus n -Pentan unter Tiefkühlung liefert 1,02 g (57%) hellgelbes 2; Schmp. 66°C .

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{Ir}$ (449,66)

Ber. C 50,75 H 6,50,

Gef. C 50,74 H 6,34.

Mol.-Masse 450 (MS, bezogen auf ^{193}Ir).

2. (1.2.5.6- η -1.5-Cyclooctadien)-[1-5- η -(1-ethyl-1.2-dimethylpropyl)cyclopentadienyl]iridium(I) (3)

Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 1. unter Einsatz von 1,20 g (10 mmol) 6-Ethyl-6-methylfulven. Man erhält 0,92 g (50%) farbloses 3; Schmp. 55°C .

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{Ir}$ (463,68)

Ber. C 51,81 H 6,74,

Gef. C 51,72 H 6,71.

Mol.-Masse 464 (MS, bezogen auf ^{193}Ir).

3. (1.2.5.6- η -1.5-Cyclooctadien)-[1-5- η -(2-propenyl)cyclopentadienyl]iridium(I) (4)

Umsetzung und Aufarbeitung weitgehend analog zu 1.; anstelle der Grignard-Lösung werden 8 mmol CH_3Li in Ether eingesetzt. Die erhaltene n -Hexan-Lösung wird zweimal über Al_2O_3 (5% H_2O) unter jeweils reichlichem Nachwaschen mit n -Hexan filtriert; das nach Einengen und Abkühlen auf -78°C ausgeschiedene Produkt wird aus Ether unter Tiefkühlung umkristallisiert. Man erhält 0,50 g (31%) hellgelbes 4; Schmp. 52°C .

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Ir}$ (405,56)

Ber. C 47,39 H 5,22,

Gef. C 47,26 H 5,10.

Mol.-Masse 406 (MS, bezogen auf ^{193}Ir).

4. (1.2.5.6- η -1.5-Cyclooctadien)-[1-5- η -(1-buten-2-yl)cyclopentadienyl]iridium(I) (5a) und (1.2.5.6- η -1.5-Cyclooctadien)-[1-5- η -(2-buten-2-yl)cyclopentadienyl]iridium(I) (5b)

Umsetzung und Aufarbeitung weitgehend wie bei 3. unter Einsatz von 1,20 g (10 mmol) 6-Ethyl-6-methylfulven. Die n -Hexan-Lösung wird in diesem Falle zunächst über eine 20 cm hoch mit Al_2O_3 (5% H_2O) beschichtete Fritte filtriert; man wäscht mit Hexan nach, bis das Eluat nahezu farblos abläuft. Nach vollständigem Abziehen des Solvens im Hochvakuum hinterbleiben 1,04 g (62%) eines 1:1-

Gemisches von **5a** und **5b** als braunes Öl. Chromatographiert man dieses bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-Hexan an Al_2O_3 (5% H_2O) über eine 30 cm lange, 2 cm breite Säule, so lassen sich aus der ersten eluierten Fraktion nach Einengen und Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelblich weiße Kristalle gewinnen, die zu ca. 80% aus **5a** und zu 20% aus **5b** bestehen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{Ir}$ (419,59)

Ber. C 48,66 H 5,52,

Gef. C 48,81 H 5,53.

Mol.-Masse 420 (MS, bezogen auf ^{193}Ir).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

-
- [1] VI. Mitteilung: J. Müller, H. Menig und J. Pickardt, *Angew. Chem.* **93**, 407 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 401 (1981).
- [2] J. Altmann und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5654.
- [3] F. Edelmann, K.-J. Jens und U. Behrens, *Chem. Ber.* **111**, 2895 (1978).
- [4] E. Weiss und W. Hübel, *Chem. Ber.* **95**, 1186 (1962).
- [5] F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **134**, 31 (1977).
- [6] J. Müller, W. Holzinger und H. Menig, *Angew. Chem.* **88**, 768 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 702 (1976).
- [7] J. Müller, H. Menig und P. V. Rinze, *J. Organomet. Chem.* **181**, 387 (1979).
- [8] J. Müller, H. Menig, G. Huttner und A. Frank, *J. Organomet. Chem.* **185**, 251 (1980).
- [9] J. Müller und H. Menig, *J. Organomet. Chem.* **191**, 303 (1980).
- [10] G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.* **99**, 3610 (1966).
- [11] S. D. Robinson und B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4997.
- [12] J. Müller, W. Hähnlein, H. Menig und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **197**, 95 (1980).