

ALKYL- UND ARYLKOMPLEXE DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

XV*. PHOSPHONIT- UND PHOSPHINITINDUZIERTE CO-INSERTIONS- UND C-H-ADDITIONSREAKTIONEN *ortho*-METHYLSUBSTITUIERTER IRIDIUMARYLE. REVERSIBLE CH₃-METALLIERUNG IM PHOSPHINITKOMPLEX $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{2-4,6}\text{-CH}_2\text{-2}](\text{Ph}_2\text{POMe})_3$

L. DAHLENBURG

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Januar 1983)

Summary

The synthesis of a series of cyclometallated hydrido-iridium(III) compounds *fac*- $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{ArCH}_2\text{-2}](\text{PhPRR}')_3$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R} = \text{R}' = \text{OMe}$. $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{2-4,6}$; $\text{R} = \text{OMe}$, OEt , Ph ; $\text{R}' = \text{OMe}$, OEt) from iridium(I) aryls $\text{Ir}[\text{ArCH}_3\text{-2}](\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ and phosphonites or phosphinites is reported. As a result of a reversible methyl-to-metal hydrogen transfer the tris(phosphinite) complex $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{2-4,6}\text{-CH}_2\text{-2}](\text{Ph}_2\text{POMe})_3$ exists in solution in an equilibrium with $\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}](\text{CO})(\text{Ph}_2\text{POMe})_2$ and Ph_2POMe . The demetallated iridium(I) compound predominates in this equilibrium which may be shifted in favour of the metallacyclic component by addition of excess phosphinite.

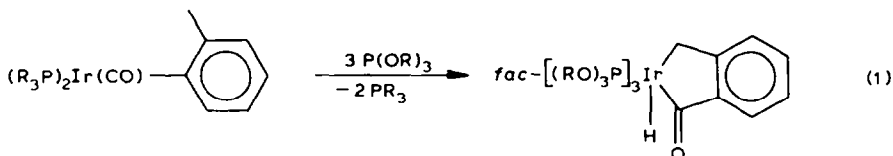
Zusammenfassung

Die Synthese einer Reihe cyclometallierter Hydrido-iridium(III)-Verbindungen *fac*- $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{ArCH}_2\text{-2}](\text{PhPRR}')_3$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R} = \text{R}' = \text{OMe}$. $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{2-4,6}$; $\text{R} = \text{OMe}$, OEt , Ph ; $\text{R}' = \text{OMe}$, OEt) aus Iridium(I)-Arylen $\text{Ir}[\text{ArCH}_3\text{-2}](\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ und Phosphoniten bzw. Phosphiniten wird beschrieben. Infolge eines reversiblen Wasserstoffübergangs zwischen Methylgruppe und Metall existiert der Tris(phosphinit)-Komplex $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{2-4,6}\text{-CH}_2\text{-2}](\text{Ph}_2\text{POMe})_3$ in Lösung im Gleichgewicht mit $\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}](\text{CO})(\text{Ph}_2\text{POMe})_2$ und Ph_2POMe . Die entmetallierte Iridium(I)-Verbindung überwiegt in diesem Gleichgewicht, welches sich durch Zusatz überschüssigen Phosphinites zugunsten der metallazyklischen Komponente verschieben lässt.

* Für Mitteilung XIV s. Ref. 1.

Einleitung

In vorausgehenden Mitteilungen dieser Reihe wurden eingehende Untersuchungen der "phosphitinduziert" vom *ortho*-Alkylaryl(carbonyl)iridium(I)-Komplex zum Metallaindanon-Derivat von Ir(III) führenden CO-Insertions/Benzyl-C-H-Additionsreaktion 1 vorgestellt [1].



Ziel der an dieser Stelle beschriebenen weiteren Arbeiten war es, Antwort auf folgende Fragestellungen zu erhalten:

1. Eignen sich ausser Phosphiten auch andere Neutralliganden zur Auslösung des CO-Insertions/C-H-Additionsschrittes?

2. Kann man durch gezielte Modifizierung des Ligandensystems die Cyclometallierung reversibel führen?

Eine reversible Gestaltung des Ringschlusses erschien bei Verwendung solcher Hilfsliganden möglich, welche sich hinsichtlich ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften zwischen den für die Bildung der metallierten Iridium(III)-Hydride förderlichen Phosphiten und den die Aryliridium(I)-Carbonyle begünstigenden Phosphinen [2] einordnen. Diese Forderungen erfüllen die Phosphonite (Phosphonigsäurediester) $PR(OR'_2)_2$ sowie die Phosphinite (Phosphinigsäureester) R_2POR' .

Phosphonitinduzierte Ringschlussreaktionen

Durch Einwirkung der Phosphonite $PhP(OMe)_2$ und $PhP(OEt)_2$ auf die Arylderivate $Ir[C_6H_4Me-2](CO)(PPh_3)_2$ und $Ir[C_6H_2Me_3-2,4,6](CO)(PPh_3)_2$ wurden in der Gl. 1 entsprechenden Weise wiederum irreversible Cyclometallierungsprodukte erhalten, u.z. $IrH[C(O)C_6H_4CH_2-2][PhP(OMe)_2]_3$ (I), $IrH[C(O)C_6H_2Me_3-2,4,6-CH_2-2][PhP(OMe)_2]_3$ (II) sowie $IrH[C(O)C_6H_2Me_3-2,4,6-CH_2-2][PhP(OEt)_2]_3$ (III).

Der erfolgte Aufbau der Metallaindanon-Strukturen von I–III ergibt sich aus nachstehenden NMR- und IR-Befunden:

1. Die 3 bzw. 9 Wasserstoffatomen entsprechende Gesamtintensität der Aryl- CH_3 -Singulets der Toly- und Mesityliridium(I)-Verbindungen ist in den metallierten Komplexen um das einer *ortho*-Methylgruppe entsprechende Äquivalent vermindert (Tab. 1) *.

2. In den an Lösungen der $PhP(OMe)_2$ -Derivate I und II aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 2) treten die Acyl-C-Kerne bei $\delta \approx 232$ ppm in Resonanz. Infolge Kopplung mit den drei chemisch verschiedenen Ligand-P-Atomen (s.u.) erscheinen sie als Dubletts von Pseudotripletts mit $trans\text{-}^2J(PC) \approx 112$ Hz und $cis\text{-}^2J(PC) \approx 20$ Hz. Ähnliches gilt für die im Hochfeld-Bereich der Verschiebungsskala zu beobachtenden Methylen-C-Kerne, welche durch $\delta \approx 8$ ppm, $trans\text{-}^2J(PC)$

* Eine zweifelsfreie Zuordnung der $IrCH_2$ - 1H -NMR-Signale war wegen Überlagerung durch die $PhP(OC_2H_5)_2$ - und $PhP(OC_2H_5)_2$ -Resonanzen nicht möglich.

TABELLE 1

IR- UND ^1H -NMR-DATEN VON I–III (ν in cm^{-1} , δ in ppm, J in Hz)

	I	II	III
<i>IR</i> ^a			
$\nu(\text{IrH})$	2083	2074	2067
$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$	1608	1607	1600
	1579	1592	1591
^1H -NMR ^b			
$\delta(\text{Mesityl-H})$		6.58, 6.29 (s, je 1H)	6.52, 6.28 (s, je 1H)
$\delta(\text{Mesityl-CH}_3)$		1.98, 1.97 (s, je 3H)	2.22, 2.11 (s, je 3H)
$\delta(\text{IrH})$	-10.45 ^c	-10.27 ^c	-10.33 ^c
<i>trans</i> - $^2J(\text{PH})$	159.3	161.4	159.5
<i>cis</i> - $^2J(\text{PH})$	23.7	24.0	21.8
	15.5	15.7	15.7

^a KBr-Presslinge. ^b 270 MHz, TMS int., I und II in CD_2Cl_2 , III in CDCl_3 . ^c 8-Linien-X-Teile von $\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}\text{H}_\text{X}$ -Spinsystemen; jede Komponente durch Kopplung mit einem der Ring-Methylenprotonen dublettiert [10], $^3J(\text{HH})$ 2 Hz.

≈ 75 Hz und eine summarische *cis*-PIrC-Kopplung von etwa 11 Hz gekennzeichnet sind. Die Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome des Heteroindanon-Komplexfragments konnten durch Vergleich der Spektren von I und II mit denen von $[\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-2][\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ und $[\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-4,6-\text{CH}_2-2][\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ [2], aufgrund ihrer mittels der CH_3 -Substituenten-Inkrementen abschätzbaren Verschiebungen sowie durch "off-resonance"-Protonenentkopplung zugeordnet werden (Tab. 2).

3. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Carbonyliridium(I)-Aryle sind in den Schwingungsspektren der metallazyklischen CO-Insertionsprodukte gelöscht. Die Aroyl-Einheiten von I–III geben zu $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$ -Doppelbanden um 1600 cm^{-1} Anlass (Tab. 1).

Die den bei $\delta \approx -10$ ppm zentrierten ^1H -NMR-Signalen der Hydridoliganden von I–III zu entnehmenden PH-Kopplungskonstanten von etwas 16, 22–24 und 159–161 Hz (Tab. 1) belegen eine *faciale* Koordination der drei P-Donatorliganden, wie sie für quasi-oktaedrische Iridium(III)-Hydride des Typs " $[\text{IrH}(\text{C}_2\text{X})\text{P}_3]$ " üblich ist. Übereinstimmend hiermit zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von III einen ABX-Habitus mit PP-Kopplungen von ca. 15–20 Hz (Tab. 2). I und II ergeben in der Phosphorresonanz scheinbar einfache A_2X -Aufspaltungen; diese hat man in den vorliegenden Fällen als ABX-Grenzspektren aufzufassen, welche dann beobachtet werden, wenn sowohl $|\nu_\text{A} - \nu_\text{B}|$ als auch $|J(\text{AX}) - J(\text{BX})|/2$ klein gegenüber $J(\text{AB})$ sind [3]. Die aus solch limitierenden Dublett/Triplett-Mustern noch extrahierbare NMR-Information - $(\delta_\text{A} + \delta_\text{B})/2$, δ_X und $|J(\text{AX}) + J(\text{BX})|/2$ - ist ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

Reversible CH_3 -Metallierung im Phosphinit-Komplex

Der Ligand Ph_2POMe reagiert mit $[\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6](\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ in einer Weise, die gegenüber seinen Homologen $\text{PhP}(\text{OMe})_2$ und $\text{P}(\text{OMe})_3$ deutlich abgestuft ist.

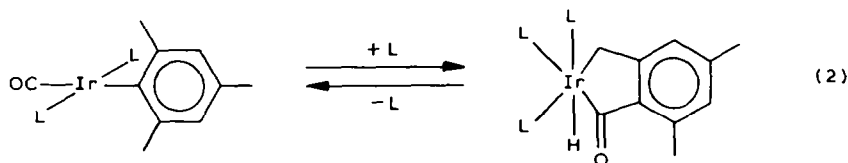
TABELLE 2

³¹P- UND ¹³C-NMR-DATEN VON I–III (δ in ppm, J in Hz)

³¹ P-NMR ^a							
	δ(P _A)	δ(P _B)	δ(P _X)	² J(P _A P _B)	² J(P _A P _X)	² J(P _B P _X)	
I	<i>b</i>	<i>b</i>	122.5	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	
II	<i>c</i>	<i>c</i>	122.1	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	
III	120.3	118.2	116.6	20.0	15.7	20.4	
¹³ C-NMR ^d							
Aryl-C	Aryl-C ^e		Methyl-C		Methylen-C		
δ	<i>trans</i> - ² J(PC)	<i>cis</i> - ² J(PC)	δ(C(1))/ δ(C(2))/ δ(C(3))/ δ(C(4))/ δ(C(5))/ δ(C(6))	δ	<i>trans</i> - ² J(PC)	<i>cis</i> - ² J(PC)	
I	232.0	113	21	157.2(24) 160.1 122.9 128.3(9)	8.4	77	11
II	232.6	112	20	152.5(26) 161.4 127.5 133.1 ^g	7.2	75	11

^a 36.44 MHz, H₃PO₄ ext., I und III in CDCl₃, II in CD₂Cl₂. ^b Scheinbar einfaches Spektrum; (δ_A + δ_B)/2 = 124.0, |J(AX) + J(BX)|/2 17.7 Hz. ^c Scheinbar einfaches Spektrum; (δ_A + δ_B)/2 = 124.8, |J(AX) + J(BX)|/2 17.7 Hz. ^d 67.88 MHz, CDCl₃-Lösungen, TMS int. ^e C(1): an CO gebundenes C-Atom, C(2): an CH₂ gebundenes C-Atom, etc. ^f Dubletts, J(PC) in Klammern. ^g Überlagert von PC₆H₅-Resonanzen.

Selbst nach langen Reaktionszeiten und bei Phosphinit-Überschuss entstehen Gemische, welche neben dem metallazyklischen Derivat $[\text{IrH}(\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-4,6-\text{CH}_2-2)(\text{Ph}_2\text{POMe})_3]$ (VI) noch dessen di- und monosubstituierte Vorläufer $\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6](\text{CO})(\text{Ph}_2\text{POMe})_2$ (V) und $\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6](\text{CO})(\text{Ph}_2\text{POMe})(\text{PPh}_3)$ (IV) enthalten. Das schon hierdurch nahegelegte Gleichgewicht zwischen Iridainanon- und Aryl(carbonyl)iridium(I)-Komplexen lässt sich ausgehend von der reinen Iridium(III)-Verbindung VI, welche durch Hexan-Fällung der Reaktionsansätze in brauchbaren Ausbeuten zugänglich ist, schlüssig demonstrieren: VI setzt in siedendem Toluol rasch - bei Raumtemperatur in CHCl_3 innerhalb weniger Stunden - ein Äquivalent Ph_2POMe frei; hierbei entsteht das Iridium(I)-Derivat V, welches mit überschüssigem Phosphinit erneut cyclometalliert (Gl. 2).



$\text{L} = \text{Ph}_2\text{POMe}$

Die Gleichgewichtsreaktion 2 repräsentiert einen der recht seltenen Fälle, in denen sich H-Atome reversibel aus den Kohlenwasserstoff-Gerüsten koordinierter Liganden mobilisieren lassen. Umkehrbare C-H-Additionen an Übergangsmetallzentren wurden erstmals von Chatt und Davidson am Beispiel der in Gleichgewichten koexistierenden Tautomerenpaare $\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{dmpe})_2/\text{RuH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)(\text{dmpe})_2$ und $\text{Ru}(\text{dmpe})_2/\text{Ru}_2\text{H}_2[\text{CH}_2\text{P}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2]_2(\text{dmpe})_2$ ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$) nachgewiesen [4]. Verwandt hiermit ist das vor allem von Karsch eingehend untersuchte Isomerengleichgewicht zwischen $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ und $\text{FeH}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ [5,6]. Durch Calvert und Shapley wurde das zwischen Hydrido(methyl)- und Dihydrido(methylen)-Form pendelnde Triosmium-Clustersystem $\text{H}(\text{CH}_3)\text{Os}_3(\text{CO})_{10}/\text{H}_2(\text{CH}_2)\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ bekannt [7]. Shaw und Mitarbeiter berichteten kürzlich über zwei cyclometallierte Rhodium(III)-Hydride $\text{RhH}(\text{L})[(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}]^{0/+}$ mit $\text{L} = \text{Cl}$ oder CO , deren herausragendes Merkmal in einer NMR-spektroskopisch raschen Wasserstoff-Fluktuation zwischen Zentralmetall und metalliertem C-Atom besteht; diese verläuft vermutlich über kurzlebige entmetallierte Rhodium(I)-Intermediate des Typs $\text{Rh}(\text{L})[(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2]^{0/+}$ [8].

Während in den obigen Systemen die metallierten Isomere überwiegen, liegt das Gleichgewicht zwischen den Iridiumkomplexen V und VI weitgehend auf der Seite der demetallierten Iridium(I)-Spezies. Es ähnelt damit dem von Bercaw beschriebenen Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titan-Tautomerenpaar $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}/(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Me}_4\text{C}_5\text{CH}_2)\text{TiH}$, welches ebenfalls das CH-Eliminierungsprodukt bevorzugt [9].

Da der Metallazyklus VI nach Auflösen bereits innerhalb relativ kurzer Zeit in den geöffneten Komplex V übergeht, liess sich das Iridium(III)-Derivat in Lösung lediglich durch ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisieren *. Die erhaltenen

* Versuche, auch die ^{13}C -Resonanz von VI aufzuzeichnen, führten zum Spektrum von V: $\delta(\text{IrCO})$ 187.6 (t) ppm, $\text{cis-}^2J(\text{PC})$ 12 Hz; $\delta(\text{o-CH}_3)$ 26.0; $\delta(\text{p-CH}_3)$ 20.4 ppm (CDCl_3 -Lös., TMS ext.).

TABELLE 3

SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON IV–VI (ν in cm^{-1} , δ in ppm, J in Hz)

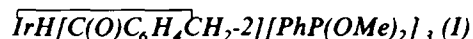
	IV	V	VI
<i>IR</i> ^a			
$\nu(\text{CO})$	1935	1951	
$\nu(\text{IrH})$			2098
$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$			1589
			1568
¹ H-NMR ^b			
$\delta(\text{Mesityl-H})$	6.41 (s, 2H)	6.49 (s, 2H)	6.61 (s, 1H)
			6.19 (s, 1H)
$\delta(\text{Mesityl-CH}_3)$	2.25 (s, 6H)	2.39 (s, 6H)	2.10 (s, 3H)
	2.20 (s, 3H)	2.18 (s, 3H)	2.00 (s, 3H)
$\delta(\text{IrH})$			−9.49 ^c
<i>trans</i> - ² J(PH)			144.1
Σ <i>cis</i> - ² J(PH)			39.0
³¹ P-NMR ^d			
$\delta(\text{Ph}_2\text{POMe})$	111.6	113.9	95.2 ^e
			93.4
			93.1
$\delta(\text{Ph}_3\text{P})$	21.6		
<i>trans</i> - ² J(PP)	364.2		
<i>cis</i> - ² J(PP)			19.5 ^e

^a KBr-Presslinge. ^b 90 MHz, TMS int., IV und V in C_6D_6 , VI in CDCl_3 . ^c 6-Linien-X-Teil eines $\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}\text{H}_\text{X}$ -Spinsystems. ^d 36.44 MHz, H_3PO_4 ext., IV und V in C_6D_6 , VI in CDCl_3 . ^e ABX-Spektrum mit $J(\text{AB}) \approx J(\text{AX}) \approx J(\text{BX}) = 19.5$ Hz.

NMR-Parameter und ergänzende IR-Befunde weisen VI eindeutig als *facial*-oktaedrische Verbindung mit zueinander *cis*-ständigen Phosphinit-Liganden aus. Sie sind zusammen mit den Daten der *trans*-planaren Aryle IV und V in Tabelle 3 aufgelistet.

Experimentelles

Arbeitsweise und Geräte wurden bereits an anderer Stelle beschrieben [10].



1.00 g (1.2 mmol) $\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2}](\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [2] und 1.2 ml $\text{PhP}(\text{OMe})_2$ (ca. 7 mmol) wurden in 20 ml Toluol 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde im Vakuum auf etwa 2 ml eingengt und das verbliebene hellgelbe Konzentrat auf einer Säule (30 × 1 cm) an Kieselgel 60 (Merck) chromatographiert. Zunächst wurden mit Toluol überschüssiges Phosphinit und bei der Reaktion freigesetztes Triphenylphosphin entfernt. Den dabei in der oberen Säulenhälfte liegenbleibenden Komplex I eluierte man dann mit Toluol/Ethanol (1/1). Nach Eindampfen zur Trockne und Umkristallisieren des Rückstandes aus Hexan erhielt man 0.40–0.50 g (41–51%) I als hellgelbe Kristalle. Gef.: C, 46.60; H, 4.72; P, 11.59. $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{IrO}_7\text{P}_3$ (821.8) ber.: C, 46.77; H, 4.91; P, 11.31%.

$$\overline{\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-4,6}\text{-CH}_2\text{-2}][\text{PhP}(\text{OMe})_2]_3} \text{ (II)}$$

Entsprechend I aus 1.30 g (1.5 mmol) $\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ [2] und 1.2 ml Benzolphosphonigsäuredimethylester. Ausb.: 0.75–0.80 g (59–63%) blassgelber Komplex II. Gef.: C, 48.41; H, 5.24; P, 11.07. $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{IrO}_7\text{P}_3$ (849.8) ber.: C, 48.05; H, 5.22; P, 10.93%.

$$\overline{\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-4,6}\text{-CH}_2\text{-2}][\text{PhP}(\text{OEt})_2]_3} \text{ (III)}$$

Analog I und II aus 1.30 g (1.5 mmol) $\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ und 2.0 ml $\text{PhP}(\text{OEt})_2$ (ca. 10 mmol) durch einstündiges Rühren in 20 ml Toluol und anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung. Ausb.: 0.49–0.62 g (35–44%) III als hellgelbes Pulver. Gef.: C, 51.31; H, 6.07; P, 10.12. $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{IrO}_7\text{P}_3$ (934.0) ber.: C, 51.44; H, 6.04; P, 9.95%.

$$\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{POMe})(\text{PPh}_3)] \text{ (IV)}, \text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{POMe})_2] \text{ (V)} \text{ und } \overline{\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-4,6}\text{-CH}_2\text{-2}](\text{Ph}_2\text{POMe})_3} \text{ (VI)}$$

1.30 g (1.5 mmol) $\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ liess man mit 2.1 ml Ph_2POMe (ca. 10 mmol) in 20 ml Toluol über Nacht reagieren. Nach Einengen auf etwa 2 ml fällte man durch Zugabe von Hexan unter kräftigem Rühren 0.55–0.70 g (37–47%) VI als hellgelbes Pulver aus, welches mit Hexan gewaschen wurde. Gef.: C, 59.90; H, 5.13; P, 9.46. $\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{IrO}_4\text{P}_3$ (988.1) ber.: C, 59.57; H, 5.10; P, 9.40%.

Die Eindampfrückstände der vereinigten Mutterlaugen je drei solcher Ansätze wurden an Kieselgel 60 (Merck) auf einer Säule (30 × 1 cm) chromatographiert, wobei man mit Hexan/Toluol (7/3) zunächst ein Gemisch von PPh_3 und Ph_2POMe entfernte. Mit Toluol liessen sich dann die Iridium(I)-Komplexe IV und V gemeinsam als orange Zone eluieren. Durch Einengen und nachfolgende Zugabe von Hexan wurden aus dieser Fraktion 0.32–0.38 g eines durch Kristallisation oder Chromatographie nicht vollständig trennbaren Gemischs von IV und V isoliert, welches spektroskopisch identifiziert wurde. Das Auswaschen der Säule mit Toluol/Ethanol (1/1) erbrachte weitere 500 mg der cyclometallierten Verbindung VI.

Den reinen Komplex V erhielt man aus dem metallazyklischen Derivat VI durch thermische Ringöffnung. Hierzu wurden 0.99 g (1.0 mmol) VI 15–30 min in 30 ml siedendem Toluol erhitzt. Nach Abkühlen und weitgehendem Einengen kristallisierte man durch vorsichtiges Versetzen mit Hexan 0.61–0.68 g orange gefärbtes V (79–88%). Gef.: C, 55.72; H, 4.46. $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{IrO}_3\text{P}_2$ (771.8) ber.: C, 56.03; H, 4.83%.

Dank

Mein Dank gilt der DFG, Bonn, und der Firma Degussa, Hanau, für ihre grosszügige Unterstützung.

Literatur

- 1 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, J. Organometal. Chem., 251 (1983) 123.
- 2 L. Dahlenburg, V. Sinnwell und D. Thoennes, Chem. Ber., 111 (1978) 3367.
- 3 R.A. Hoffman, S. Forsen und B. Gestblom in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), Analysis of NMR Spectra, NMR - Basic Principles and Progress, Vol. 5, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg, 1971, S. 74.
- 4 J. Chatt und J.M. Davidson, J. Chem. Soc., (1965) 843.

- 5 H.H. Karsch, H.F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 630; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 637; *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2200.
- 6 H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2213, 2222, 2699; *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1650; *Inorg. Synth.*, 20 (1980) 69.
- 7 R.B. Calvert und J.R. Shapley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5225; *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7726.
- 8 C. Crocker, R.J. Errington, R. Markham, C.J. Moulton und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 387.
- 9 J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5087.
- 10 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, *J. Organometal. Chem.*, 251 (1983) 103.