

Ligandeninduzierte intramolekulare oxidative Additionen von Methyl-C–H-Bindungen: *ortho*-methylsubstituierte Arylkomplexe des Iridiums(I) und deren Reaktionen mit Phosphinen und Phosphiten

Lutz Dahlenburg^{a)}*, Volker Sinnwell^{b)} und Detlef Thoennes^{a)}

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie^{a)} sowie Institut für Organische Chemie und Biochemie^{b)} der Universität Hamburg,

Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 30. Januar 1978

Durch Umsetzung von $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{PEt}_3$) mit den entsprechenden Lithiumarylen wurden *ortho*-substituierte Toly-, Xylyl- und Mesitylkomplexe des Typs $[\text{Ir}(\text{Me}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n})(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{Me}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n} = 2\text{-MeC}_6\text{H}_4; 2,3\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3; 2,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3; 2,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3; 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3; 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) dargestellt. Mit Ausnahme von $[\text{Ir}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Ir}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, welche *cis-trans*-Isomerie zeigen, erweisen sich diese Verbindungen aufgrund ihrer $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren als *trans*-konfiguriert. Am Beispiel des Komplexes *cis*- $[\text{Ir}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, der mit Phosphinen PR_3 unter Bildung von *trans*- $[\text{Ir}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$) reagiert, wird gezeigt, daß Phosphin-Austauschreaktionen unter Erhalt der Aryl-Iridium(I)-Gruppierung verlaufen. Dagegen führt die Reaktion von $[\text{Ir}(\text{Me}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n})(\text{CO})\text{L}_2]$ mit Phosphiten $\text{P}(\text{OR})_3$ zu dreifach substituierten Produkten, welche aufgrund ihrer IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren als cyclometallierte Hydridoiridium(III)-Komplexe des Typs *fac*- $[\text{IrH}(2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Me}_{n-1})\{\text{P}(\text{OR})_3\}_3]$ [$2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Me}_{n-1} = 2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4; 2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}(3); 2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}(4); 2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}(5); 2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}(6); 2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2(4,6)$]; $\text{P}(\text{OR})_3 = \text{P}(\text{OMe})_3, \text{P}(\text{OEt})_3, \text{P}(\text{OPh})_3$] zu formulieren sind; d. h. durch den Austausch der Carbonylgruppe und der beiden P-Donorliganden L von $[\text{Ir}(\text{Me}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n})(\text{CO})\text{L}_2]$ gegen drei P-Donatoren $\text{P}(\text{OR})_3$ werden unter milden Bedingungen ablaufende intramolekulare oxidative Additionen zwischen den C–H-Bindungen der *ortho*-Methylsubstituenten und dem Zentralmetall ausgelöst. Diese ungewöhnliche ligandeninduzierte Metallierung von Methyl-C–H-Bindungen wird diskutiert und mit einigen vermutlich verwandten *ortho*-Metallierungsreaktionen aromatischer C–H-Bindungen verglichen.

Ligand-Induced Intramolecular Oxidative Additions of Methyl C–H Bonds: *ortho*-Methyl Substituted Aryl Complexes of Iridium(I) and their Reactions with Phosphines and Phosphites

ortho-Substituted tolyl, xylyl, and mesityl complexes of the type $[\text{Ir}(\text{Me}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n})(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{Me}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n} = 2\text{-MeC}_6\text{H}_4; 2,3\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3; 2,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3; 2,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3; 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3; 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{PEt}_3$) have been prepared from $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ and the corresponding lithium aryls. With the exceptions of $[\text{Ir}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{Ir}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ showing *cis-trans* isomerism, these compounds turn out to be *trans*-configured as follows from their ^1H and ^{31}P NMR spectra. Phosphine exchange reactions proceed with preservation of the aryl-iridium(I) moiety as has been demonstrated for *cis*- $[\text{Ir}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ which reacts with phosphines PR_3 to give *trans*- $[\text{Ir}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$

($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$). With phosphites P(OR)_3 , however, the complexes $[\text{Ir}(\text{Me}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n})(\text{CO})\text{L}_2]$ form triply-substituted products which, on the basis of their IR, ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectra, prove to be cyclometalated hydridoiridium(III) complexes of the type $\text{fac-}[\text{IrH}(2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Me}_{n-1})\{\text{P(OR)}_3\}_3]$ [$2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Me}_{n-1} = 2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}$ -(3); $2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}$ -(4); $2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}$ -(5); $2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}$ -(6); $2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2$ -(4,6); $\text{P(OR)}_3 = \text{P(OMe)}_3, \text{P(OEt)}_3, \text{P(OPh)}_3$]; i. e. substitution of both the carbonyl group and the two P-donating ligands L of $[\text{Ir}(\text{Me}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n})(\text{CO})\text{L}_2]$ by three P-donors P(OR)_3 promotes facile intramolecular oxidative additions between the C–H bonds of the *ortho*-methyl groups and the central metal. This unusual ligand-induced metalation of methyl C–H bonds is discussed and compared with some *ortho*-metalation reactions of aromatic C–H bonds.

Die Spaltung von C–H-Bindungen in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen hat wegen ihrer Vielfältigkeit und der damit verbundenen Anwendungsmöglichkeiten in Koordinationschemie, organischer Synthese und Komplexkatalyse im Laufe der letzten Jahre zunehmende Beachtung erfahren^{1–5)}. Wasserstoffabstraktionen aus aliphatischen C–H-Bindungen verlaufen in der Regel unter Bildung cyclometallierter Produkte^{3, 5)}, wobei sich besonders leicht solche Bindungen spalten lassen, die durch α -ständige aromatische Systeme⁶⁾ oder benachbarte Koordinationszentren⁷⁾ für den Bindungsbruch bereits aktiviert sind. Gleichwohl gibt es auch für Cyclometallierungen nichtaktivierter Alkyl-C–H-Bindungen gesicherte Beispiele⁸⁾. In beiden Fällen leistet die Anwesenheit sperriger Substituenten im metallierbaren Liganden einen reaktionsfördernden Beitrag, was auf verminderte sterische Gruppenhäufung im cyclometallierten Komplex zurückgeführt wird⁹⁾. Im Gegensatz zu diesen Nachbargruppeneffekten, die in den spezifischen Strukturen der jeweiligen Substratmoleküle begründet sind, ist über den Einfluß, den die angreifenden Zentralmetalle in Verbindung mit den an ihnen haftenden restlichen Liganden auf die Metallierung nehmen können, nur wenig bekannt. Unsere Untersuchungen an *ortho*-methylsubstituierten Arylkomplexen des Iridiums(I), über die nachstehend berichtet wird¹⁰⁾, zeigen nun, daß an Methyl-C–H-Bindungen verlaufende Metallierungsreaktionen durch bestimmte Ligandensysteme ausgelöst, durch andere jedoch offenkundig unterdrückt werden.

¹⁾ I. S. Kolomnikov, V. P. Kukolev und M. E. Volpin, Russ. Chem. Rev. **43**, 399 (1974).

²⁾ G. W. Parshall, Acc. Chem. Res. **8**, 113 (1975).

³⁾ J. Dehand und M. Pfeffer, Coord. Chem. Rev. **18**, 327 (1976).

⁴⁾ H. P. Abicht und K. Issleib, Z. Chem. **17**, 1 (1977).

⁵⁾ M. I. Bruce, Angew. Chem. **89**, 75 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 73 (1977).

⁶⁾ Z. B. A. J. Cheney und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 754, 860; D. F. Gill, B. E. Mann und B. L. Shaw, ebenda **1973**, 270; M. A. Bennett, R. N. Johnson und I. B. Tomkins, J. Organomet. Chem. **128**, 73 (1977).

⁷⁾ Z. B. J. Chatt und J. M. Davidson, J. Chem. Soc. **1965**, 843; F. A. Cotton, D. L. Hunter und B. A. Frenz, Inorg. Chim. Acta **15**, 155 (1975); J. W. Rathke und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3272 (1975); H. H. Karsch, H. F. Klein und H. Schmidbauer, Chem. Ber. **110**, 2200 (1977).

⁸⁾ R. Mason, M. Textor, N. Al-Salem und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 292; H. tom Dieck und M. Svoboda, Chem. Ber. **109**, 1657 (1976); R. G. Goel und G. G. Montemayor, Inorg. Chem. **16**, 2183 (1977); S. Hietkamp, D. J. Stufkens und K. Vrieze, J. Organomet. Chem. **139**, 189 (1977).

⁹⁾ B. L. Shaw, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3856 (1975).

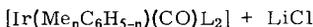
¹⁰⁾ Vorläufige Mitteilung: L. Dahlenburg, D. Rehder, W. Reith, W. Stränz und D. Thoennes, Trans. Met. Chem. **1**, 206 (1976).

Darstellung, *cis-trans*-Isomerie und Substitutionsreaktionen ortho-methylsubstituierter Aryliridium(I)-Komplexe

Nach Gl. (1) erhält man die auf den *Vaska*schen Komplex **1a** zurückführbaren *ortho*-substituierten Toly-, Xylyl- und Mesitylderivate **2a**, **3a–d** und **4a** durch Umsetzung von **1a** mit den entsprechenden Lithiumarylen in etherischer Suspension. Dieses Verfahren, das wir bereits früher zur Darstellung einer Vielzahl in verschiedener Weise ringsubstituierter Arylderivate von **1a** benutzt hatten¹¹⁾, kann auch auf die Chlorokomplexe **1b** und **c** übertragen werden und liefert dann z. B. die Toly- und Mesitylverbindungen **2b** bzw. **4b** und **c** mit Methylphenyl- und Triethylphosphinliganden.



	L
1a	PPh ₃
b	PMePh ₂
c	PEt ₃



2a, b, 3a–d, 4a–c

	Me _n C ₆ H _{5-n}	L		Me _n C ₆ H _{5-n}	L		Me _n C ₆ H _{5-n}	L
2a	2-MeC ₆ H ₄	PPh ₃	3a	2,3-Me ₂ C ₆ H ₃	PPh ₃	4a	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	PPh ₃
b	2-MeC ₆ H ₄	PMePh ₂	b	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃	PPh ₃	b	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	PMePh ₂
			c	2,5-Me ₂ C ₆ H ₃	PPh ₃	c	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	PEt ₃
			d	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	PPh ₃			

Alle Arylkomplexe **2a–4c**¹²⁾ wurden anhand ihrer IR-, ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren (Tab. 1) charakterisiert.

Die Verbindungen **2b** und **4b** ergeben in der Protonenresonanz für die Phosphinmethylgruppen virtuelle Triplets des Spektrentyps H₃PP'H'₃, deren Auftreten an die Bedingung $|J(\text{PP}')| \gg |J(\text{PH}) - J(\text{P}'\text{H})|$ ¹⁴⁾ und damit in aller Regel¹⁵⁾ an eine *trans*-Anordnung der beiden Phosphinliganden geknüpft ist. Beim Komplex **4c** wird das Methylgruppen-Triplett durch die Methylenprotonen zu einer Pseudoquintett-Struktur aufgespalten, welche gleichfalls als charakteristisch für eine *trans*-planare Koordinationsgeometrie angesehen wird¹⁶⁾. Für **4b** und **c** wurde die *trans*-Konfiguration auch aus deren ³¹P-NMR-Spektren abgeleitet, in denen man die für die chemisch äquivalenten P-Kerne zweier *trans*-ständiger Phosphinliganden zu fordernden Singulett-Signale beobachtet.

¹¹⁾ L. Dahlenburg und R. Nast, J. Organomet. Chem. **110**, 395 (1976).

¹²⁾ Die bereits an anderer Stelle behandelten Komplexe **2a**¹¹⁾ und **4a**¹³⁾ wurden aus systematischen Gründen in Gl. (1) bzw. Tab. 1 mit aufgenommen.

¹³⁾ L. Dahlenburg und R. Nast, Angew. Chem. **88**, 127 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 110 (1976).

¹⁴⁾ R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

¹⁵⁾ Eine Unterscheidung von *cis-trans*-Isomeren mit Hilfe des Konzepts der virtuellen Kopplung scheint für Platinmetallkomplexe durchgehend möglich zu sein; vgl. z. B. P. R. Brookes und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1967**, 1079. Komplikationen ergeben sich dagegen bei Eisen(II)-Komplexen: G. M. Bancroft und E. T. Libbey, Can. J. Chem. **51**, 1482 (1973).

¹⁶⁾ G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5367 (1964); **88**, 704 (1966).

Das gleiche gilt für die Verbindungen **2a** sowie **3a–c**, die demnach ebenfalls *trans*-planare Strukturen aufweisen.

Demgegenüber fallen bei der Reaktion von **1a** mit 2,6-Xylyl- bzw. Mesityllithium Isomerengemische von *cis*-**3d** und *trans*-**3d** sowie von *cis*-**4a** und *trans*-**4a** an, die durch fraktionierte Kristallisation in die roten *cis*- und die orangegelben *trans*-Komponenten zerlegt werden können. Hauptbestandteile dieser Reaktionsprodukte sind die *cis*-Formen, welche ^{31}P -NMR-Spektren des AB-Typs zeigen [$cis\text{-}^2J(\text{P}_A\text{P}_B) \approx 22\text{ Hz}$].

Tab. 1. Ausgewählte IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **2a–4e**

Komplex	IR		^1H -NMR ^{a)}		^{31}P -NMR ^{b)} P–Ir–P δ
	$\nu(\text{CO})$ (KBr)	$[\text{cm}^{-1}]$ (CHCl_3)	Aryl-H ^{c)} δ	Aryl-CH ₃ δ	
2a	1939	1945		1.88, s (3 H)	23.8, s
2b	1935			2.27, s (3 H)	1.57, t ^{d)}
3a	1930	1943		1.71, s (3 H); 1.61, s (3 H)	24.4, s
3b	1941	1943		2.14, s (3 H); 1.83, s (3 H)	23.2, s
3c	1938	1944		1.92, s (3 H); 1.80, s (3 H)	24.3, s
<i>cis</i> - 3d	1960	1975		2.38, s (6 H)	27.0, 20.2 ^{e)}
<i>trans</i> - 3d	1937	1945		1.67, s (6 H)	23.0, s
<i>cis</i> - 4a	1954	1973	6.43, s (2 H)	2.35, s (6 H); 2.07, s (3 H)	26.7, 20.6 ^{f)}
<i>trans</i> - 4a	1949	1941	5.95, s (2 H)	1.92, s (3 H); 1.59, s (6 H)	22.8, s
4b	1932		6.47, s (2 H)	2.12, s (3 H); 2.01, s (6 H)	1.50, t ^{d)} 7.8, s
4c	1920		6.55, s (2 H)	2.28, s (6 H); 2.14, s (3 H)	1.05, quint ^{g)} 12.2, s
4d	1920		6.63, s (2 H)	2.17, s (3 H); 2.00, s (6 H)	1.67, t ^{d)}
4e	1940		6.87, s (2 H)	2.52, s (6 H); 2.27, s (3 H)	1.14, t ^{d)}

^{a)} **3d–4d**: in CDCl_3 (60 MHz); **2b, 4e**: in C_6D_6 (60 MHz); **2a, 3a–c**: in C_6D_6 (90 MHz); jeweils TMS int.

^{b)} **2a, 3a–4a**: in C_6D_6 (36.44 MHz); **4b, c**: in CDCl_3 (36.44 MHz); jeweils H_3PO_4 ext.

^{c)} **2a–3d**: Überlagert von PC_6H_5 -Resonanzen.

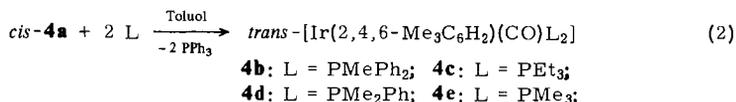
^{d)} Pseudotriplets der Breite $N = |^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{P}'\text{H})| = 6.9 (\pm 0.1)\text{ Hz}$.

^{e)} AB-Spektrum: $cis\text{-}^2J(\text{P}_A\text{P}_B) = 23.6\text{ Hz}$.

^{f)} AB-Spektrum: $cis\text{-}^2J(\text{P}_A\text{P}_B) = 21.7\text{ Hz}$.

^{g)} Pseudoquintett der Breite $N = |^3J(\text{PH}) + ^5J(\text{P}'\text{H})| = 15.5\text{ Hz}$.

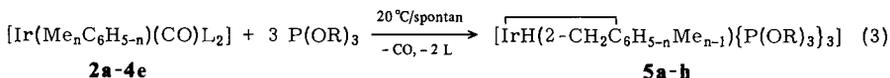
Am Beispiel des *cis*-Mesitylderivats **4a** läßt sich nun nachweisen, daß beim Austausch der beiden Triphenylphosphinliganden gegen andere tertiäre Phosphine [Gl. (2)] die Aryliridium(I)-Gruppierung (erwartungsgemäß) erhalten bleibt.



Wie man den ^1H -NMR-Spektren der Substitutionsprodukte **4b–e** (Tab. 1) entnimmt, verläuft der Phosphin-Austausch unter *cis*-*trans*-Isomerisierung. Anzeichen für eine Verdrängung auch des Carbonylliganden ergaben sich selbst bei hohen Phosphinkonzentrationen nicht.

Cyclometallierungsreaktionen der Komplexe 2a–4e

Setzt man die Verbindungen 2a–4e mit überschüssigem Phosphit um, so wird abweichend vom Reaktionsverhalten des Mesitylkomplexes 4a gegenüber tertiären Phosphinen stets auch der Carbonylligand verdrängt. Die hiernach zu erwartenden Aryltris(phosphit)iridium(I)-Komplexe lassen sich nach unseren bisherigen Erfahrungen jedoch weder isolieren noch nachweisen. Stattdessen erhält man auf dem Wege einer die Substitution begleitenden oder sich ihr unmittelbar anschließenden *ortho*-Methyladdition an das Zentralatom cyclometallierte Hydridoiridium(III)-Komplexe des Typs 5 [Gl. (3)].



	2-CH ₂ C ₆ H _{5-n} Me _{n-1} ¹⁷⁾		P(OR) ₃	aus
5a	2-CH ₂ C ₆ H ₄	= 2-Tolyl- α -yl	P(OMe) ₃	2a, 2b
b	2-CH ₂ C ₆ H ₃ Me-(3)	= 2,3-Xylyl- α -yl	P(OMe) ₃	3a
c	2-CH ₂ C ₆ H ₃ Me-(4)	= 2,4-Xylyl- α -yl	P(OMe) ₃	3b
d	2-CH ₂ C ₆ H ₃ Me-(5)	= 2,5-Xylyl- α -yl	P(OMe) ₃	3c
e	2-CH ₂ C ₆ H ₃ Me-(6)	= 2,6-Xylyl- α -yl	P(OMe) ₃	<i>cis</i> - 3d
f	2-CH ₂ C ₆ H ₂ Me ₂ -(4,6)	= Mesityl- α -yl	P(OMe) ₃	4a–e
g	2-CH ₂ C ₆ H ₂ Me ₂ -(4,6)	= Mesityl- α -yl	P(OEt) ₃	<i>cis</i> - 4a
h	2-CH ₂ C ₆ H ₂ Me ₂ -(4,6)	= Mesityl- α -yl	P(OPh) ₃	<i>cis</i> - 4a

Bei oktaedrischer Koordination sind für die Chelatkomplexe 5a–h drei Strukturisomere formulierbar (Abb. 1). Die ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen sind in Einklang mit der *facial*-oktaedrischen Konfiguration gemäß Abb. 1 a).

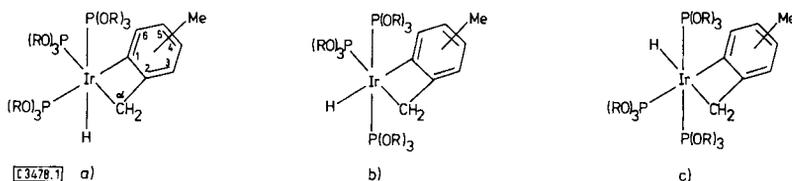


Abb. 1a–c). *fac*-oktaedrische (a) und *mer*-oktaedrische (b, c) Koordinationsmöglichkeiten der Komplexe 5a–h

Spektroskopische Untersuchungen der cyclometallierten Komplexe 5a–h

IR- und ¹H-NMR-Spektren

Alle Produkte 5a–h zeigen in den IR-Spektren zwischen 2030 und 2080 cm⁻¹ scharfe Absorptionsbanden, welche sich den Ir–H-Valenzschwingungen von Hydridoiridium(III)-Verbindungen zuordnen lassen (Tab. 2). Der für Carbonyliridium(I)-Komplexe des Typs 2–4 charakteristische $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwischen 1920 und 1980 cm⁻¹ (Tab. 1) ist frei.

¹⁷⁾ Die gewählte Benennung und Numerierung des Grundgerüsts der cyclometallierten Liganden schließt an die Nomenklatur der Arylkomplexe 2a–4e an.

Tab. 2. IR- und ¹H-NMR-Daten der Komplexe **5a–h**

Komplex	IR ^{a)}		¹ H-NMR ^{b)}				
	$\nu(\text{IrH})$ [cm ⁻¹]	Aromaten-H δ	Aryl- CH ₃ ^{c)} δ	IrCH ₂ ^{d)} δ	IrH ^{e)} δ	<i>trans</i> - ² J(PH) [Hz]	Σ <i>cis</i> - ² J(PH) [Hz]
5a	2049	3-H: 7.45, d, br } 4-H: 7.16, dt } 5-H: 6.93, t, br } 6-H: 7.39, dd } f)	2.9	2.9	-10.82	187.5	40.0
5b	2043	4-H: 7.05, d, br } 5-H: 6.90, t, br } 6-H: 7.27, d, br } g)	2.42	2.8	-10.84	187.3	40.1
5c	2077	3-H: 7.25, s, br } 5-H: 6.76, d, br } 6-H: 7.28, d } h)	2.27	2.9	-10.79	187.8	40.0
5d	2032	3-H: 7.33, d } 4-H: 7.01, dd } 6-H: 7.19, s, br } i)	2.28	2.9	-10.78	187.1	40.0
5e	2055	3-H: 7.31, d, br } 4-H: 6.96, t, br } 5-H: 6.63, d, br } k)	2.52	2.9	-10.73	190.3	40.2
5f	2055	3-H: 7.10, s } 5-H: 6.48, s } l)	2.49 2.23	2.9	-10.70	190.8	40.5
5g	2051	3-H: 7.10, s } 5-H: 6.46, s } l)	2.47 2.20	3.2 2.8	-10.84	188.5	40.0
5h	2045	3-H: ^{m)} } 5-H: 6.34, s } l)	2.21 2.09	3.3 3.1	-9.76	224.0	42.5

a) In KBr.

b) 270 MHz, CDCl₃-Lösungen, TMS int.; POCH₃-Resonanzen von **5a–f** bei durchschnittlich $\delta = 3.66, 3.56, 3.44 (\pm 0.03)$, jeweils Dubletts der Breite $N = 11.0 (\pm 0.2)$ Hz.

c) Jeweils Singulett der relativen Intensität 3H.

d) Jeweils komplexe Multipletts der relativen Intensität 1H; Lagen der nicht tabellierten zweiten Teilspektren von **5a–f** infolge Superposition durch die POCH₃-Resonanzen unsicher.

e) Vgl. Abb. 2a.

f) ³J(H₃H₄) ≈ ³J(H₄H₅) ≈ ³J(H₅H₆) ≈ 7.5 Hz; ⁴J(H₄H₆) ≈ 1.0 Hz; ⁴J(H₃H₅) nicht beobachtet.

g) ³J(H₄H₅) ≈ ³J(H₅H₆) ≈ 7.5 Hz; ⁴J(H₄H₆) nicht beobachtet.

h) ³J(H₅H₆) ≈ 8 Hz; ⁴J(H₃H₅) nicht beobachtet.

i) ³J(H₃H₄) ≈ 7.5 Hz; ⁴J(H₄H₆) ≈ 1.5 Hz.

k) ³J(H₃H₄) ≈ ³J(H₄H₅) ≈ 7.0 Hz; ⁴J(H₃H₅) nicht beobachtet.

l) ⁴J(H₃H₅) nicht beobachtet.

m) Überlagert von POC₆H₅-Resonanzen.

Die in den ¹H-NMR-Spektren von **5a–h** (Tab. 2) bei hohem Feld zu beobachtenden Signale bestätigen das Vorliegen von Ir–H-Bindungen. Infolge dreier HIRP-Kopplungen stellen sich die Resonanzen bei 90 MHz als weit voneinander getrennte Dubletts von Triplets dar. Diese Aufspaltungsmuster sind als X-Teilspektren von ABCX-Systemen (A, B, C = P-Kerne; X = Proton) anzusehen, zu deren Auswertung man zweckmäßigerweise die ABPX-Näherung heranzieht¹⁸⁾. Als Abstand der Triplettzentren ergeben sich

¹⁸⁾ R. A. Hoffman, S. Forsen und B. Gestblom in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, NMR, Basic Principles and Progress, Bd. 5, S. 79 ff., Springer-Verlag, Berlin, 1971.

hiernach die Kopplungskonstanten ${}^2J(\text{P}_p\text{H})$ im Mittel zu etwa 190 Hz, während man aus der Differenz der äußeren Linien der Einzeltripletts die Summe $|{}^2J(\text{P}_A\text{H}) + {}^2J(\text{P}_B\text{H})|$ zu durchschnittlich 40 Hz bestimmt. Erfahrungsgemäß liegen in oktaedrischen Platinmetallkomplexen die *trans*-Kopplungskonstanten ${}^2J(\text{XY})$ ($\text{X}, \text{Y} = {}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}, {}^{31}\text{P}$) etwa eine Größenordnung über den Werten der entsprechenden *cis*-Kopplungen¹⁹⁾. Daher lassen sich die Beträge von ca. 190 Hz einer *trans*-HirP-Kopplung, die mit Werten von etwa 40 Hz für die Summe zweier Kopplungskonstanten den entsprechenden *cis*-Kopplungen zuordnen. Schon dadurch wird für die Komplexe **5a–h** eine *fac*-oktaedrische Konfiguration belegt.

Bei 270 MHz zeigen die einzelnen Komponenten der Ir–H-Multipletts eine zusätzliche Aufspaltung von ca. 1.5 Hz (Abb. 2a). Wir führen dies auf Kopplung mit einem der Vier-ring-Methylenprotonen zurück. Allerdings läßt sich eine solche HirCH-Kopplung anhand der IrCH₂-Signale nicht mit letzter Sicherheit bestätigen. In diesen bei $\delta \approx 3$ zentrierten Multipletts führen bereits die geminale HCH-Kopplung sowie die sechs möglichen HCirP-Kopplungen zur teilweisen Superposition von Linien und damit zur Verbreiterung, so daß eine Differenz von ca. 1.5 Hz zwischen zwei Signalen unaufgelöst bleibt. Überdies kommt es bei **5a–f** noch zur Überlagerung mit den Resonanzen der Trimethylphosphitliganden. Insgesamt sind die intensitätsschwachen IrCH₂-Multipletts daher nur wenig aussagekräftig.

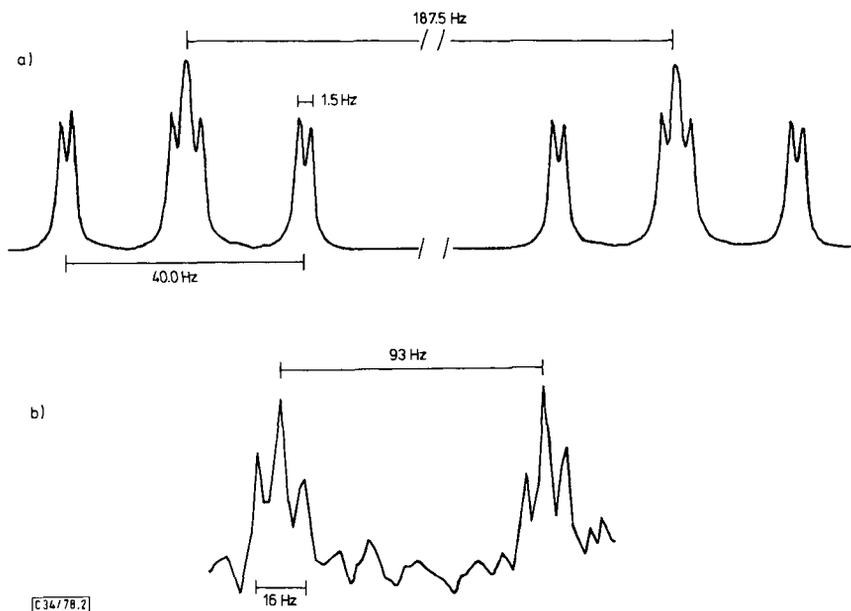


Abb. 2.

- a) IrH-¹H-NMR-Resonanz (270 MHz) von **5a** in CDCl₃ (TMS int.): $\delta = -10.82$; ${}^{\text{trans-}}{}^2J(\text{PH}) = 187.5$ Hz; $\Sigma {}^{\text{cis-}}{}^2J(\text{PH}) = 40.0$ Hz; $J(\text{HirCH}) = 1.5$ Hz.
 b) IrCH₂-¹³C-NMR-Resonanz (67.88 MHz) von **5c**, CDCl₃-Lösung, $\delta(\text{CDCl}_3 \text{ int.}) = 76.9$: $\delta = 2.8$; ${}^{\text{trans-}}{}^2J(\text{PC}) = 93$ Hz; $\Sigma {}^{\text{cis-}}{}^2J(\text{PC}) = 16$ Hz

¹⁹⁾ B. E. Mann, Adv. Organomet. Chem. **12**, 135 (1974).

Gleichwohl lassen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erkennen, daß die Bildung der Hydridokomplexe **5a–h** auf Additionsreaktionen *ortho*-ständiger Methylgruppen an das Zentralmetall beruht. Während nämlich die Iridium(I)-Komplexe **2a–4e** für die Aryl- CH_3 -Gruppen Singulets der Totalintensität $n = 3, 6$ und 9H ergeben (Tab. 1), zeigen **5a–h** für diese Substituenten nur noch Signale mit einer $(n - 3)$ Protonen entsprechenden Gesamtintensität (Tab. 2). Bezeichnend ist auch der Übergang vom A_2 -Spektrum der Aromatenwasserstoffe 3-H und 5-H in den Mesitylderivaten **4a–e** zum AX-Spektrum in den cyclometallierten Komplexen **5f–h** (Tab. 1 u. 2).

Die Aromaten-*H*-Resonanzen von **5a–h** lassen sich bei 270 MHz in guter Näherung als Spektren 1. Ordnung behandeln. Mit Hilfe der Verschiebungsinkremente für die CH_3 -Substitution ist eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale möglich (Tab. 2).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren

Da das $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal der an das Metall gebundenen Methylengruppe von **5f** bei 22.63 MHz nur eine mäßig aufgelöste dd-ähnliche Struktur mit ungünstigem Signal/Rauschverhältnis ergab¹⁰⁾, wurden die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Trimethylphosphit-Komplexe **5a–f** bei 67.88 MHz aufgenommen (Tab. 3). Unter diesen Bedingungen erscheinen die IrCH_2 -Resonanzen als Dubletts von Pseudotripletts (Abb. 2b), wie dies bei *fac*-oktaedrischer Koordination in Analogie zur Aufspaltung des $\text{IrH}\cdot^1\text{H-NMR}$ -Signals zu erwarten ist. Wiederum erweist sich die Kopplungskonstante *trans*- $^2J(\text{PC})$ mit durchschnittlich 90 Hz als sehr viel größer als die entsprechenden *cis*-Kopplungen, deren

Tab. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Komplexe **5a–f**^{a)}

	Aromaten-C			Methyl-C δ	Methylen-C ^{b)}		
	$\delta(\text{C-1})^{\text{c)}$ $\delta(\text{C-3})^{\text{c)}$	$\delta(\text{C-2})$ $\delta(\text{C-5})$	$\delta(\text{C-4})$ $\delta(\text{C-6})$		δ	<i>trans</i> - $^2J(\text{PC})$ [Hz]	Σ <i>cis</i> - $^2J(\text{PC})$ [Hz]
5a	157.8 (31)	161.2	129.3		3.0	94	15
	128.1 (11)	123.0	119.0				
5b	158.0 (30)	160.1	130.6	19.5	1.5	94	15
	136.1 (10)	124.0	117.4				
5c	156.1 (30)	161.7	139.5	21.2	2.8	93	16
	128.8 (11)	124.4	119.0				
5d	158.1 (33)	158.6	130.6	20.5	2.5	93	15
	127.9 (12)	132.5	119.4				
5e	155.3 (31)	162.6	128.0	21.8	2.7	89	15
	126.3 (12)	126.9	133.4				
5f	153.2 (30)	162.8	137.5	21.4	2.1	88	16
	126.5 (12)	127.8	132.9				

^{a)} 67.88 MHz, CDCl_3 -Lösungen, $\delta(\text{CDCl}_3, \text{int.}) = 76.9$; POC-Resonanzen bei durchschnittlich $\delta = 52.2, 51.7, 51.3 (\pm 0.3)$, jeweils Dubletts der Breite $N = 5 (\pm 1)$ Hz.

^{b)} Vgl. Abb. 2b).

^{c)} S. Text; d, in Klammern *J* in Hz.

Summen sich zu etwa 15 Hz ergeben²⁰⁾. Sowohl das Aufspaltungsmuster als auch die gegenüber den Signalen der ringgebundenen Methyl-C-Atome ($\delta \approx 20$) beträchtliche Hochfeldverschiebung der Methylen-C-Resonanzen ($\delta \approx 2.5$)²¹⁾ läßt das Vorliegen cyclometallierter, über C-1 und C- α koordinierender Tolylyl-, Xylylyl- und Mesitylyl-Liganden in den Komplexen des Typs **5** als zweifelsfrei erscheinen.

Die Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome C-1 bis C-6 konnten anhand ihrer relativen Intensitäten bzw. aufgrund ihrer mittels der CH₃-Substituenteninkremente abschätzbaren chemischen Verschiebungen sowie durch „off-resonance“-Protonenentkopplung eindeutig zugeordnet werden. Die Sonderstellung der sowohl zum aromatischen Ring als auch zum Metallocyclus gehörenden Atome C-1 und C-2 gegenüber C-3 bis C-6 spiegelt sich in der außerordentlichen Verschiebung ihrer ¹³C-NMR-Signale nach niedrigem Feld wider (Tab. 3). Die ¹³C-NMR-Resonanz von C-1 erscheint als Dublett²²⁾, was wir einer *trans*-ClrP-Kopplung zuschreiben [$J(\text{PC}) \approx 30$ Hz]. Während die Signale von C-2 und C-6 nicht aufspalten, zeigt als einziges der noch verbleibenden Ringatome C-3 eine Dublett-Struktur [$J(\text{PC}) \approx 10$ Hz]. Die Ursache für die Vorzugsstellung dieses speziellen Kohlenstoffs bezüglich ¹³C-³¹P-Kopplung bleibt vorerst ungeklärt.

Ähnlich wie die entsprechenden ¹H-NMR-Resonanzen bei 270 MHz (Tab. 2) erscheinen auch die ¹³C-NMR-Signale der Trimethylphosphitliganden bei 67.88 MHz in Form dreier intensitätsgleicher Dubletts (Tab. 3). Dies zeigt die unterschiedliche chemische Umgebung dieser Liganden an und stützt den in Abb. 1a) gegebenen Strukturvorschlag.

³¹P-{¹H}-NMR-Spektren

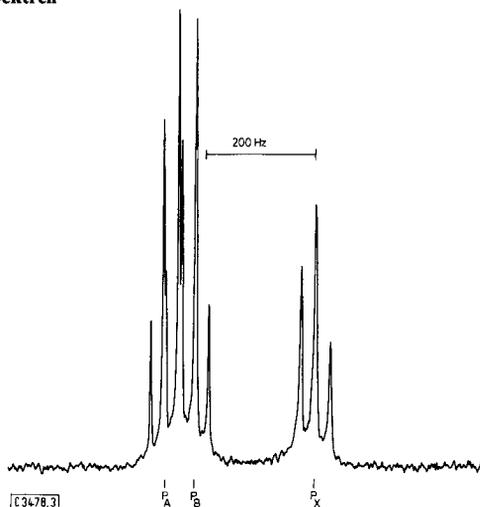


Abb. 3. ³¹P-NMR-Spektrum von **5e** (36.44 MHz, CDCl₃-Lösung, H₃PO₄ ext.): ABX-System mit $\delta(\text{P}_A) = 107.9$, $\delta(\text{P}_B) = 106.5$, $\delta(\text{P}_X) = 100.4$; $J(\text{P}_A\text{P}_B) = 23.2$ Hz, $J(\text{P}_A\text{P}_X) = 28.2$ Hz, $J(\text{P}_B\text{P}_X) = 26.2$ Hz

²⁰⁾ Aus der 22.63-MHz-¹³C-NMR-Resonanz der IrCH₂-Gruppierung von **5f** wurde die Summe der *cis*-ClrP-Kopplungen zunächst irrtümlich zu nur 7 Hz bestimmt¹⁰⁾.

²¹⁾ B. E. Mann, R. Pietropaolo und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. D 1971, 790.

²²⁾ Die Intensität dieses Signals ist sehr gering, so daß es bei nicht optimierten Meßbedingungen leicht übersehen werden kann.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von **5a–h** sind bei 36.44 MHz vom ABX-Typ (Abb. 3, Tab. 4), wobei wir den X-Teil dem zum Hydridoliganden *trans*-ständigen P-Kern zuschreiben. Die Richtigkeit dieser Zuordnung gibt sich bei lediglich partieller Entkopplung des metallgebundenen Wasserstoffs wegen der relativ zu den *cis*-PIrH-Kopplungen großen *trans*-Kopplung (s. o.) in einer deutlichen „off-resonance“-Aufspaltung allein des X-Teils zu erkennen.

Tab. 4. ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **5a–h** (36.44 MHz, CDCl_3 -Lösungen, H_3PO_4 ext.)^{a)}

	5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g	5h
$\delta(\text{P}_A)$	107.4	107.7	107.6	107.5	107.9	106.3	102.7	83.2
$\delta(\text{P}_B)$	105.4	105.8	105.4	105.7	106.5	104.8	101.7	79.6
$\delta(\text{P}_X)$	100.6	100.5	101.1	100.6	100.4	99.0	97.9	74.5
$J(\text{P}_A\text{P}_B)$ [Hz]	24.1	24.4	24.1	24.4	23.2	23.0	23.7	23.2
$J(\text{P}_A\text{P}_X)$ [Hz]	29.8	29.8	29.8	29.4	28.2	28.6	27.9	26.5
$J(\text{P}_B\text{P}_X)$ [Hz]	26.1	25.5	25.5	26.1	26.2	25.6	25.4	33.6

^{a)} ABX-Spektren (vgl. Abb. 3); AB-Teil: P-Kerne *trans*-ständig zu C; X-Teil: P-Kern *trans*-ständig zu H.

Wird bereits durch den ABX-Habitus der ^{31}P -NMR-Spektren von **5a–h** die nach Abb. 1a) zu fordernde und aufgrund der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten vermutete Nichtäquivalenz der drei P-Donatoren belegt, so erfährt die wechselseitige *cis*-oktaedrische Anordnung der Phosphitliganden ihre endgültige Bestätigung durch die Beträge der drei Kopplungskonstanten $^2J(\text{P}_A\text{P}_B)$, $^2J(\text{P}_A\text{P}_X)$ und $^2J(\text{P}_B\text{P}_X)$. Diese sind von vergleichbarer Größenordnung und liegen mit jeweils etwa 25–30 Hz in dem für *cis*-PMP-Kopplungen typischen Bereich²³⁾.

Diskussion

Die Komplexe **2a–4e** sind unter den Bedingungen ihrer Herstellung und Handhabung (ca. 20–80 °C) inert gegen intramolekulare, an den *ortho*-ständigen Methylgruppen ablaufende Metallierungsreaktionen. Dem steht die bei Raumtemperatur nahezu augenblicklich erfolgende, zu den Verbindungen **5a–h** führende oxidative C–H-Addition gemäß Gl. (3) gegenüber, welche offensichtlich durch die Variation der Ligandensysteme beim Übergang von **2a–4e** nach **5a–h** ausgelöst wird. Qualitativ erklären wir diesen Befund über die durch den Ligandenaustausch veränderten Ladungsverteilungen in den einzelnen Komplexen. Insbesondere nehmen wir an, daß durch den Austausch des stark elektronenanziehenden CO-Liganden und der zwei P-Donatoren PR_3 von **2a–4e** gegen die drei P-Donatoren $\text{P}(\text{OR})_3$ von **5a–h** die am Zentralatom verfügbare Elektronendichte merklich anwächst. Oxidative Additionen an die (bislang hypothetischen) Komplexe des Typs $[\text{Ir}(\text{Me}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n})\{\text{P}(\text{OR})_3\}_3]$ werden auf diese Weise erleichtert. Mangels anderer Reaktionspartner laufen sie an den dem Zentralmetall nächsten *ortho*-ständigen Methylgruppen ab. Zwar vernachlässigt diese Interpretation die unterschiedlichen Donator/

²³⁾ P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, J. R. Knihgt, M. G. Norton und B. F. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2220.

Akzeptor-Qualitäten von Phosphinen einerseits und Phosphiten andererseits, doch lassen sich auf dieser Basis die hier beschriebenen Methylgruppen-Additionen und einige schon länger bekannte *ortho*-Metallierungen aromatischer C–H-Bindungen auf ein gemeinsames auslösendes Moment zurückführen.

Während z. B. *Vaska*s Komplex **1a** erst in siedendem Diethylenglycol entsteht²⁴⁾, lagert sich die analoge tris(triphenylphosphin)-substituierte Verbindung $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$ in Lösung bereits bei Raumtemperatur allmählich in cyclometalliertes $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ um²⁵⁾. Auch läßt sich aus **1a** ein bei Raumtemperatur haltbares Methylderivat $[\text{Ir}(\text{Me})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ darstellen²⁶⁾, während $[\text{Ir}(\text{Me})(\text{PPh}_3)_3]$ selbst bei tiefen Temperaturen unter Eliminierung von Methan in $[\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ übergeht²⁷⁾. Schließlich ist der Carbonylbis(triphenylphosphit)-Komplex $[\text{IrCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{O}Ph)_3\}_2]$ als wohldefinierte Verbindung bekannt^{28, 29)}; dagegen führten alle Versuche, das Tris(triphenylphosphit)-Derivat $[\text{IrCl}\{\text{P}(\text{O}Ph)_3\}_3]$ zu isolieren, stattdessen zur Bildung von *ortho*-metalliertem $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})\{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{O}Ph)_2\}\{\text{P}(\text{O}Ph)_3\}_2]$ ^{29, 30)}. In allen Fällen erweisen sich also diejenigen Iridiumkomplexe, welche statt eines CO-Liganden und zweier P-Donatoren drei P-Donatormoleküle in ihren Koordinationssphären enthalten, als anfällig gegenüber intramolekularen oxidativen C–H-Additionen.

Unsere hier vorgestellten ersten Ergebnisse über ligandeninduzierte C–H-Metallierungsreaktionen haben uns veranlaßt, die Wirkungsweise weiterer variabler Ligandenkombinationen auf den Verlauf exemplarischer Metallierungsreaktionen zu untersuchen. Wir hoffen, dadurch die metallierungsfördernden bzw. -hemmenden Einflüsse, welche von den verschiedenartig aufgebauten Koordinationssphären von Übergangsmetallkomplexen ausgehen können, näher verstehen zu lernen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe (Da 123/1). Dem Institut für *Anorganische und Angewandte Chemie* gilt unser Dank für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Schließlich sei an dieser Stelle den Damen und Herren *G. Brückner, M. Greiner, U. Hartkopf, A. Jahn, Y. Pareik, W. Röben* und *H. Schmidt* für die gewissenhafte Ausführung zahlreicher präparativer Arbeiten gedankt.

²⁴⁾ *L. Vaska* und *J. W. Di Luzio*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2784 (1961).

²⁵⁾ *M. A. Bennett* und *D. L. Milner*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6983 (1969).

²⁶⁾ *L. Dahlenburg* und *R. Nast*, *J. Organomet. Chem.* **71**, C 49 (1974); *S. Zecchin, G. Schiavon, G. Pilloni* und *M. Martelli*, ebenda **110**, C 45 (1976).

²⁷⁾ *J. Schwartz* und *J. B. Cannon*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6226 (1972).

²⁸⁾ *W. Strohmeier* und *T. Onoda*, *Z. Naturforsch., Teil B* **23**, 1377 (1968).

²⁹⁾ *E. W. Ainscough, S. D. Robinson* und *J. J. Levison*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3413.

³⁰⁾ *M. A. Bennett* und *R. Charles*, *Aust. J. Chem.* **24**, 427 (1971).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Atmosphäre in trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. — 1H -NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz); Perkin-Elmer R 32 (90 MHz); Bruker WH 90 (90 MHz); Bruker WH 270 (270 MHz). — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH 270 (67.88 MHz). — ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WH 90 (36.44 MHz).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von

trans-Carbonyl(2-tolyl)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (**2a**)

trans-Carbonylbis(triphenylphosphin)(2,3-xylyl)iridium(I) (**3a**)

trans-Carbonylbis(triphenylphosphin)(2,4-xylyl)iridium(I) (**3b**)

trans-Carbonylbis(triphenylphosphin)(2,5-xylyl)iridium(I) (**3c**)

Zu 3.90 g (5.0 mmol) **1a**³¹⁾, suspendiert in 750 ml Ether, werden 7.5 mmol des entsprechenden Lithiumaryls in Form einer ca. 0.5 M Lösung pipettiert. Nach 1.5 h Rühren und Filtrieren versetzt man mit 75 ml Ethanol, dampft den Ether bei Normaldruck ab und bringt durch langsames Abkühlen zur Kristallisation: orangegelbe Kristalle, Ausb. 3.20 g (77%) **2a**, 3.44 g (81%) **3a**, 3.61 g (85%) **3b** bzw. 2.65 g (62%) **3c**.

2a: $C_{44}H_{37}IrOP_2$ (835.9) Ber. C 63.22 H 4.46 Ir 22.99 P 7.41
Gef. C 63.41 H 4.44 Ir 23.01 P 7.35
Molmasse 811 (dampfdruckosmometr. in Toluol)

3a–c: $C_{45}H_{39}IrOP_2$ (850.0) Ber. C 53.59 H 4.63 Ir 22.61 P 7.29
3a: Gef. C 53.87 H 4.60 P 7.20 Molmasse 839
3b: Gef. C 53.92 H 4.60 Ir 22.58 P 7.16 Molmasse 845
3c: Gef. C 53.67 H 4.58 P 7.18 Molmasse 841
(Molmassen jeweils dampfdruckosmometr. in Toluol)

cis- und *trans*-Carbonylbis(triphenylphosphin)(2,6-xylyl)-iridium(I) (*cis*- und *trans*-**3d**): 6.25 g (8.0 mmol) **1a**³¹⁾ werden in 1500 ml Ether suspendiert und mit 12.0 mmol 2,6-Xylyllithium (42.9 ml einer 0.28 M etherischen Lösung) versetzt. Nach 15 min Rühren und raschem Filtrieren gibt man 150 ml Ethanol hinzu und kristallisiert durch Abdampfen von ca. 800 ml Ether reines rotes *cis*-**3d**: 3.57–3.68 g (52–54%). Durch vollständiges Entfernen des Ethers aus dem Filtrat werden dann etwa 0.70 g (10%) eines Gemisches von *cis*- und *trans*-**3d** abgeschieden. Aus der Mutterlauge kristallisieren innerhalb 15 h bei 0°C ca. 0.90 g (13%) reines orangegelbes *trans*-**3d**.

$C_{45}H_{39}IrOP_2$ (850.0) Ber. C 53.59 H 4.63 P 7.29
cis Gef. C 53.76 H 4.61 P 7.24
trans Gef. C 53.84 H 4.63 P 7.19

cis- und *trans*-Carbonyl(mesityl)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (*cis*- und *trans*-**4a**): Die Darstellung und Trennung der Isomeren wie vorstehend; z. B. erhält man aus 7.80 g (10.0 mmol) **1a**³¹⁾ und 15.0 mmol Mesityllithium in 1500 ml Ether 4.7–5.4 g (54–63%) rotes *cis*-**4a** und ca. 0.5 g (6%) gelbes *trans*-**4a**¹³⁾.

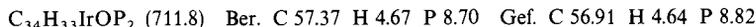
$C_{46}H_{41}IrOP_2$ (864.0) Ber. C 63.95 H 4.78 Ir 22.25 P 7.17
cis Gef. C 63.94 H 4.83 Ir 22.02 P 7.09 Molmasse 854
trans Gef. C 64.18 H 4.84 Ir 21.97 P 7.10 Molmasse 849
(Molmassen jeweils dampfdruckosmometr. in Toluol)

trans-Carbonylbis(methyldiphenylphosphin)(2-tolyl)iridium(I) (**2b**): Zur Lösungssuspension von 1.97 g (3.0 mmol) **1b**³²⁾ in 300 ml Ether pipettiert man 7.9 ml einer 0.57 M etherischen Lösung

³¹⁾ K. Vrieze, Inorg. Synth. **11**, 101 (1968).

³²⁾ J. P. Collman und J. W. Kang, J. Am. Chem. Soc. **89**, 844 (1967).

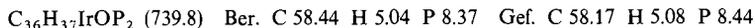
von 2-Tolylolithium (4.5 mmol). Nach 2 h Rühren und Filtrieren wird i. Vak. auf etwa 10 ml eingengt. Durch Zugabe von 10 ml Ethanol scheidet man 0.72 g (34%) feinkristallines tiefgelbes **2b** ab.



trans-Carbonyl(*mesityl*)bis(*methyl*diphenylphosphin)iridium(I) (**4b**)

a) Wie **2b** aus 1.97 g (3.0 mmol) **1b** und 4.5 mmol Mesityllithium in 300 ml Ether; Ausb. 1.05 g (47%) orangegelbes kristallines **4b**.

b) Zu 0.86 g (1.0 mmol) *cis*-**4a** in 20 ml Toluol pipettiert man 1.2 ml (ca. 6 mmol) Methyl-diphenylphosphin. Nach 2 h Rühren wird i. Vak. auf etwa 2 ml eingengt und mit 10 ml Ethanol versetzt. Beim Stehenlassen über Nacht kristallisieren 0.61 g (82%) **4b**.

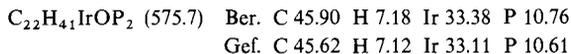


trans-Carbonyl(*mesityl*)bis(*triethyl*phosphin)iridium(I) (**4c**)

a) Entsprechend der Darstellung von **2b** aus 1.47 g (3.0 mmol) **1c**³³⁾ und 4.5 mmol Mesityllithium in 300 ml Ether; Ausb. 0.32 g (19%) leuchtend gelbes **4c**.

b) Aus 0.86 g (1.0 mmol) *cis*-**4a** und 0.9 ml (ca. 6 mmol) Triethylphosphin in 20 ml Toluol, wie für **4b** unter Methode b) beschrieben; Ausb. 0.24 g (42%).

c) Man rührt 0.86 g (1.0 mmol) *cis*-**4a** 15 min in 5 ml unverdünntem Triethylphosphin, versetzt anschließend mit 10 ml Ethanol und dampft i. Vak. bis zur zähflüssigen Konsistenz ein. Nach Aufnehmen in 10 ml Ether und erneuter Zugabe von Ethanol (50 ml) kristallisieren 0.43 g (75%) **4c**.



trans-Carbonylbis(*dimethyl*phenylphosphin)(*mesityl*) iridium(I) (**4d**) und *trans*-Carbonyl(*mesityl*)bis(*trimethyl*phosphin)iridium(I) (**4e**): Entsprechend der Darstellung von **4b** und **c** nach Methode b) aus 1.0 mmol *cis*-**4a** und ca. 6 mmol Dimethylphenylphosphin bzw. Trimethylphosphin. Im Gegensatz zu **4b** und **c** sind **4d** und **e** sowohl in polaren (Ethanol) als auch in unpolaren (Hexan) Lösungsmitteln relativ gut löslich und können daher nur bei tiefen Temperaturen zur Kristallisation gebracht werden. Das hierbei mitkristallisierende PPh₃ läßt sich auch durch wiederholtes Umkristallisieren nicht vollständig abtrennen. Auf die Bestimmung der Ausbeuten sowie auf Elementaranalysen wurde daher verzichtet. Die erfolgte Bildung von **4d** und **e** läßt sich jedoch IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisen (Tab. 1).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von

fac-Hydrido(2-tolyl- α -yl)tris(trimethylphosphit)iridium(III) (**5a**)

fac-Hydridotris(trimethylphosphit)(2,3-xyl- α -yl)iridium(III) (**5b**)

fac-Hydridotris(trimethylphosphit)(2,4-xyl- α -yl)iridium(III) (**5c**)

fac-Hydridotris(trimethylphosphit)(2,5-xyl- α -yl)iridium(III) (**5d**)

fac-Hydridotris(trimethylphosphit)(2,6-xyl- α -yl)iridium(III) (**5e**)

fac-Hydrido(*mesityl*- α -yl)tris(trimethylphosphit)iridium(III) (**5f**)

Zu den orange gefärbten Lösungen von jeweils 1.5 mmol der Komplexe **2a**–**4e** in 20 ml Toluol pipettiert man 1.1 ml (ca. 9 mmol) Trimethylphosphit. Infolge der spontanen Bildung der cyclo-metallierten Komplexe **5a**–**f** nehmen die Lösungen dabei nahezu augenblicklich eine blaßgelbe Farbe an. Nach 10 min Rühren (*cis*-**3d** und *cis*-**4a** werden wegen ihrer vergleichsweise geringen Löslichkeit 60 min in Gegenwart des Phosphits gerührt) wird i. Vak. auf ca. 2 ml eingengt. Die verbleibenden hellgelben Konzentrate filtriert man mit etwa 30 ml Toluol über eine mit Fractogel PVA 500 (Merck) gefüllte Säule (l = 30 cm, \varnothing = 1 cm). Danach engt man erneut i. Vak. auf ca. 2 ml

³³⁾ A. J. Deeming und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1968**, 1887.

ein und chromatographiert die Rückstände auf einer Säule gleicher Dimension an Kieselgel 60 (Merck). Zunächst werden mit etwa 60 ml Toluol noch verbliebene Reste der bei der Reaktion freigesetzten Phosphine entfernt. Die hierbei im oberen Säulendrittel liegenbleibenden Komplexe **5a–f** eluiert man anschließend mit 40 ml Toluol/Ethanol(1:1). Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren der Rückstände aus Hexan erhält man **5a–f** in Form blaßgelber Kristalle. Ausb. 0.41–0.56 g (42–57%) **5a**; 0.75 g (75%) **5b**; 0.73 g (73%) **5c**; 0.68 g (68%) **5d**; 0.84 g (84%) **5e**; 0.53–0.78 g (52–76%) **5f**.

5a $C_{16}H_{34}IrO_9P_3$ (655.6) Ber. C 29.31 H 5.23 P 14.17
Gef. C 29.59 H 5.19 P 14.09
Molmasse 649 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

$C_{17}H_{36}IrO_9P_3$ (669.6) Ber. C 30.49 H 5.42 P 13.88
5b Gef. C 30.71 H 5.40 P 13.73 Molmasse 674
5c Gef. C 30.68 H 5.39 P 13.71 Molmasse 682
5d Gef. C 30.62 H 5.37 P 13.84 Molmasse 684
5e Gef. C 30.66 H 5.46 P 13.78 Molmasse 677
(Molmasse dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

5f $C_{18}H_{38}IrO_9P_3$ (683.6) Ber. C 31.63 H 5.60 P 13.59
Gef. C 31.86 H 5.54 P 13.49
Molmasse 688 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

fac-Hyrido(*mesityl- α -yl*)tris(*triethylphosphit*)iridium(III) (**5g**): Entsprechend der Darstellung von **5a–f** aus 1.30 g (1.5 mmol) *cis*-**4a** und 1.6 ml (ca. 9 mmol) Triethylphosphit; Ausb. 0.85 g (70%) hellgelbes **5g**.

$C_{27}H_{56}IrO_9P_3$ (809.9) Ber. C 40.04 H 6.97 P 11.47
Gef. C 40.32 H 6.93 P 11.41
Molmasse 805 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

fac-Hyrido(*mesityl- α -yl*)tris(*triphenylphosphit*)iridium(III) (**5h**): Zu 1.30 g (1.5 mmol) *cis*-**4a** in 20 ml Toluol pipettiert man 1.6 ml (ca. 6 mmol) Triphenylphosphit. Nach 60 min Rühren wird i. Vak. auf etwa 2 ml eingeengt und der Rückstand unter stetigem Rühren langsam mit 20 ml Hexan versetzt. Innerhalb 15 h kristallisieren 1.64 g (88%) blaßgelbes **5h**.

$C_{63}H_{56}IrO_9P_3$ (1242.3) Ber. C 60.91 H 4.54 P 7.48
Gef. C 60.76 H 4.55 P 7.54
Molmasse 1237 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)