

ALKYL- UND ARYLKOMPLEXE DES IRIDIUMS UND RHODIUMS
XIV*. $\text{IrH}[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{OPh})_2]_2[\text{P}(\text{OPh})_3]$ UND $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$:
REAKTIONSPRODUKTE DES SYSTEMS $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(\text{OR})_3$
(E = C, Si; R = Ph, Me)

L. DAHLENBURG ** und F. MIRZAEI

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

Iridium alkyls of type $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ with E = C (I) or Si (II) react with triphenyl phosphite to give the bis-chelate complex $\text{IrH}[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{OPh})_2]_2[\text{P}(\text{OPh})_3]$ (III). The reaction is presumed to proceed via short-lived penta-coordinate tris-phosphite intermediates $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ undergoing successive *ortho*-C–H addition and EMe_4 elimination steps. This assumption is strongly supported by the isolation of the derivative $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ (IV) obtained from II and $\text{P}(\text{OMe})_3$. According to ^{31}P NMR, complex III adopts a *facial*-octahedral structure with the $\text{P}(\text{OPh})_3$ ligand *trans* to one of the metallated *ortho*-carbon atoms. Compound IV is fluxional at usual temperature, but stereochemically rigid at low temperature. From ^{31}P DNMR data a ΔG^\ddagger value of 29 kJ mol $^{-1}$ has been derived for the rearrangement process which is shown to be intramolecular. An X-ray study of IV reveals the expected trigonal-bipyramidal ground-state geometry with axial Me_3SiCH_2 and equatorial CO ligands. Selected single-crystal data are: space group $P\bar{1}$ with a 962.8(3), b 1109.1(5), c 1375.9(6) pm, α 83.47(3), β 81.29(3), γ 68.80(3) $^\circ$, and $Z = 2$; R 0.051 (R_w 0.070) for 4408 unique reflections; $d(\text{Ir}-\text{CH}_2)$ 222.9(8), $d(\text{Ir}-\text{CO})$ 187.5(10), $d(\text{Ir}-\text{P}_{ax})$ 226.4(2), $d(\text{Ir}-\text{P}_{eq})$ 226.3(2) and 227.3(2) pm.

Zusammenfassung

Iridiumalkyle des Typs $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ mit E = C (I) und Si (II) reagieren mit Triphenylphosphit zum Bichelat-Komplex $\text{IrH}[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{OPh})_2]_2[\text{P}(\text{OPh})_3]$ (III). Pentakoordinierte Tris(phosphit)-Spezies $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$, welche einer Reihe aufeinanderfolgender *ortho*-C–H-Additions-

* Für Mitteilung XIII s. Ref. 24.

** Korrespondenzautor.

und EMe_4 -Eliminierungsschritte unterliegen, sind als kurzlebige Reaktionsintermediate zu vermuten. Diese Annahme wird untermauert durch die Isolierung des Derivats $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ (IV), welches aus II und $\text{P}(\text{OMe})_3$ erhalten wurde. Nach seinem ^{31}P -NMR-Spektrum verfügt Komplex III über eine *facial*-oktaedrische Struktur, in der der $\text{P}(\text{OPh})_3$ -Ligand in *trans*-Position zu einem der metallierten *ortho*-Kohlenstoffatome gebunden ist. Verbindung IV zeigt bei üblicher Temperatur eine fluktuierende, bei tiefer Temperatur hingegen eine starre Stereochemie. Aus ^{31}P -DNMR-Daten lässt sich ein ΔG^* -Wert von 29 kJ mol^{-1} für die, wie gezeigt wird, intramolekulare Gerüstumlagerung ableiten. Die Röntgenstrukturanalyse von IV ergibt die erwartete trigonal-bipyramidale Grundzustandsgeometrie mit axialem Me_3SiCH_2 - und äquatorialem CO-Liganden. Ausgewählte Einkristalldaten sind: Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a 962.8(3), b 1109.1(5), c 1375.9(6) pm, α 83.47(3), β 81.29(3), γ 68.80(3)° und $Z = 2$; R 0.051 (R_w 0.070) für 4408 unabhängige Reflexe; $d(\text{Ir}-\text{CH}_2)$ 222.9(8), $d(\text{Ir}-\text{CO})$ 187.5(10), $d(\text{Ir}-\text{P}_{\text{ax}})$ 226.4(2), $d(\text{Ir}-\text{P}_{\text{äq}})$ 226.3(2) und 227.3(2) pm.

Einleitung

Das Zentralatom niedervalenter Organoiridiumkomplexe $\text{Ir}[\text{ArCH}_2\text{R}-2](\text{CO})(\text{Phosphin})_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) vermag die benzylicischen C-H-Bindungen der *ortho*-Alkylaryliliganden $\text{ArCH}_2\text{R}-2$ bereits unter milden Bedingungen zu spalten [1,2]: bei der Umsetzung der Iridium(I)-Derivate mit Phosphiten bilden sich spontan cyclometallierte Iridium(III)-Verbindungen $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{ArCHR}-2](\text{Phosphit})_3$, welche das Benzo-iridacyclopentenon-System A enthalten [2,3].



Diese Befunde legten Versuche nahe, durch Phosphin/Phosphit-Austausch an den Trimethylsilylmethyl- und Neopentyl-derivaten $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{E} = \text{C}$ (I), Si (II)) [4] auch die metallinduzierte Lösung von Methyl-C-H-Bindungen der $(\text{H}_3\text{C})_3\text{ECH}_2$ -Liganden herbeizuführen und Metallacyclopentanone $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2](\text{Phosphit})_3$ mit der Heterofünfring-Struktur B zu synthetisieren.

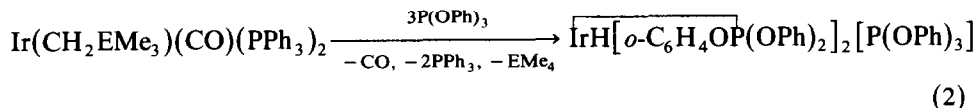
Präparative Resultate

Das als rein aliphatisches Gegenstück zum benzokondensierten Metallazyklus A erhoffte Iridacyclopentanon-Fragment B liess sich durch Phosphit-Reaktion der Alkyle I und II nicht aufbauen:

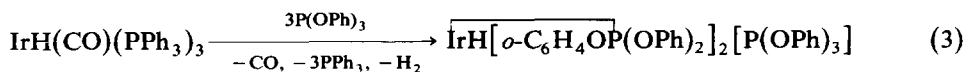


($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$)

Mit Triphenylphosphit entsteht aus beiden Iridiumalkylen bei Raumtemperatur augenblicklich farbloses zweifach *ortho*-metalliertes $\overline{\text{IrH}[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{OPh})_2]_2}$ - $[\text{P}(\text{OPh})_3]$ (III):



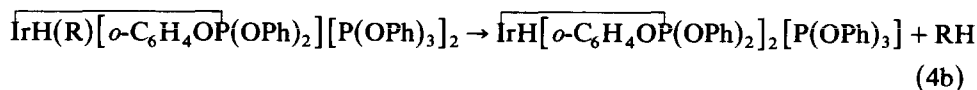
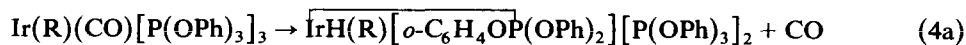
Komplex III bildet sich auf formal gleichem Wege auch aus $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{P}(\text{OPh})_3$, wie schon vor längerer Zeit in einer der klassischen Arbeiten über *ortho*-Metallierungsprozesse Ir-koordinierten Triphenylphosphits beschrieben wurde [5]:



$\text{IrH}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$, in Substanz zugänglich durch Carbonylierung von $\text{IrH}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ [6], ist eine NMR-spektroskopisch gesicherte Zwischenstufe der bei ca. 80°C ablaufenden Umsetzung 3 [5]. Dies legt auch für die bereits bei niedrigerer Temperatur einsetzende Ringschlussreaktion 2 die zwischenzeitliche Bildung kurzlebiger $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ -Spezies nahe, für deren gegenüber $\text{IrH}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ stark erhöhte *ortho*-Metallierungstendenz folgende Gründe geltend gemacht werden können:

1. Der im Anschluss an die $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ -Bildung ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$) zu vermutende Reaktionsschritt 4a wird durch den im Vergleich mit dem Hydridoliganden (Kegelwinkel θ 75° [7]) erhöhten Raumbedarf von Me_3SiCH_2 - und Neopentyl (θ 120° [7]) sterisch beschleunigt*.

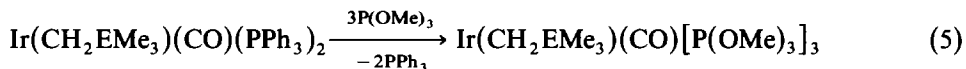
2. Die produktbildende Teilreaktion 4b ist für das IrH_2 -Derivat erschwert, da sich die Eliminierung von Wasserstoff aus Übergangsmetallhydriden thermisch oft schlecht induzieren lässt [9,10]. Dagegen bieten Kohlenwasserstoff-Eliminierungsprozesse aus Alkylhydridkomplexen thermisch attraktive Zerfallswege [11–14], die auch für die gemäss 4b denkbaren Intermediate $\overline{\text{IrH}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{OPh})_2]_2} [\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ gangbar sein sollten.



($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$)

* Die Erleichterung von *ortho*-Metallierungsvorgängen bei Anwesenheit sperriger Liganden ist z.B. für Rhodiumalkyle des Typs $\text{Rh}(\text{R})(\text{PPh}_3)_3$ gesichert, welche für $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$ und CH_2SiMe_3 eine weit grössere Neigung zeigen, unter RH-Abspaltung in $\overline{\text{Rh}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$ überzugehen, als dies für $\text{R} = \text{CH}_3$ (θ 90° [7]) der Fall ist [8].

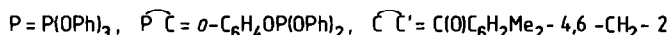
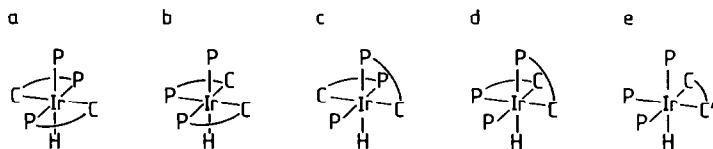
Durch Reaktionsführung mit Trimethylphosphit, das an seinen sp^3 -C-H-Bindungen nicht ohne weiteres metallierbar ist, gelang es, die vermuteten Alkyl(carbonyl)tris(phosphit)iridium(I)-Verbindungen abzufangen:



Während der Neopentylkomplex $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})[\text{P(OMe)}_3]_3$ nur im Gemisch mit dem gemäss 5 freigesetzten Triphenylphosphin isoliert werden konnte, liess sich das farblose Trimethylsilylmethyl-Derivat $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})[\text{P(OMe)}_3]_3$ (IV) in reiner Form kristallisieren.

Phosphorresonanz-Studien

Für die *ortho*-metallierte Verbindung III kommt aufgrund ihres IrH - ^1H -NMR-Signals (CDCl_3 : δ -9.49 dt; *trans*- $^2J(\text{PIrH})$ 225.6, *cis*- $^2J(\text{PIrH})$ 21.1 Hz) eine der folgenden vier Koordinationsformen a–d in Frage:



Wegen der regelmässigen Doppeltriplett-Struktur der Hydridresonanz wurde ursprünglich eine der "symmetrischen" Geometrien a und b mit chemisch äquivalenten *cis*- PIrH -Fragmenten favorisiert [5]. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt jedoch nicht die hierfür zu fordernde A_2B - oder A_2X -Aufspaltung sondern ein ABX -Muster mit den Verschiebungsparametern $\delta(\text{P}_\text{A})$ 119.4, $\delta(\text{P}_\text{B})$ 111.3 und $\delta(\text{P}_\text{X})$ 83.5 ppm (36.44 MHz, THF-Lösg., H_3PO_4 ext.). Die zugehörigen Kopplungskonstanten $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ 20.1, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{X})$ 25.6 und $^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{X})$ 20.7 Hz belegen eine *faciale* Anordnung der Phosphite gemäss d. Der Vergleich der ^{31}P -Verschiebungen von III mit denen des strukturell verwandten Komplexes $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-4,6-CH}_2\text{-2}][\text{P(OPh)}_3]_3$ (e) * führt unter Zuhilfenahme der Ringbeitragsinkremente nach Garrou [15] zu folgender Zuordnung des Spektrums: P_A , Fünfring-Phosphor *trans* zu C; P_B , Fünfring-Phosphor *trans* zu H; P_X , P(OPh)_3 -Phosphor. Die Ringbeiträge zur Koordinationsverschiebung betragen dann übereinstimmend jeweils etwa +38 (\pm 2) ppm für die beiden fünfgliedrigen IrPOCC -Chelate.

facial-Oktaedrische Komplexgeometrien wie d und e sind als allgemeines Strukturprinzip für Hydridoiridium(III)-Organyle des " $\text{IrH}(\text{C}_2)(\text{P}_3)$ "-Typs anzusehen (vgl. [16–19]). In ihnen werden *trans*- HIrC - und *trans*- CIrC -Fragmente vermieden, für welche aufgrund des grossen *trans*-Einflusses von H- und C-Donatoren eine weitgehende Schwächung der Metall-Hydrid- und -Alkyl-Bindungen absehbar ist.

Komplex IV zeigt in Lösung die für die Koordinationszahl 5 übliche Nichtrigidität,

* ^{31}P -Kerne *trans* zu C bzw. C', δ 83.2 und 79.6 ppm, ^{31}P -Kern *trans* zu H, δ 74.5 ppm [1].

welche ^{31}P -NMR-spektroskopisch bis ins Gebiet des langsamen Austauschs zu verfolgen ist (Fig. 1). Die Parameter des 36.44 MHz- A_2B -Grenzspektrums sind: $\delta(\text{P}_A)$ 114.3, $\delta(\text{P}_B)$ 110.9 ppm und $^2J(\text{P}_A\text{P}_B)$ 41.9 Hz (Toluol-Lösg., H_3PO_4 ext.). Das oberhalb 280 K zu beobachtende Singulett erscheint bei δ 112.0 ppm.

Die Auswertung des Temperaturgangs der durch visuelle Anpassung berechneter an experimentelle Spektren zugänglichen Geschwindigkeitskonstanten des $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Platzwechsels nach Eyring führt im mittleren Temperaturbereich (T 240 K) zu einer freien Aktivierungsenergie der Phosphit-Äquilibrierung von 29 kJ mol^{-1} . Dieser Betrag ist vergleichbar mit den für die kationischen Pentakis(trimethylphosphit)-Komplexe $\text{M}[\text{P}(\text{OMe})_3]_5^{+2+}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}$) ermittelten ΔG^\ddagger -Werten von etwa $26\text{--}33 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20]. Die Gerüstumlagerungen von IV verlaufen ohne intermediäre Lösung von Metall-Ligand-Bindungen. Dies folgt aus dem Raumtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum, welches in CDCl_3 für den Me_3SiCH_2 -Rest neben dem Trimethylsilyl-Singulett (δ 0.00 ppm) für die Methylenprotonen ein Quartett bei δ -0.30 ppm mit einer mittleren PH-Kopplung von 5.3 Hz ergibt. Zur mecha-

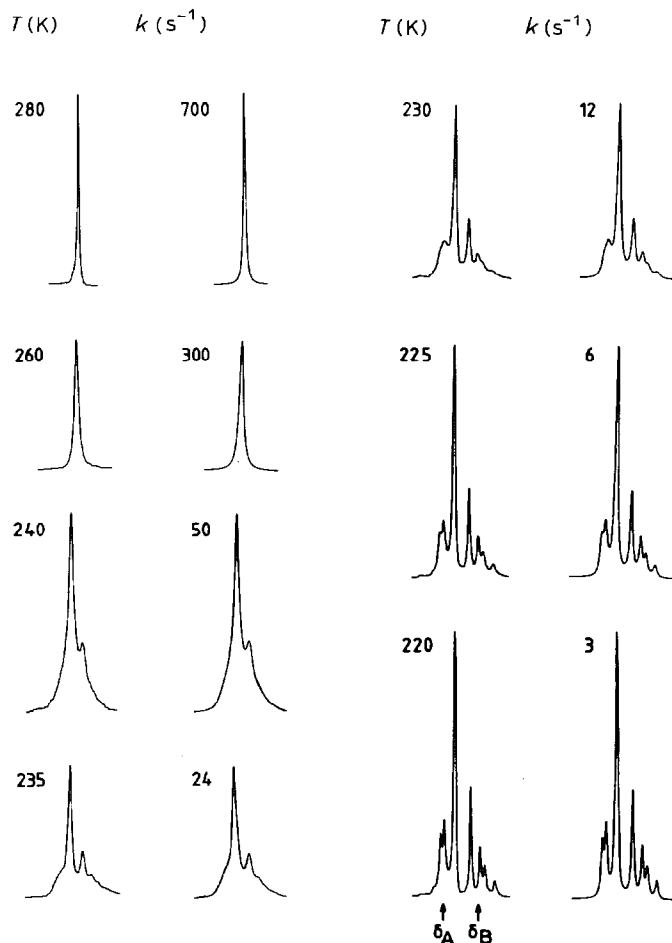


Fig. 1. Experimentelle und berechnete ^{31}P -DNMR-Spektren von $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CO}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$.

nistischen Interpretation wird man auf den Berry-Prozess zurückgreifen, der für das beobachtete Phänomen in diesem Fall die einfachste widerspruchsfreie Erklärung liefert (vgl. hierzu die Diskussion von Schmidbaur in Ref. 21).

Strukturanalytische Arbeiten *

Von den mit dem A_2B -Charakter des Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektrums vereinbaren jeweils drei unterschiedlichen tetragonal-pyramidalen und trigonal-bipyramidalen Grundzuständen bevorzugt Komplex IV nach dem Ergebnis einer Einkristall-Strukturbestimmung (Tab. 1–3) die trigonale Bipyramide, in welcher in Übereinstimmung mit den vor allem von Hoffmann gegebenen Präferenzkriterien [22] der CO-Ligand äquatorial, der Alkylrest hingegen axial gebunden ist (Fig. 2).

Auffällig ist der mit 222.9(8) pm äusserst weite Abstand des Me_3SiCH_2 -Restes vom Zentralmetall. Vergleichbar präzise bestimmte Längen axialer $sp^3\text{-C}-\text{Ir}$ -Bindungen fünffach koordinierter Iridium(I)-Komplexe liegen bei nur 213.3(16) und 215.3(18) pm [23]. Für die Dehnung der $\text{Ir}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Bindung dürfte vor allem der Raumbedarf der Trimethylsilyl-Gruppe verantwortlich sein, der sich auch in der Öffnung des $\text{Ir}-\text{CH}_2-\text{Si}$ -Bindungswinkels auf $125.4(5)^\circ$ dokumentiert.

* F_0/F_c -Listen sowie Tabellen der Wasserstoff-Atomkoordinaten und der Temperaturfaktoren stehen auf Wunsch beim Korrespondenzautor zur Verfügung.

TABELLE 1

KRISTALLSTRUKTURDATEN VON IV

Raumgruppe	$P\bar{1}$ (triklin)
Zellparameter	
<i>a</i>	962.8(3) pm
<i>b</i>	1109.1(5) pm
<i>c</i>	1375.9(6) pm
α	83.47(3) $^\circ$
β	81.29(3) $^\circ$
γ	68.80(3) $^\circ$
<i>V</i>	$1351 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{IrSiO}_{10}\text{P}_3$ (679.7)
Moleküle je Zelle	2
Dichte	1.671 g cm^{-3}
$\lambda(\text{Mo-K}\alpha_1)$	70.926 pm
$\mu(\text{Mo-K}\alpha_1)$	49.85 cm^{-1}
Kristallgrösse	$0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}$
Streubereich	$0^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$
Unabhängige Reflexe	4777
davon signifikant	4408 mit $ F_0 > 3\sigma(F_0)$
Lösung	Patterson-Synthese
Verfeinerung	Gesamtmatrix; anisotrope Temperaturfaktoren; H-Atome in geometrisch erzeugten Positionen (C–H 96 pm); $U_{\text{H}} = 0.08$.
<i>R</i>	0.051
<i>R_w</i>	0.070
Gewichtsetzung	
$w = k / [\sigma^2(F_0) + gF_0^2]$	$k = 0.58; g = 0.005$

TABELLE 2
LAGEPARAMETER ($\times 10^4$) VON IV

Atom	x/a	y/b	z/c
Ir	2500(1)	1773(1)	2438(1)
C	4253(12)	1074(9)	1575(7)
O	5325(10)	663(8)	1029(6)
C(1)	2939(10)	-193(8)	3196(7)
Si	4101(3)	-1737(2)	2643(2)
C(2)	3555(19)	-1916(12)	1445(9)
C(3)	3836(4)	-3077(9)	3519(10)
C(4)	6144(13)	-2033(13)	2554(12)
P(1)	2384(2)	2407(2)	3963(2)
O(11)	2082(10)	3906(6)	4021(6)
C(11)	2109(18)	4439(10)	4921(8)
O(12)	3709(11)	1685(9)	4608(6)
C(12)	5269(14)	1320(16)	4132(10)
O(13)	1055(13)	2432(11)	4842(6)
C(13)	491(17)	1439(12)	5120(13)
P(2)	290(2)	1783(2)	2037(2)
O(21)	-127(9)	556(8)	2463(7)
C(21)	-1416(16)	314(18)	2268(12)
O(22)	-1228(9)	2988(9)	2186(8)
C(22)	-1732(12)	3617(12)	3114(10)
O(23)	51(12)	1918(12)	883(7)
C(23)	1221(19)	1291(17)	147(8)
P(3)	2183(3)	3768(2)	1693(2)
O(31)	686(8)	4914(6)	2008(7)
C(31)	455(16)	6145(9)	2326(13)
O(32)	3336(8)	4475(6)	1785(6)
C(32)	4894(13)	3844(12)	1668(12)
O(33)	2205(10)	3747(8)	532(5)
C(33)	2042(20)	4914(16)	-120(11)

TABELLE 3
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL ($^\circ$) VON IV

Länge	Winkel		
Ir-P(1)	226.3(2)	P(1)-Ir-P(2)	114.8(1)
Ir-P(2)	227.3(2)	P(1)-Ir-P(3)	94.0(1)
Ir-P(3)	226.4(2)	P(2)-Ir-P(3)	92.8(1)
Ir-C	187.5(10)	P(1)-Ir-C	125.9(3)
Ir-C(1)	222.9(8)	P(1)-Ir-C(1)	84.5(3)
C-O	115.8(12)	P(2)-Ir-C	118.8(3)
C(1)-Si	184.8(9)	P(2)-Ir-C(1)	90.6(3)
Si-C(2)	185.6(12)	P(3)-Ir-C	89.9(3)
Si-C(3)	187.0(11)	P(3)-Ir-C(1)	176.7(2)
Si-C(4)	186.0(12)	C-Ir-C(1)	88.5(4)
		Ir-C-O	178.7(9)
		Ir-C(1)-Si	125.4(5)

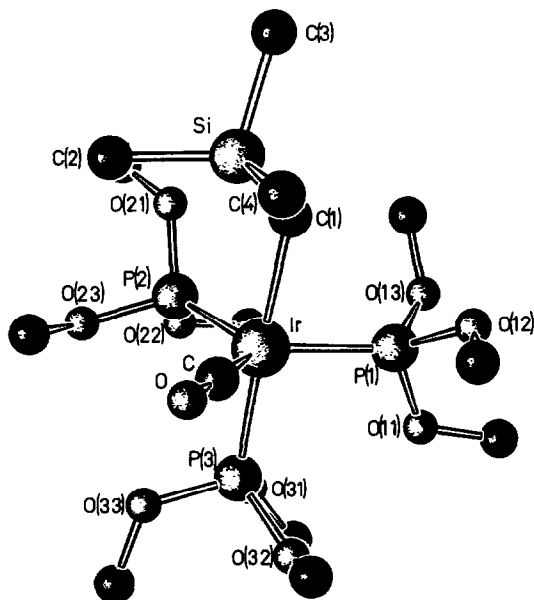
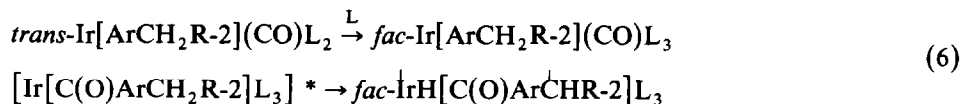


Fig. 2. Molekülansicht von IV.

Diskussion

Der Tris(phosphit)-Komplex IV besitzt für uns beträchtliches Interesse als Modell von Aryl(carbonyl)tris(phosphit)-Systemen des Typs $\text{Ir}[\text{ArCH}_2\text{R-2}](\text{CO})[\text{P}(\text{OR}')_3]_3$, welche wir als kurzlebige Intermediate der zu Iridainanon-Verbindungen führenden Insertions-Metallierungsreaktion 6 vermuten [24].



(R = H, CH₃; L = Phosphit)

Die gemäss Gl. 6 cyclometallisierbaren *ortho*-Alkylaryliliganden sind in ihrer Sperrigkeit ($\theta \geq 118^\circ$ [25]) dem Me_3SiCH_2 -Rest ($\theta 120^\circ$, s.o.) durchaus an die Seite zu stellen. Von daher darf man erwarten, dass auch in den postulierten und durch IV beispielhaft demonstrierten Reaktionszwischenprodukten $\text{Ir}[\text{ArCH}_2\text{R-2}](\text{CO})[\text{P}(\text{OR}')_3]_3$ stark aufgeweitete axiale Ir–C-Bindungen vorliegen. Insofern dürften die aufgrund der axial-äquatorialen Organoligand/CO-Koordination bereits guten Bedingungen, die diese trigonal-bipyramidalen Komplexe für eine Verschiebung des organischen Restes vom Metall zum Carbonyl-Kohlenstoff bieten [26,27], durch herabgesetzte Bindungsstärke im Ir–C-Fragment noch akzentuiert werden.

Die zwischenzeitliche Bildung *facialer* Tris(phosphit)-Komplexe $\text{Ir}[\text{ArCH}_2\text{R-2}](\text{CO})\text{L}_3$ entsprechend Gl. 6 stellt auch insofern ein attraktives Reaktionsmodell

* Bislang nicht belegbares 16e-Acylintermediat [24].

dar, als dadurch verständlich wird, dass gerade mit Phosphiten die intern metallierten Iridium(III)-Derivate erhalten werden, während mit Phosphinen der Austausch an Komplexen des Typs $\text{Ir}[\text{ArCH}_2\text{R}-2](\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ auf der Stufe der disubstituierten Iridium(I)-Aryle $\text{Ir}[\text{ArCH}_2-2](\text{CO})(\text{PR}'_3)_2$ abbricht [1].

Pentakoordinierte Tris(phosphin)-Verbindungen $\text{IrR}(\text{CO})(\text{PR}'_3)_3$ sind schwierig zu stabilisieren. Wählt man die drei PR'_3 -Liganden aus der Reihe der das Komplexzentrum elektronisch nicht übermässig belastenden Triarylphosphine, so lassen sich wegen deren Raumbedarf ($\theta \geq 145^\circ$ [7]) die in Frage stehenden Derivate nur dann realisieren, wenn R einen "schlanken" anionischen Rest, z.B. $-\text{H}$ [28], $-\text{CCH}$ [29] oder $-\text{CN}$ [30], repräsentiert. Bei Senkung des Raumbedarfs der PR'_3 -Molekel durch Einführung kleiner aliphatischer Substituenten wird durch die auf diese Weise ins Spiel gebrachte grössere Donatorstärke des Phosphins das Zentralmetall in eine elektronisch ungünstige Situation gedrängt, der es – wie für $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ nachweisbar [31] – durch Kationenbildung auszuweichen sucht. Trialkyl- und -arylphosphite bringen demgegenüber gute Voraussetzungen mit, trigonal-bipyramidale Carbonyltris(ligand)-Komplexe von Iridium(I) selbst bei Gegenwart sperriger und elektronisch drückender Organoreste in der Koordinationssphäre zu stabilisieren. Im Vergleich mit Phosphinen sind sie sterisch flexibler ($\theta \leq 128^\circ$ [7]); auch können sie aufgrund ihrer Akzeptorqualitäten überschüssige Elektronendichte vom Zentralatom besser delokalisieren.

Experimentelles

Arbeitstechnik und apparative Ausstattung, Verfahren zur Bestimmung der Gitterkonstanten sowie zur Sammlung und Aufbereitung der Röntgendaten und Kompendium der für die Strukturanalyse benutzten Rechenprogramme: [2]. Auswertung der ^{31}P -DNMR-Spektren mit Hilfe des Programms DNMR3 [32].

$\text{IrH}[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{OPh})_2]_2[\text{P}(\text{OPh})_3]$ (III)

Die Mischung von 1.56 g (1.9 mmol) $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [4] und 5 ml Triphenylphosphit in 15 ml Toluol wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend unter Vakuum weitgehend eingeengt. Den Rückstand chromatographierte man an Kieselgel 60 (Merck) auf einer Säule (30 cm \times 1 cm). Zunächst eluierte man mit Toluol überschüssiges Triphenylphosphit und freigesetztes Triphenylphosphin. Der Komplex selbst wurde dann unter Verwendung von Toluol/Ethanol (1/1) als Laufmittel von der Säule gewaschen. Nach Einengen des Eluats bis fast zur Trockne nahm man in 20 ml THF auf und versetzte mit der dreifachen Menge Hexan. Nach erneutem Eindampfen auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens erhielt man bei -30°C 0.40 g (19%) III als farblose Kristalle, die mit Hexan gewaschen wurden.

Ausgehend von $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (1.48 g, 1.8 mmol) [4] isolierte man auf dem beschriebenen Wege 0.30 g III (15%).

Gef.: C, 58.22; H, 4.23; P, 8.38. $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{IrO}_9\text{P}_3$ (1122.1) ber.: C, 57.80; H, 3.95; P, 8.28%. IR (Nujol) $\nu(\text{IrH})$ 2045 cm^{-1} .

$\text{Ir}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ (IV)

Zu 1.80 g (2.2 mmol) $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [4] in 10 ml Toluol pipettierte man 0.8 ml (ca. 7 mmol) Trimethylphosphit. Anschliessend wurde 2 h bei Raum-

temperatur gerührt und dann bis zur öligen Konsistenz eingeeengt. Den verbliebenen Rückstand nahm man in 30 ml Hexan auf und trennte aus dieser Lösung das von der Ligandsubstitution herrührende Triphenylphosphin durch Kristallisation bei 0°C ab. Komplex IV erhielt man bei -30°C als farblose Kristalle (0.90 g, 61%).

Gef.: C, 24.86; H, 5.75; P 13.87; $C_{14}H_{38}IrO_{10}P_3Si$ (679.7) ber.: C, 24.74; H, 5.64; P, 13.67%. IR (Nujol) $\nu(CO)$ 1928 cm^{-1} .

Dank

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der wir herzlich danken, unterstützt. Der Firma Degussa gilt unser Dank für mehrere Edelmetallchemikalien-Spenden.

Literatur

- 1 L. Dahlenburg, V. Sinnwell und D. Thoennes, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3367.
- 2 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, *J. Organometal. Chem.*, 251 (1983) 103.
- 3 K. von Deuten und L. Dahlenburg, *Transition Met. Chem.*, 5 (1980) 222.
- 4 L. Dahlenburg, F. Mirzaei und A. Yardimcioglu, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 310.
- 5 E.W. Ainscough, S.D. Robinson und J.J. Levison, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3413.
- 6 D. Giusto und G. Cova, *Gazz. Chim. Ital.*, 101 (1971) 519.
- 7 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 8 C.S. Cundy, M.F. Lappert und R. Pearce, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 161.
- 9 J. Evans und J.R. Norton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7577.
- 10 G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1979, S. 291.
- 11 L. Abis, A. Sen und J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2915.
- 12 N.J. Cooper, M.L.H. Green und R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1557.
- 13 J.R. Norton, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 139.
- 14 A.S.C. Chan und J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 838.
- 15 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 16 J.M. Duff und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2219.
- 17 G. Del Piero, G. Perego, A. Zazzetta und M. Cesari, *Cryst. Struct. Commun.*, 3 (1974) 725.
- 18 D.L. Thorn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7109.
- 19 T.H. Tulip und D.L. Thorn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2448.
- 20 J.P. Jesson und P. Meakin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5760.
- 21 H. Schmidbaur und P. Holl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 501.
- 22 A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 365.
- 23 M.R. Churchill und S.A. Bezman, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 260, 531.
- 24 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, *J. Organometal. Chem.*, 251 (1983) 113.
- 25 L. Dahlenburg, *Habilitationsschrift, Universität Hamburg*, 1982.
- 26 J.R. Shapley und J.A. Osborn, *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 305.
- 27 H. Berke und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7224.
- 28 S.S. Bath und L. Vaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3500.
- 29 R. Nast und L. Dahlenburg, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1456.
- 30 C.A. Reed und W.R. Roper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1370.
- 31 J.Y. Chen und J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4939; J.Y. Chen, J. Halpern und J. Molin-Case, *J. Coord. Chem.*, 2 (1973) 239.
- 32 D.A. Kleier und G. Binsch, *DNMR3 - A Computer Program for the Calculation of Complex Exchange-Broadened NMR Spectra. Modified Version for Spin Systems Exhibiting Magnetic Equivalence or Symmetry; Quantum Chemistry Program Exchange, Program 165, Indiana University, 1970.*