

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXXI<sup>1)</sup>Cyclometallierung bei *N*-*tert*-Butyl-Phosphor-Stickstoff-IridiumkomplexenOtto J. Scherer\*, Matthias Flörchinger †, Karin Göbel, Jürgen Kaub\*<sup>1)</sup> und William S. Sheldrick\*<sup>1)</sup>Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 18. Januar 1988

Die Umsetzung von  $R^1R^2N-P=NR^3$  (**1**) ( $R^1 = SiMe_3, tBu, i-C_3H_7$ ;  $R^2 = R^3 = SiMe_3, tBu$ ) mit  $[M(COD)(\mu-Cl)]_2$  (**2**),  $M = Rh, Ir$ , ergibt die Amino(imino)phosphan-Komplexe **3**, deren P=N-Bindung Methanol unter Bildung der Diamidophosphit-Komplexe **4** addiert. Die Iridiumverbindungen von **4** ergeben bereits unterhalb von  $0^\circ C$  Cyclometallierung einer *t*Bu-Methylgruppe ( $R^2$ ) unter Bildung der Hydrido-Iridium-Metallaheterocyclen **5**. Von **4b** und **5a** wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt.

Die C-H-Metallierung bei Alkylphosphan- und - $\alpha,\omega$ -diphosphan-Komplexen des Iridiums wurde eingehend von Dahlenburg<sup>2)</sup>, Vrieze<sup>3)</sup> sowie Shaw<sup>4)</sup> und deren Mitarbeiter untersucht. In keinem Falle wird eine Cyclometallierung unterhalb von Raumtemperatur beschrieben.

## Cyclometallierung bei Diamidophosphit-Iridiumkomplexen

Ausgehend von den Amino(imino)phosphanen **1**, die vielseitige Ligandeneigenschaften aufweisen<sup>5)</sup>, erhält man bei deren Umsetzung mit  $[M(COD)(\mu-Cl)]_2$  (**2**),  $M = Ir, Rh$ , die  $\eta^1$ -P-Phosphazenenkomplexe **3**, deren P=N-Bindung Methanol unter Bildung der Diamidophosphit-Komplexe **4** addiert (Schema 1). Bei den Iridium-Phosphazenen-Komplexen ist – im Gegensatz zu den Rhodiumverbindungen **3b, d, f** – das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der Produkte **3a, c, e** verschoben (<sup>31</sup>P-Kontrolle). Die nur <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch (Tab. 1) in Lösung nachgewiesenen Komplexe **3** konnten durch Umsetzung mit Methanol in Form der Diamidophosphit-Derivate **4a** ( $M = Ir$ ) sowie **4b, d, f** ( $M = Rh$ ) isoliert werden. **4e** liegt in Lösung als 1:1-Gemisch der Isomere **4e/4e'** vor; bei **4f** ist das Isomerenverhältnis 1:2 (**4f/4f'**). Abgetrenntes **4e'** isomerisiert nicht zu **4e**.

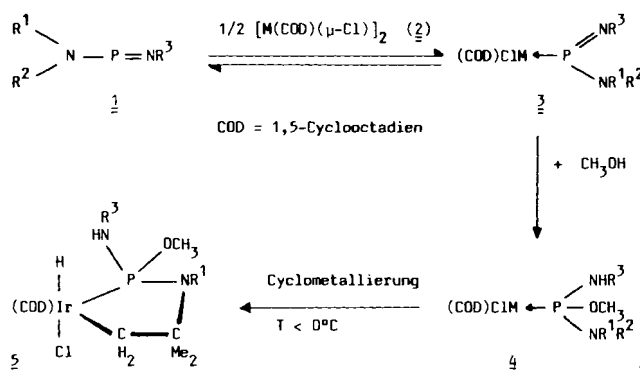
Der Iridiumkomplex **4a** (Enantiomerenpaar), der in Substanz stabil ist, kann in Lösung bereits ab ca.  $-20^\circ C$  durch eine diastereospezifisch ablaufende oxidative Addition der zum  $NSiMe_3$ -Rest benachbarten *tert*-Butylgruppe ( $R^2$ ) in den cyclischen Hydridoalkyl-Komplex **5a** (Enantiomerenpaar) übergeführt werden. Bei **4c** und **4e**, die nicht mehr in

Element-Organic Amine/Imine Compounds, XXXI<sup>1)</sup>. – Cyclometallation with *N*-*tert*-Butyl-Phosphorus-Nitrogen Iridium Complexes

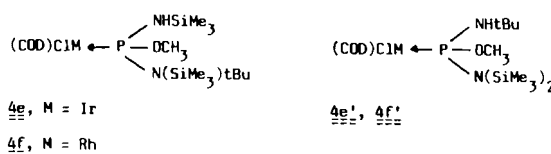
The interaction of  $R^1R^2N-P=NR^3$  (**1**) ( $R^1 = SiMe_3, tBu, i-C_3H_7$ ;  $R^2 = R^3 = SiMe_3, tBu$ ) with  $[M(COD)(\mu-Cl)]_2$  (**2**),  $M = Rh, Ir$ , affords the amino(imino)phosphane complexes **3**, whose P=N bond adds methanol with formation of the diamidophosphite complexes **4**. Already below  $0^\circ C$  the iridium compounds of **4** undergo cyclometallation of a *t*Bu methyl group ( $R^2$ ) with formation of the hydrido-iridium metallaheterocycles **5**. The structures of **4b** and **5a** are elucidated by X-ray analyses.

reiner Form isolierbar waren, findet diese intramolekulare Cyclometallierung zu **5c** und **5e** bereits ab ca.  $-30$  bzw. ca.

Schema 1



$\frac{1}{2} - \frac{3}{2}$	M	$R^1$	$R^2$	$R^3$	T [°C]
<b>a</b>	Ir	SiMe <sub>3</sub>	tBu	tBu	ca. -20
<b>b</b>	Rh	SiMe <sub>3</sub>	tBu	tBu	
<b>c</b>	Ir	CHMe <sub>2</sub>	tBu	tBu	ca. -30
<b>d</b>	Rh	CHMe <sub>2</sub>	tBu	tBu	
<b>e</b> *)	Ir	SiMe <sub>3</sub>	tBu	SiMe <sub>3</sub>	ca. -40
<b>f</b> *)	Rh	SiMe <sub>3</sub>	tBu	SiMe <sub>3</sub>	

\*)  $\frac{1}{2}e', \frac{1}{2}f', \frac{3}{2}e', \frac{3}{2}f', \frac{4}{2}e', \frac{4}{2}f'$ ;  $R^1 = R^2 = SiMe_3$ 

† Verstorben am 03.03.1984.

\*) Röntgenstrukturanalyse.

–40°C ebenfalls wieder diastereospezifisch ( $^{31}\text{P}$ -NMR) statt. Bemerkenswert ist, daß **4e'** keine, **4c** ausschließlich eine oxidative Addition der *tert*-Butylgruppe eingeht. Offensichtlich bedarf es zur Bildung der Metalla-Heterocyclen **5a, c, e** des sterischen Zwanges einer am gleichen Stickstoffatom gebundenen  $\text{Me}_3\text{Si}$ - (**4a, 4e**) oder *i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ -Gruppe (**4c**). Geht man in Schema 1 vom dreifach silylierten Amino(imino)phosphan  $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}$ ,  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , aus, dann beobachtet man bei dem mit **4e'** verwandten Komplex  $[(\text{COD})\text{CIM} \leftarrow \text{P}(\text{OCH}_3)(\text{NHSiMe}_3)\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^6$  bis 110°C keine oxidative Addition einer  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe (vgl. zu dieser Problematik Lit.<sup>7</sup>) und dort zitierte Literatur). Die bei keinem der Diamidophosphit-Rhodiumkomplexe **4b, d, f** zu beobachtende

Cyclometallierung findet ihre Parallele in Literaturbeispielen<sup>3,8)</sup>.

### NMR-Spektren

Die NMR-spektroskopischen Daten von **3, 4** und **5** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Beim Übergang von den Amino(imino)phosphan-Komplexen **3** (Fußnote<sup>a)</sup>) der Tab. 1) zu den Diamidophosphit-Derivaten **4** findet man im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung um 136–175 ppm; die Cyclometallierung (**4a** → **5a**; **4c** → **5c**; **4e** → **5e**) verschiebt wiederum die Signale um 20–32 ppm nach tieferem Feld. Bemerkenswert ist, daß die  $^1J(^{103}\text{Rh}^{31}\text{P})$ -Kopplung trotz Änderung der Koor-

Tab. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR- sowie  $\nu(\text{NH})$ - und  $\nu(\text{IrH})$ -Daten der Komplexe **3, 4** und **5**:  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$

Komplex	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^{\text{a)}$		$^1\text{H}$ -NMR <sup>b)</sup>				IR <sup>c)</sup>		
	$\delta \text{ P}$ [ $^1J(^{103}\text{Rh}^{31}\text{P})$ ]	$\delta \text{ CH}_3\text{Si}$ [ $\delta \text{ CH}_3\text{CH}$ ]	$\delta \text{ CH}_3\text{C}$	$\delta \text{ CH}_3\text{O}$ [ $^3J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ ]	$\delta \text{ NH}$ [ $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ ]	$\delta \text{ IrCH}_2$ [ $^2J(^1\text{H}^1\text{H})$ ]	$\delta \text{ IrH}$ [ $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ ]	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{IrH})$
<b>4a</b> <sup>d)</sup>	90.7(s)	0.26(s)	1.18(s) 1.66(s)	3.41(d) [13.6]	5.94(d) [23.7]			3270	
<b>4b</b>	102.5(d) [205]	0.25(s)	1.22(s) 1.75(s)	3.53(d) [13.6]	6.03(d) [24.2]			3255	
<b>4c</b>	91.4(s) <sup>e)</sup>	f)							
<b>4d</b>	104.3(d) [204]	[1.11(d)] <sup>g)</sup> [1.35(d)] <sup>g)</sup>	1.30(s) 1.57(s)	3.77(d) [13.0]	5.29 <sup>h)</sup>			3240	
<b>4e</b>	98.5(s) <sup>i)</sup>	f)							
<b>4e'</b>	90.4(s)	0.40(s)	1.31(s)	3.77(d) [14.5]	5.49(d) [23.9]			3270	
<b>4f</b>	114.1(d) [205]	0.22(s) 0.28(s)	1.74(s)	3.80(d) [13.9]	5.5 <sup>h)</sup>			3260 <sup>j)</sup>	
<b>4f'</b>	106.4(d) [208]	0.40(s)	1.28(s)	3.84(d) [14.5]	5.46(d) [24.0]			3160 <sup>j)</sup>	
<b>5a</b>	122.9(s)	0.33(s)	1.30(s) 1.22(s) <sup>k)</sup> 1.54(s) <sup>k)</sup>	3.54 [14.0]	1) [14.0]	1.37 <sup>m)</sup> 1.42 [2.7]	-17.6(d) [10.3]	3300	2230
<b>5c</b>	112.5(s)	[1.26(d)] <sup>g)</sup> [1.28(d)] $^3J(^1\text{H}^1\text{H})$ 7	1.22(s) 1.17(s) <sup>k)</sup> 1.39(s) <sup>k)</sup>	3.47(d) [14.0]	4.1(d) [15.0]	1.28 <sup>m)</sup>	-17.1(d) [9.5]	3240	2190
<b>5e</b>	118.5(s)	0.16(s) 0.30(s)	1.22(s) <sup>k)</sup> 1.57(s) <sup>k)</sup>	3.49(d) [13.9]	1)	1.28 <sup>m)</sup>	-17.6(d) [10.2]	3260 (br)	2240

<sup>a)</sup> 80.82 MHz, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern. In  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  von **3a–f** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 250.6 (s); 278.0 (d),  $^1J(^{103}\text{Rh}^{31}\text{P})$  [205]; 227.9 (s); 239.3 (d) [197]; 241.9 (s); 266.0 (d) [208]. — <sup>b)</sup> 200 MHz, TMS intern. **4a, b** in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , alle anderen in  $\text{CDCl}_3$ . Auf die Angabe der COD-Signale sowie der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten wird verzichtet (Details in Lit.<sup>6)</sup>). — <sup>c)</sup> KBr-Preßling. — <sup>d)</sup>  $^{31}\text{P}$  bei 223 K,  $^1\text{H}$  bei 243 K. — <sup>e)</sup> 216 K. — <sup>f)</sup> Wegen Cyclometallierung nicht gemessen. — <sup>g)</sup> Überlagerte Dubletts,  $\delta\text{CH}$ , **4d**: 3.76 (m), **5c**: 3.41 (m). — <sup>h)</sup> Überlagert von  $=\text{CH}$  des COD. — <sup>i)</sup> 223 K. — <sup>j)</sup> Versuchsweise Zuordnung. — <sup>k)</sup> Diastereotope  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Gruppe. — <sup>l)</sup> Nicht auffindbar. — <sup>m)</sup> Teilweise überdecktes AB-System.

dinationszahl am Phosphor bei der Überführung von **3** in **4** nahezu gleich bleibt; ein Befund, der sich mit den Ergebnissen bei vergleichbaren Platinkomplexen deckt<sup>9)</sup> und als weiteres Indiz dafür angesehen werden muß, daß die Amino(imino)phosphan-Liganden **1** ähnliche  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptoreigenschaften wie die daraus gebildeten Diamidophosphit-Liganden (Komplexe **4**) aufweisen.

Bei den durch Cyclometallierung gebildeten Metalla-Heterocyclen **5a, c, e** findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein nahezu lagekonstantes IrH-Dublett (ca. -17 ppm) mit einer <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>1</sup>H)-Kopplungskonstante von ca. 10 Hz; Werte, die für *cis*-Kopplungen typisch sind<sup>2)</sup>. Mit der Literatur<sup>2)</sup> ebenfalls gut im Einklang ist die Lage der IrH-Bande (ca. 2200 cm<sup>-1</sup>) bei einer *trans*-H-Ir-Cl-Anordnung (vgl. dazu Abb. 2).

### Kristall- und Molekülstruktur der Komplexe **4b** und **5a**

Atomabstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 2 und 3, die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in den Tabellen 4 und 5 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur des Rhodium-Diamidophosphit-Komplexes **4b** ist mit den dazugehörigen Atomnumerierungen in Abb. 1, die des Iridium-Hydrido-Metalla-Heterocyclus **5a** in Abb. 2 aufge-

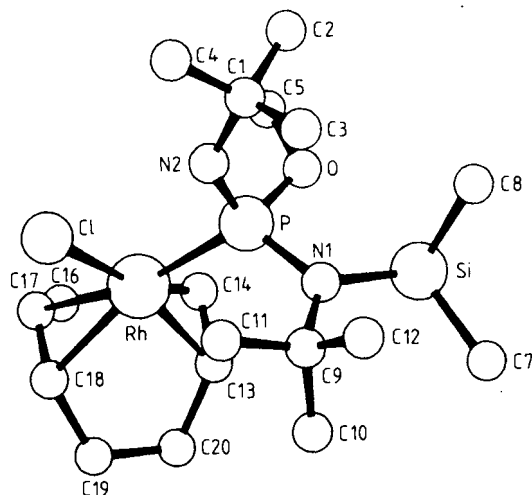


Abb. 1. Molekülstruktur von **4b** mit Atomnumerierung

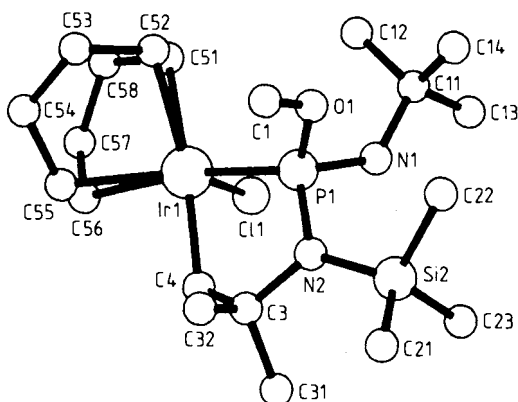


Abb. 2. Molekülstruktur von **5a** mit Atomnumerierung

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **4b**

Rh-C1	2.392(1)	P-N(1)	1.681(3)	O-C(5)	1.426(5)
Rh-P	2.316(1)	P-N(2)	1.671(2)	C(13)-C(14)	1.388(6)
Rh-C(13)	2.118(4)	P-O	1.607(3)	C(17)-C(18)	1.366(6)
Rh-C(14)	2.117(4)	Si-N(1)	1.798(3)	Rh...C(11)	3.557
Rh-C(17)	2.233(4)	N(1)-C(9)	1.536(5)		
Rh-C(18)	2.240(4)	N(2)-C(1)	1.503(4)		
C1-Rh-P	93.36(3)	P-Rh-C(18)	161.6(1)	N(1)-P-O	95.0(1)
C1-Rh-C(13)	161.9(2)	C(13)-Rh-C(14)	38.3(2)	N(2)-P-O	107.5(1)
C1-Rh-C(14)	157.9(2)	C(13)-Rh-C(17)	91.2(2)	P-N(1)-Si	121.2(2)
C1-Rh-C(17)	88.0(1)	C(13)-Rh-C(18)	80.8(2)	P-N(1)-C(9)	118.8(2)
C1-Rh-C(18)	88.1(1)	C(14)-Rh-C(17)	80.3(2)	Si-N(1)-C(9)	119.9(2)
P-Rh-C(13)	92.7(1)	C(14)-Rh-C(18)	93.0(2)	P-N(2)-C(1)	133.8(2)
P-Rh-C(14)	92.5(1)	C(17)-Rh-C(18)	35.6(2)	P-O-C(5)	121.1(2)
P-Rh-C(17)	162.8(1)	N(1)-P-N(2)	115.3(1)		

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **5a**

Ir(1)-Cl(1)	2.514(1)	Ir(1)-C(56)	2.272(4)	N(1)-C(11)	1.522(5)
Ir(1)-P(1)	2.243(1)	P(1)-O(1)	1.618(3)	N(2)-C(3)	1.521(5)
Ir(1)-C(4)	2.093(4)	P(1)-N(1)	1.674(3)	C(3)-C(4)	1.545(6)
Ir(1)-C(51)	2.309(4)	P(1)-N(2)	1.667(2)	C(3)-C(31)	1.586(6)
Ir(1)-C(52)	2.299(4)	Si(2)-N(2)	1.781(3)	C(3)-C(32)	1.550(6)
Ir(1)-C(55)	2.274(4)	O(1)-C(1)	1.461(5)		
Cl(1)-Ir(1)-P(1)	88.48(4)	C(4)-Ir(1)-C(55)	91.0(2)	N(1)-P(1)-N(2)	102.4(2)
Cl(1)-Ir(1)-C(4)	85.8(1)	C(4)-Ir(1)-C(56)	89.5(2)	P(1)-O(1)-C(1)	121.5(3)
Cl(1)-Ir(1)-C(51)	80.7(1)	C(51)-Ir(1)-C(52)	35.1(2)	P(1)-N(1)-C(11)	129.4(3)
Cl(1)-Ir(1)-C(52)	114.6(1)	C(51)-Ir(1)-C(55)	86.4(2)	P(1)-N(2)-Si(2)	122.2(2)
Cl(1)-Ir(1)-C(55)	117.4(1)	C(51)-Ir(1)-C(56)	78.8(2)	P(1)-N(2)-C(3)	115.5(3)
Cl(1)-Ir(1)-C(56)	82.2(1)	C(52)-Ir(1)-C(55)	79.5(2)	Si(2)-N(2)-C(3)	122.2(3)
P(1)-Ir(1)-C(4)	81.1(1)	C(52)-Ir(1)-C(56)	92.7(2)	N(2)-C(3)-C(4)	109.5(3)
P(1)-Ir(1)-C(51)	109.3(1)	C(55)-Ir(1)-C(56)	35.2(2)	N(2)-C(3)-C(31)	109.7(3)
P(1)-Ir(1)-C(52)	99.1(1)	Ir(1)-P(1)-O(1)	116.6(1)	N(2)-C(3)-C(32)	109.5(4)
P(1)-Ir(1)-C(55)	152.3(1)	Ir(1)-P(1)-N(1)	121.4(1)	C(4)-C(3)-C(31)	105.5(4)
P(1)-Ir(1)-C(56)	167.2(1)	Ir(1)-P(1)-N(2)	107.4(1)	C(4)-C(3)-C(32)	112.0(4)
C(4)-Ir(1)-C(51)	163.2(2)	O(1)-P(1)-N(1)	99.0(2)	C(31)-C(3)-C(32)	110.5(4)
C(4)-Ir(1)-C(52)	159.6(2)	O(1)-P(1)-N(2)	108.7(2)	Ir(1)-C(4)-C(3)	115.5(3)

zeigt. Beide Komplexe liegen als Enantiomerenpaar vor; die Abbildungen zeigen jeweils nur ein Enantiomeres.

Das Rhodiumatom in Verbindung **4b** ist nahezu quadratisch planar (leicht verzerrt) koordiniert (Abb. 1, Tab. 2); die Abweichungen von der Planarität sind gering. Erwartungsgemäß sind die Rh-C-Abstände [Rh-C(17,18)] *trans* zum Phosphor länger als Rh-C(13,14) (*trans* zum Chloroliganden). So ist der Abstand Rhodium-Mittelpunkt von C(17)-C(18) mit 2.133 Å länger als der vergleichbare Abstand (2.00 Å) bei [Rh(COD)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub><sup>10)</sup>; Abstände und Winkel des COD-Liganden stimmen in beiden Verbindungen gut überein.

Das Iridiumatom des Hydrido-Metalla-Heterocyclus **5a** ist verzerrt oktaedrisch koordiniert (Abb. 2). Die Ir-C-Bindungslängen [Ir(1)-C(51,52)] *trans* zur CH<sub>2</sub>-Gruppe [C(4)] sind geringfügig länger als Ir(1)-C(55,56) *trans* zum Phosphor (Tab. 3). Der sehr lange Ir-Cl-Abstand von 2.514(1) Å

Tab. 4. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] von **4b** mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{eq}}$ *
RH	0.14017(3)	0.21695(5)	0.21768(5)	2.73(1)
CL	0.2332(1)	0.2412(2)	0.3928(2)	3.55(4)
F	0.22591(9)	0.2092(2)	0.0793(2)	2.31(3)
SI	0.2006(1)	0.2616(2)	-0.1946(2)	2.92(4)
N1	0.2196(3)	0.2990(4)	-0.0344(4)	2.6(1)
N2	0.3086(2)	0.2013(4)	0.1468(4)	2.0(1)
O	0.2185(3)	0.1102(4)	-0.0126(4)	2.3(1)
C1	0.3858(4)	0.1792(6)	0.1395(7)	3.7(2)
C2	0.3933(5)	0.0775(9)	0.073(1)	7.5(3)
C3	0.4171(5)	0.2634(8)	0.0675(9)	6.3(3)
C4	0.4322(5)	0.167(1)	0.2643(8)	7.6(3)
C5	0.2135(4)	0.0064(6)	0.0336(7)	3.9(2)
C6	0.1251(4)	0.1646(7)	-0.2327(6)	4.1(2)
C7	0.1653(5)	0.3697(7)	-0.3022(7)	5.0(2)
C8	0.2867(4)	0.2155(7)	-0.2495(6)	4.4(2)
C9	0.2265(4)	0.4153(5)	0.0009(6)	3.3(2)
C10	0.1520(5)	0.4720(7)	-0.0304(7)	5.1(2)
C11	0.2489(6)	0.4322(6)	0.1403(7)	5.3(2)
C12	0.2850(5)	0.4674(6)	-0.0639(7)	4.5(2)
C13	0.0510(4)	0.2452(8)	0.0753(7)	5.2(2)
C14	0.0586(4)	0.1381(7)	0.0944(7)	4.7(2)
C15	0.0113(5)	0.0732(9)	0.1604(9)	8.5(3)
C16	0.0066(6)	0.0952(8)	0.2887(9)	7.5(3)
C17	0.0617(4)	0.1724(7)	0.3495(7)	4.8(2)
C18	0.0568(4)	0.2783(7)	0.3330(6)	4.2(2)
C19	-0.0015(5)	0.3362(8)	0.2482(9)	6.4(3)
C20	-0.0085(5)	0.3137(9)	0.1187(9)	7.5(3)

\*<sup>1</sup> Alle angegebenen Atome wurden anisotrop verfeinert.Tab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] von **5a** mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{eq}}$ *
IR1	0.0791( 1)	0.2059( 1)	0.3580( 1)	3.1( 1)
CL1	0.0801( 2)	0.3382( 2)	0.2405( 1)	4.9( 1)
F1	0.2432( 1)	0.2546( 1)	0.4018( 1)	3.0( 1)
SI2	0.4667( 2)	0.1883( 2)	0.3733( 2)	5.1( 1)
O1	0.2688( 4)	0.2633( 4)	0.5060( 3)	3.9( 1)
N1	0.2922( 4)	0.3659( 4)	0.3713( 4)	3.6( 1)
N2	0.3271( 4)	0.1723( 4)	0.3611( 4)	3.4( 1)
C1	0.2589( 7)	0.1762( 6)	0.5636( 5)	5.1( 2)
C3	0.2763( 5)	0.0854( 6)	0.3091( 5)	4.0( 2)
C4	0.1644( 5)	0.1167( 6)	0.2740( 5)	4.1( 2)
C11	0.2805( 6)	0.4700( 5)	0.4119( 5)	4.6( 2)
C12	0.1641( 7)	0.4913( 7)	0.4321( 6)	7.0( 3)
C13	0.3157( 8)	0.5443( 7)	0.3419( 6)	8.0( 3)
C14	0.3507( 8)	0.4810( 7)	0.4960( 6)	7.7( 3)
C21	0.5420( 6)	0.0634( 7)	0.3813( 6)	6.4( 2)
C22	0.5089( 7)	0.2498( 8)	0.4820( 6)	7.3( 3)
C23	0.5155( 7)	0.2652( 8)	0.2812( 6)	7.7( 3)
C31	0.3406( 6)	0.0642( 6)	0.2253( 5)	5.5( 2)
C32	0.2741( 6)	-0.0101( 5)	0.3674( 5)	4.8( 2)
C51	-0.0392( 6)	0.3190( 6)	0.4127( 5)	4.5( 2)
C52	-0.0077( 6)	0.2525( 6)	0.4793( 5)	4.7( 2)
C53	-0.0726( 6)	0.1619( 7)	0.5112( 6)	6.0( 2)
C54	-0.1181( 6)	0.0958( 7)	0.4368( 6)	6.0( 2)
C55	-0.0564( 5)	0.0930( 6)	0.3516( 5)	4.7( 2)
C56	-0.0733( 5)	0.1597( 6)	0.2835( 5)	4.8( 2)
C57	-0.1519( 6)	0.2482( 7)	0.2788( 6)	6.1( 2)
C58	-0.1503( 6)	0.3114( 7)	0.3629( 6)	6.0( 2)

\*<sup>1</sup> Alle angegebenen Atome wurden anisotrop verfeinert.

sowie der sehr kurze Ir–P-Abstand von 2.243(1) Å sind für oktaedrische Komplexe mit *trans*-H–Ir–Cl-Einheit üblich, wobei der Chelateffekt eine zusätzliche Ir–P-Bindungsverkürzung bewirkt<sup>11</sup>). Bei beiden Komplexen sind die dreifach substituierten Stickstoffatome [N(1) bei **4b** und N(2) bei **5a**] trigonal planar, die Phosphoratome verzerrt tetraedrisch koordiniert. Bemerkenswert ist der Befund, daß auch beim Rhodiumkomplex **4b** (Abb. 1) eine *tert*-Butylgruppe [C(9)] so angeordnet ist, daß sich C(11) und Rh bis auf 3.557 Å nahe kommen und zumindest im Kristall eine C–H...M-Wechselwirkung (vgl. dazu Lit.<sup>12</sup>) denkbar wäre. In Lösung finden sich aber bis 213 K nicht die für diesen Bindungstyp (3z2e-C–H–M-Bindung<sup>12</sup>) charakteristischen Aufspaltungsmuster. Offensichtlich reichen beim Rhodiumkomplex **4b** selbst diese sterisch doch recht günstigen Voraussetzungen nicht für eine zu **5a** analoge C–H-Aktivierung (auch nicht bis +80°C, <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle) aus; bei letzterem entsteht der bei Cyclometallierungen stark bevorzugte<sup>14</sup>) Fünfring, dessen Winkelsumme 529° (**5a**) beträgt (Tab. 3).

Die mechanistischen Aspekte zur oxidativen Addition unter intramolekularer Cyclometallierung wurden eingehend studiert<sup>13</sup>).

Dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in einem Schlenk-Rohr unter Argon-Schutzgas unter Verwendung absol. Lösungsmittel durchgeführt. – <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und temperaturabhängige Spektren: FT-Gerät WP 200, Firma Bruker. Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen angegeben. – IR-Spektren: Beckman-Acculab-3-Spektrometer.

Ausgangsmaterialien: (*t*Bu)(Me<sub>3</sub>Si)N–P=N*t*Bu (**1a**)<sup>15a</sup>), (*t*Bu)-(*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N–P=N*t*Bu (**1c**)<sup>15b</sup>), (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–P=N*t*Bu (**1e**)<sup>15c</sup>), [M(COD)(μ-Cl)]<sub>2</sub>, M = Ir (**2a**)<sup>16a</sup>), Rh (**2b**)<sup>16b</sup>).

*Iridium-Komplex 4a*: Zu einer Lösung von 335.9 mg (0.50 mmol) [Ir(COD)(μ-Cl)]<sub>2</sub> (**2a**) in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man bei Raumtemp.

246.4 mg (1.0 mmol, 283  $\mu$ l) **1a** und rührt 10 min weiter. Die klare, rote Lösung enthält den nicht isolierbaren Phosphazenenkomplex **3a** ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch rein). Man kühlt auf  $-78^\circ\text{C}$ , gibt 32 mg (1.0 mmol, 40  $\mu$ l) Methanol hinzu und rührt weitere 10 min. Das Lösungsmittel wird unterhalb  $-50^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvak. entfernt, das orange Pulver dreimal mit je 1 ml kaltem Pentan gewaschen und getrocknet. Zum Umkristallisieren wird **4a** bei  $-50^\circ\text{C}$  in Diethylether aufgenommen und die Lösung auf ca.  $-90^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach einigen Tagen fallen orange Kristalle mit hohem Pulveranteil aus, die abgetrennt und getrocknet werden. Ausb. 491 mg (0.80 mmol, 80%), Schmp.  $110^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{ClIrN}_2\text{OPSi}$  (614.3) Ber. C 39.10 H 7.06 N 4.56  
Gef. C 38.70 H 7.08 N 4.60

**Rhodium-Komplex 4b**: 246.6 mg (0.50 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**2b**), 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 246.4 mg (1.0 mmol, 283  $\mu$ l) **1a**, 32 mg (1.0 mmol, 40  $\mu$ l) Methanol. Versuchsdurchführung und -aufarbeitung wie bei **4a**. Ausb. 435 mg (0.83 mmol, 83%) tiefgelbe Kristalle vom Schmp.  $121^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{ClIrN}_2\text{OPRhSi}$  (525.1) Ber. C 45.70 H 8.25 N 5.33  
Gef. C 45.30 H 8.17 N 5.30

**Rhodium-Komplex 4d**: Zu einer Suspension von 246.6 mg (0.50 mmol) **2b** in 2 ml Diethylether tropft man eine Lösung von 216.3 mg (1.0 mmol, 243  $\mu$ l) **1c** und rührt 5 min weiter. Die Lösung enthält den nicht isolierbaren Phosphazenenkomplex **3d** ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch rein). Nach Zugabe von 32 mg (1.0 mmol, 40  $\mu$ l) Methanol rührt man 10 min, filtriert über Filterflocken und kühlt auf ca.  $-30^\circ\text{C}$  ab. Nach ca. 2 h fällt **4d** aus, das – umkristallisiert aus 2 ml Aceton – gelbe Kristalle ergibt. Ausb. 199 mg (0.40 mmol, 40%), Schmp.  $112^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{ClIrN}_2\text{OPRh}$  (494.9) Ber. C 48.54 H 8.35 N 5.66  
Gef. C 48.40 H 8.20 N 5.70

**Iridium-Komplexe 4e, 4e'**: Zu einer Suspension von 335.9 mg (0.50 mmol) **2a** in 2 ml Diethylether gibt man 263.5 mg (1.0 mmol, 313  $\mu$ l) **1e** und rührt 10 min weiter. Die klare, rote Lösung enthält den nicht isolierbaren Phosphazenenkomplex **3e** ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch rein). Nach Zugabe von 32 mg (1.0 mmol, 40  $\mu$ l) Methanol rührt man 10 min weiter, filtriert über Filterflocken und kühlt auf ca.  $-30^\circ\text{C}$ . Nach ca. 3 h fällt **4e'** in Form oranger Kristalle aus, die abgetrennt, mit 0.5 ml kaltem Diethylether gewaschen und dann getrocknet werden. Das Filtrat enthält ein Gemisch aus **5e** und **4e**. Ausb. 98 mg (0.31 mmol, 31%), Schmp. ca.  $130^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{43}\text{ClIrN}_2\text{OPSi}_2$  (630.4) Ber. C 36.20 H 6.88 N 4.44  
Gef. C 36.10 H 6.81 N 4.50

**Rhodium-Komplexe 4f, 4f'**: 246.6 mg (0.50 mmol) **2b**, 2 ml Diethylether, 263.5 mg (1.0 mmol, 313  $\mu$ l) **1e**, 32 mg (1.0 mmol, 40  $\mu$ l) Methanol. Versuchsdurchführung und -aufarbeitung wie bei **4e/4e'**. Ausb. 227 mg (0.42 mmol, 42%) eines Gemisches (**4f:4f'** = 1:2) gelber Kristalle.

$\text{C}_{19}\text{H}_{43}\text{ClIrN}_2\text{OPRhSi}_2$  (541.1) Ber. C 42.18 H 8.01 N 5.18  
Gef. C 42.30 H 7.85 N 5.30

**Hydridoiridium-Komplex 5a**: Die Lösung von 100 mg (0.16 mmol) **4a** in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird 15 min bei Raumtemp. gerührt (bei  $-20^\circ\text{C}$  nach ca. 1 h quantitative Umlagerung,  $^{31}\text{P}$ -NMR). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. verbleibt ein gelbes Öl, das mit 0.5 ml Pentan gewaschen 70 mg pulverförmiges Rohprodukt ergibt. Umkristallisieren aus 0.5 ml Diethylether ergibt gelbliche Kristalle, die nach Waschen mit Pentan farblos sind. Ausb. 25 mg (0.04 mmol, 25%), Schmp.  $111^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{ClIrN}_2\text{OPSi}$  (614.3) Ber. C 39.10 H 7.06 N 4.56  
Gef. C 38.80 H 6.96 N 4.50

**Hydridoiridium-Komplex 5c**: Eine Suspension von 335.9 mg (0.50 mmol) **2a** in 2 ml Diethylether wird mit 216.3 mg (1.0 mmol, 248  $\mu$ l) **1c** versetzt und 5 min weitergerührt. Dazu gibt man 32 mg (1.0 mmol, 40  $\mu$ l) Methanol und rührt 10 min. Die Lösung wird auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt (nach ca. 1 h quantitative Umlagerung von **4c** nach **5c**,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle). Nach gut 1 h fällt **5c** in Form farbloser Kristalle aus. Ausb. 389.6 mg (0.67 mmol, 67%), Schmp.  $142^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{ClIrN}_2\text{OP}$  (584.2) Ber. C 41.12 H 7.07 N 4.80  
Gef. C 41.20 H 7.04 N 4.80

**Hydridoiridium-Komplex 5e**: Ansatz und Versuchsdurchführung wie bei **4e/4e'**. Die Mutterlauge von **4e'** (sie enthält **5e**, seine Bildung aus **4e** ist bei ca.  $-40^\circ\text{C}$  nach ca. 1 h quantitativ,  $^{31}\text{P}$ -NMR) wird im Ölpumpenvak. vom Lösungsmittel befreit, das verbleibende Öl in Pentan aufgenommen und die Lösung auf ca.  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach 4 d fällt **5e** in Form eines farblosen Pulvers an, das nach Waschen mit 0.5 ml kaltem Pentan im Ölpumpenvak. getrocknet wird. Ausb. 63 mg (0.20 mmol, 20%), Schmp.  $99^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{43}\text{ClIrN}_2\text{OPSi}_2$  (630.4) Ber. C 36.20 H 6.88 N 4.44  
Gef. C 36.10 H 6.77 N 4.60

**Röntgenstrukturanalysen**<sup>17)</sup>: **4b** [**5a**]:  $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{ClIrN}_2\text{OPRhSi}$  [ $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{ClIrN}_2\text{OPSi}$ ], Molmasse 525.1 [614.3], Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße  $0.22 \times 0.16 \times 0.16$  mm [ $0.32 \times 0.48 \times 0.26$  mm].  $a = 18.206(3)$  [ $12.674(1)$ ],  $b = 12.770(3)$  [ $13.226(1)$ ],  $c = 10.896(2)$  [ $15.330(2)$ ] Å,  $\beta = 97.82(1)$  [ $93.07(2)$ ],  $V = 2510.2(9)$  [ $2566.1$ ] Å<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  [ $P2_1/c$ ],  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.39$  [ $1.590$ ] g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 8.968$  [ $54.08$ ] cm<sup>-1</sup>,  $\omega$ -scan. Datensammlung von 4399 [4496] unabhängigen Reflexen bei  $20^\circ\text{C}$  ( $4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  [ $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ]), davon 3605 [3867] als beobachtet eingestuft [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]. Empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -scans, max. Trans. 96.75 [16.7] %, min. Trans. 67.65 [14.2] %). Strukturlösung durch Patterson-Synthese und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SDP-Programmsystem. Die Wasserstoffatome konnten in beiden Verbindungen nicht lokalisiert werden. Für **4b** wurde ihre Lage unter der Voraussetzung idealer Geometrie berechnet ( $\text{C}-\text{H} = 1.08$ ,  $\text{N}-\text{H} = 1.01$  Å, Temperaturfaktor  $B = 5.0$  fixiert).  $R = 0.0573$  [0.034],  $R_w = 0.057$  [0.037],  $\omega = K[\sigma^2(F_o) + 0.0001 F_o^2]^{-1}$ . 244 Parameter. Maximale Restelektronendichte 1.099 [0.51] e/Å<sup>3</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 53787-01-2 / **1c**: 78660-64-7 / **1e**: 113598-76-8 / **2a**: 12112-67-3 / **2b**: 12092-47-6 / **3a**: 113598-74-6 / **4a**: 113598-66-6 / **4b**: 113598-67-7 / **4c**: 113598-75-7 / **4d**: 113598-68-8 / **4e**: 113598-69-9 / **4e'**: 113598-70-2 / **4f**: 113627-32-0 / **4f'**: 113627-33-1 / **5a**: 113598-72-4 / **5c**: 113598-73-5 / **5e**: 113598-71-3

<sup>1)</sup> XXX. Mitteilung: O. J. Scherer, R. Walter, P. Bell, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1885.

<sup>2)</sup> L. Dahlenburg, A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.* **291** (1985) 371, und dort zitierte Literatur.

<sup>3)</sup> S. Hietkamp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) 189, und dort zitierte Literatur.

<sup>4)</sup> R. J. Errington, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1829; R. J. Errington, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **238** (1982) 319, und dort zitierte Literatur.

<sup>5)</sup> Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 924.

<sup>6)</sup> K. Göbel, *Diplomarbeit*, Univ. Kaiserslautern, 1984.

<sup>7)</sup> O. J. Scherer, P. Quintus, J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1463, und dort zitierte Literatur.

- <sup>8)</sup> Z. B. R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 152; J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **100** (1985) 41.
- <sup>9)</sup> O. J. Scherer, N. Kuhn, H. Jungmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1321.
- <sup>10)</sup> J. A. Ibers, R. G. Snyder, *Acta Cryst.* **15** (1962) 923.
- <sup>11)</sup> G. B. Robertson, P. A. Tucker, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 317.
- <sup>12)</sup> Z. B. M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 395; M. L. H. Green, D. O'Hare, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 1897, siehe auch R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **85** (1985) 245.
- <sup>13)</sup> J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2006, und dort zitierte Literatur.
- <sup>14)</sup> Z. B. I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **32** (1980) 235.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* **86** (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 811. — <sup>15b)</sup> O. J. Scherer, H. Conrad, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 515. — <sup>15c)</sup> O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **82** (1974) C3.
- <sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **XV** (1974) 18. — <sup>16b)</sup> G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **XIX** (1979) 218.
- <sup>17)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52932, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5/88]