

ALKYL- UND ARYLVERBINDUNGEN DES VASKA'SCHEN TYP

IV *. *cis,trans*-ISOMERIE VON IRIDIUM-KOMPLEXEN MIT 2,6-DIALKYLSUBSTITUIERTEN ARYLLIGANDEN

F. MIRZAEI und L. DAHLENBURG *

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

(Eingegangen den 18. Januar 1979)

Summary

ortho-Substituted aryliridium(I) complexes of the type $[\text{Ir}(\text{R}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n})(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{R}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n} = 2\text{-EtC}_6\text{H}_4$; $2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $2\text{-Et-6-MeC}_6\text{H}_3$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMePh}_2$) have been prepared from $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ and the corresponding aryllithiums. With the exception of *trans*- $[\text{Ir}(2\text{-EtC}_6\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ these compounds show *cis,trans* isomerism. After separation, the isomers have been studied by NMR (^1H , ^{31}P), IR, and UV-VIS spectroscopy.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMePh}_2$) mit den entsprechenden Lithiumarylen wurden *ortho*-substituierte Aryliridium(I)-Komplexe des Typs $[\text{Ir}(\text{R}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n})(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{R}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n} = 2\text{-EtC}_6\text{H}_4$; $2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $2\text{-Et-6-MeC}_6\text{H}_3$) dargestellt. Mit Ausnahme von *trans*- $[\text{Ir}(2\text{-EtC}_6\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ zeigen diese Verbindungen die Erscheinung der *cis,trans*-Isomerie. Die Isomere wurden getrennt und mit Hilfe NMR- (^1H , ^{31}P), IR- und UV/VIS-spektroskopischer Methoden untersucht.

Einleitung

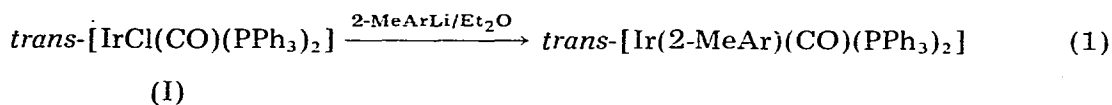
Aus der Reihe der sich von Vaska's Komplex *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ und dessen Homologen mit anderen Phosphinliganden ableitenden σ -Organoverbindungen haben wir bisher vor allem die Arylderivate $[\text{Ir}(\text{Ar})(\text{CO})\text{L}_2]$ eingehender untersucht [1–3]. Unter diesen nehmen die Komplexe mit *ortho*-methylsub-

* Als Teile I–III dieser Reihe gelten die Zitate 1–3.

stituierten Arylliganden bezüglich ihres Reaktionsverhaltens insofern eine Sonderstellung ein, als sich die C—H-Bindungen der *ortho*-ständigen Methylgruppen auf dem Wege intramolekularer oxidativer Additionen unter milden Bedingungen aufbrechen lassen [3]. Für entsprechende Komplexe, bei denen die *ortho*-Positionen der Arylreste nun nicht von Methyl- sondern von länger-kettigen Alkylsubstituenten wie z.B. Ethyl besetzt sind, sind sowohl Metallierungsreaktionen an den zum aromatischen System α -ständigen Methylen-C—H-Bindungen als auch an den benachbarten nichtaktivierten β -Kohlenstoffatomen denkbar. Für die unter Vierringbildung verlaufende α -Metallierung spricht dabei die erhöhte Reaktivität benzyliischer C—H-Bindungen, während die β -Metallierung durch die Ausbildung konformativ günstiger Fünfring-Chelatstrukturen erleichtert sein sollte. Das für diesbezügliche Untersuchungen erforderliche Material an *ortho*-ethylsubstituierten Arylkomplexen des Typs $[\text{Ir}(2\text{-EtC}_6\text{H}_4)(\text{CO})\text{L}_2]$, $[\text{Ir}(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CO})\text{L}_2]$ bzw. $[\text{Ir}(2\text{-Et-6-MeC}_6\text{H}_3)(\text{CO})\text{L}_2]$ stand bisher nicht zur Verfügung. Präparative Sicherung und strukturelle Charakterisierung dieser Verbindungsklasse werden nachfolgend beschrieben.

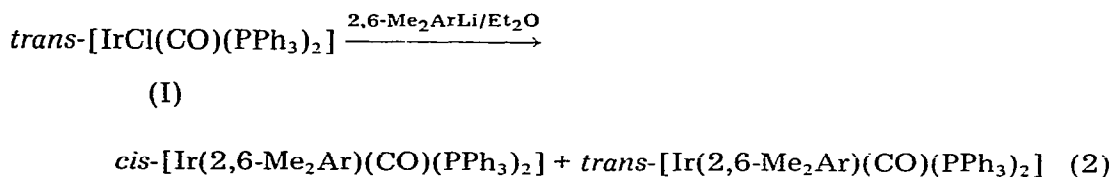
Präparative Ergebnisse

Aus früheren Arbeiten über Arylkomplexe des Vaska-Typs mit *ortho*-Methylsubstituenten war bereits bekannt, dass bei Besetzung nur einer *ortho*-Position des Arylliganden der Halogen-/Aryl-Austausch an *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (I) unter Erhalt der für diese d^8 -Systeme üblichen *trans*-planaren Koordinationsgeometrie verläuft [1,3]:



(2-MeAr = 2-MeC₆H₄; 2,3-Me₂C₆H₃; 2,4-Me₂C₆H₃; 2,5-Me₂C₆H₃)

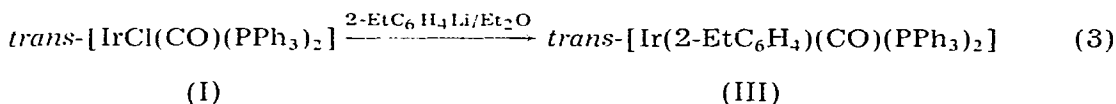
Hingegen führt 2,6-Disubstitution zu *cis*,*trans*-Gemischen, in denen die *cis*-Komponenten anteilmässig überwiegen [2,3]:



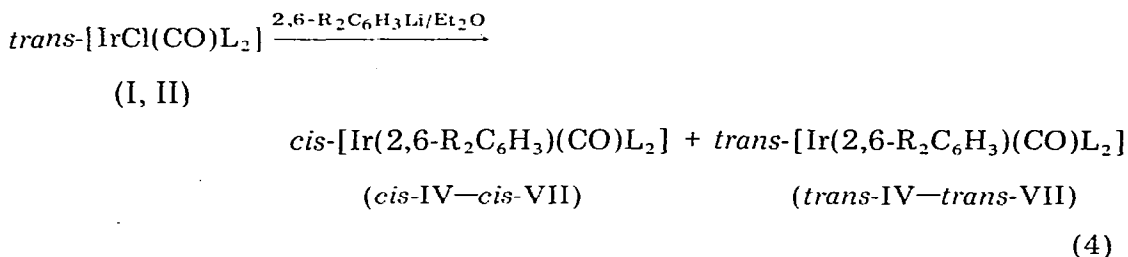
(2,6-Me₂Ar = 2,6-Me₂C₆H₃; 2,4,6-Me₃C₆H₂)

Derartige je nach *ortho*-Substitutionsgrad unter Erhalt der *trans*-Konfiguration bzw. unter teilweiser Isomerisierung verlaufende Austauschvorgänge wurden an den Systemen *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]/\text{R}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Li}$ ($\text{R}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n}$ = 2-EtC₆H₄; 2,6-Et₂C₆H₃; 2-Et-6-MeC₆H₃; L = PPh₃, PMePh₂) erneut beobachtet. Mit *ortho*-Ethylphenyllithium erfolgt ausschliesslich die Bildung des üblichen *trans*-Aryl-

derivats III:



Die Reaktionen von I bzw. von dessen Methyl-diphenylphosphin-Homologen II mit 2,6-Diethylphenyllithium sowie mit 2-Ethyl-6-methylphenyllithium führen dagegen zu Produktgemischen, die hauptsächlich die orangerot gefärbten *cis*-planaren Verbindungen *cis*-IV—*cis*-VII, daneben aber auch die intensiv gelben *trans*-konfigurierten Komplexe *trans*-IV—*trans*-VII enthalten:



(2,6-R₂C₆H₃ und L = 2,6-Et₂C₆H₃ und PMePh₂ (IV); 2-Et-6-MeC₆H₃ und PMePh₂ (V); 2,6-Et₂C₆H₃ und PPh₃ (VI); 2-Et-6-MeC₆H₃ und PPh₃ (VII))

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte auf die isomerenreinen *cis*- bzw. *trans*-Komponenten erwies sich als problematisch. Zur Trennung von *cis*- und *trans*-[Ir(2,6-Me₂C₆H₃)(CO)(PPh₃)₂] (*cis*-VIII und *trans*-VIII) sowie von *cis*- und *trans*-[Ir(2,4,6-Me₃C₆H₂)(CO)(PPh₃)₂] (*cis*-IX und *trans*-IX) hatten wir ursprünglich die fraktionierende Kristallisation benutzt [2,3]. Inzwischen hat sich jedoch herausgestellt, dass dieses Verfahren nur zur Reindarstellung der *cis*-isomeren Komplexe IV—IX gut reproduziert werden kann; dagegen sind die durch fraktionierende Kristallisation erhaltenen *trans*-Isomere von IV—IX oft noch durch geringfügige Anteile der zugehörigen *cis*-Formen verunreinigt. Es stellte sich schliesslich als am günstigsten heraus, zunächst durch nur kurzzeitige Kristallisation aus Ether/Ethanol die *cis*-Isomere abzutrennen und anschliessend die in den Mutterlaugen verbliebenen *cis*, *trans*-Gemische (bzw. die bereits isolierten *cis*-Komplexe selbst) durch Säulenchromatographie an Kieselgel/Toluol in die auf diesem Wege rein zu erhaltenden *trans*-Isomere zu überführen. Die während des Chromatographievorganges ablaufende *cis*, *trans*-Isomerisierung gibt sich am allmählichen Farbwechsel des Eluats von orangerot nach gelb deutlich zu erkennen. Diese Isomerisierungsmethode ist nach unseren jetzigen Erfahrungen der *cis*, *trans*-Umlagerung durch Ligand-Katalyse [2] klar überlegen, da auf dem letztgenannten Wege bisweilen Produkte erhalten werden, in denen immer noch Reste der im Isomergleichgewicht der Lösung vorhandenen *cis*-Anteile nachweisbar sind.

³¹P {¹H}-NMR-Spektren und Struktur

Die *trans*-planare C_{2v}-Konfiguration der charakteristisch gelb gefärbten Komplexe III sowie *trans*-IV—*trans*-IX ergibt sich unmittelbar aus deren

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Hier beobachtet man die für die chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphorkerne zweier zueinander *trans*-ständiger Phosphin-Liganden zu fordernden Singulett-Signale des Spektrentyps A_2 (Tabelle 1). Dagegen sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der orangeroten Isomere von IV—IX vom AB-Typ, was die *cis*-planare C_2 -Symmetrie dieser Komplexe belegt. Die diese AB-Spektren charakterisierenden Parameter sind gleichfalls in Tabelle 1 zusammengefasst. Die bei jeweils niederen Feldern liegenden Signale lassen sich zwanglos den zur Carbonylgruppe *trans*-ständigen Phosphinliganden zuordnen, da deren Phosphorzentren aufgrund des im Vergleich zum Arylrest stärkeren Elektronensogs von CO relativ zu den in *trans*-Position zum Arylliganden angesiedelten Phosphorkernen die stärkere Entschirmung erfahren sollten. Die beobachteten *cis*-Kopplungskonstanten $^2J(\text{PIrP})$ von 20—25 Hz sind gegenüber dem Werten vergleichbarer *trans*-Kopplungen (*trans*- $^2J(\text{PIrP})$, 300—330 Hz [4,5]) grössenordnungsmässig um etwa einen Faktor Zehn erniedrigt. Derartige Unterschiede zwischen den *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten $^2J(\text{XMY})$ (X, Y = ^1H , ^{13}C , ^{31}P) scheinen für planare und oktaedrische Platinmetallkomplexe typisch zu sein [6].

^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Daten der bei 90 MHz vermessenen Arylkomplexe III und *trans*-IV—*trans*-VII sowie der bei 270 MHz vermessenen zugehörigen *cis*-Isomere finden sich in Tabelle 2. Die jeweils um δ 7 ppm zentrierten Multipllett-Resonanzen der PC_6H_5 -Fragmente sind nicht aufgeführt.

trans-IV und *trans*-V ergeben in der Kernresonanz die für die Methylprotonen zweier *trans*-ständiger PMePh_2 -Liganden zu erwartenden virtuellen Triplets des Spektrentyps $A_3\text{XX}'A'_3$ (A, A' = Protonen; X, X' = P-Kerne). Die zugehörigen Isomere *cis*-IV und *cis*-V zeigen demgegenüber für die Phosphin-Methylgruppen

TABELLE 1

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE III—IX ^a

Verbindung	$\delta(\text{trans-PIrP})$ (ppm)	$\delta(\text{P}_A)$ (ppm)	$\delta(\text{P}_B)$ (ppm)	<i>cis</i> - $^2J(\text{P}_A\text{P}_B)$ (Hz)
III	23.4			
<i>trans</i> -IV	6.6			
<i>trans</i> -V	6.9			
<i>trans</i> -VI	22.2			
<i>trans</i> -VII	22.8			
<i>trans</i> -VIII	23.0 ^b			
<i>trans</i> -IX	22.8 ^b			
<i>cis</i> -IV		6.5	0.5	25.0
<i>cis</i> -V		6.3	0.4	25.0
<i>cis</i> -VI		27.4	20.2	23.6
<i>cis</i> -VII		27.2	20.1	23.6
<i>cis</i> -VIII		27.0	20.2	23.6 ^b
<i>cis</i> -IX		26.7	20.6	21.7 ^b

^a 36.44 MHz; Verschiebungen rel. zu H_3PO_4 ext. nach niederem Feld; Dichlormethan-Lösungen.

^b Benzol-Lösungen [3].

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE ¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE III—VII ^a

Verbindung	Ar—H	Ar—CH ₂ CH ₃ ^b	Ar—CH ₃	Ph ₂ PCH ₃	Ar—CH ₂ CH ₃ ^c
III	6.6—6.2 ^d	1.97 q			0.30 t (7.6)
<i>trans</i> -IV	6.8 ^d	2.71 q		1.52 t ^f	0.90 t (7.6)
<i>trans</i> -V	6.8—6.5 ^d	2.61 q	2.01 s	1.47 t ^f	0.81 t (7.6)
<i>trans</i> -VI	6.3; 6.2 ^d	2.34 q			0.37 t (7.6)
<i>trans</i> -VII	6.6—6.0 ^d	2.36 q	1.69 s		0.40 t (7.6)
<i>cis</i> -IV	6.7 ^d	3.38 sx 2.69 sx } (14.2)		1.63 d ^g 1.20 d ^h	1.21 t (7.1)
<i>cis</i> -V	6.8 ^d	3.34 sx 2.64 sx } (14.4)	2.44 s	1.60 d ^g 1.18 d ^h	1.20 t (7.2)
<i>cis</i> -VI	6.73 t ^e 6.56 d	3.49 sx 2.46 sx } (14.5)			1.19 t (7.3)
<i>cis</i> -VII	6.65 t ^e 6.55 d 6.50 d	3.45 sx 2.45 sx } (14.5)	2.41 s		1.19 t (7.3)

^a *trans*-Komplexe bei 90 MHz, *cis*-Komplexe bei 270 MHz; chemische Verschiebungen in der δ-Skala (ppm); CD₂Cl₂-Lösungen; δ(CHDCl₂) 5.32 rel. zu TMS als interne Referenz; s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; q, Quartett; sx, Sextett (1/3/4/4/3/1). ^b ²J(HCH), in Klammern, in Hz. ^c ³J(HCCH), in Klammern, in Hz. ^d Bereiche oder Hauptkomponenten komplexer ABCD-, ABC- bzw. A₂B-Multipletts. ^e ³J(H₃H₄), ³J(H₄H₅), 7.5 Hz; ⁴J(H₃H₅) nicht beobachtet. ^f Pseudotriplets der Breite |²J(HP) + ⁴J(HP')| 7.5 Hz. ^g Pseudodoublets mit |²J(HP) + ⁴J(HP')| 7.0 Hz. ^h Pseudodoublets mit |²J(HP) + ⁴J(HP')| 8.5 Hz.

jeweils zwei voneinander separierte Pseudodoublets (Spektrtyp A₃B₃XY, wobei A, B = Protonen und X, Y = P-Kerne).

In allen *trans*-planaren Komplexen besitzen die beiden *ortho*-Methylenprotonen der aus sterischen Gründen zur Koordinationsebene senkrecht orientierten Arylliganden gleiche chemische Umgebungen, d.h. die CH₂CH₃-Spinsysteme sind vom A₂B₃-Typ. Sie treten bei 90 MHz als Spektren 1. Ordnung (A₂X₃) in Erscheinung, so dass in allen Fällen die üblichen CH₂-Quartetts bzw. CH₃-Triplets beobachtet werden. In den *cis*-Isomeren jedoch sind die *ortho*-Methylenprotonen chemisch nichtäquivalent; eines nimmt eine "cisoide" Position zu einem der Phosphinliganden ein, während das andere sich zur Carbonylgruppe hin orientiert. In diesen Fällen sind die Protonen der Ethylsubstituenten daher durch Spektren des ABX₃-Typs charakterisiert. Die Geminalkopplungskonstanten J(AB) liegen mit ca. 14 Hz in dem für benzyliche Protonen typischen Bereich und besitzen vermutlich auch negatives Vorzeichen. Die vicinalen Kopplungskonstanten J(AX) und J(BX) sind mit jeweils etwa 7 Hz einander gleich und damit gerade halb so gross wie die geminale Kopplungskonstante. Mit diesen Parametern sind bei Spektren 1. Ordnung für den AB-Teil zwei 1/3/4/4/3/1-Sextetts zu erwarten, für den X-Teil ein 1/2/1-Triplett. Diese Aufspaltungsmuster sind bei 270 MHz in guter Näherung realisiert.

IR-Spektren

Hier interessierten vor allem die Absorptionsfrequenzen der CO-Streckschwingungen, welche Tabelle 3 zu entnehmen sind. Gegenüber I ((CH₂Cl₂): ν(CO) 1965 cm⁻¹) bzw. II ((CH₂Cl₂): ν(CO) 1963 cm⁻¹) zeigen die Arylderivate

TABELLE 3
 IR- UND UV/VIS-DATEN DER KOMPLEXE III–IX ^a

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})		λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (μm^{-1})	ϵ_{max} ($\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$)
	(KBr)	(Lösg.)			
III	1939	1945	484	2.07	650
			418	2.39	3360
			358	2.79	2850
<i>trans</i> -IV	1940	1938	477	2.10	690
			413	2.42	4740
			350	2.86	2980
<i>trans</i> -V	1937	1938	478	2.09	690
			413	2.42	4520
			352	2.84	3010
<i>trans</i> -VI	1933	1942	475	2.11	680
			415	2.41	3400
			352	2.84	2520
<i>trans</i> -VII	1928	1941	476	2.10	740
			425	2.41	3460
			353	2.83	2730
<i>trans</i> -VIII	1937	1945 ^b	478	2.09	780
			414	2.42	3610
			354	2.82	2970
<i>trans</i> -IX	1949	1941 ^b	478	2.09	770
			416	2.40	3560
			355	2.82	2740
<i>cis</i> -IV	1958	1966	520	1.92	510
			454	2.20	2380
			388	2.58	2980
<i>cis</i> -V	1958	1966	518	1.93	570
			452	2.21	2600
			389	2.57	3440
<i>cis</i> -VI	1966	1970	517	1.93	630
			454	2.20	2390
			388	2.58	3390
<i>cis</i> -VII	1965	1969	515	1.94	510
			452	2.21	2010
			389	2.57	3020
<i>cis</i> -VIII	1960	1975 ^b	515	1.94	580
			452	2.21	2000
			390	2.56	3160
<i>cis</i> -IX	1954	1973 ^b	515	1.94	540
			452	2.21	2190
			392	2.55	3240

^aDichlormethan-Lösungen. ^b Chloroform-Lösungen [3].

III und *trans*-IV–*trans*-IX die für Komplexe dieses Typs charakteristische Erniedrigung der $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahlen von etwa 20 cm^{-1} [1]. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von *cis*-IV–*cis*-IX sind gegenüber denen der *trans*-Isomere um ca. 20 – 30 cm^{-1} erhöht. Dieser infrarotspektroskopische Befund ist mit der NMR-spektroskopisch getroffenen Konfigurationszuordnung in Einklang, da das im Vergleich zu den neutralen Phosphinliganden grössere σ -Donator/ π -Akzeptor-Verhältnis der anionischen Arylgruppen die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von *trans*- R_3PIrCO in den *cis*-Isomeren bzw. von *trans*-ArylIrCO in den *trans*-Isomeren im beobachteten Sinne beeinflussen muss.

UV/VIS-Spektren

Die Elektronenspektren planarer Iridium(I)-Komplexe wurden erstmals von Gray et al. eingehender untersucht [7,8]. Die *trans*-planaren C_{2v} -Systeme $[\text{IrA}(\text{CO})\text{L}_2]$ (A = beliebiger anionischer Ligand) zeigen oberhalb 300 nm drei Absorptionsbanden mit hohen molaren Extinktionskoeffizienten, von denen die beiden langwelligsten den $d_{z^2} \rightarrow b_1\pi$ -MLCT-Übergängen ${}^1A_1 \rightarrow A_1$, $B_2({}^3B_1)$ und ${}^1A_1 \rightarrow B_1({}^1B_1)$ zugeordnet wurden*. Übereinstimmend hiermit sinken für die Halogenokomplexe *trans*- $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (X = F, Cl, Br, I) die entsprechenden Anregungsenergien in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, da die in gleicher Folge zunehmenden σ -Donatorfähigkeiten der Halogenoliganden das d_{z^2} -Niveau mehr und mehr destabilisieren [8].

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten *trans*-planaren Arylkomplexe beobachtet man selbst gegenüber *trans*- $[\text{IrI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (λ_{max} , 451, 397, 356 nm [8]) noch eine Rotverschiebung der langwelligsten MLCT-Banden von etwa 20–30 nm (Tabelle 3). Dieser Befund ist konsistent mit dem schon aus infrarotspektroskopischen Daten abgeleiteten hohen σ -Donatorvermögen der anionischen Arylliganden [1]. Die *cis*-planaren Komplexe zeigen prinzipiell das gleiche Absorptionsmuster wie die *trans*-Isomere. Die Banden sind jedoch nochmals um ca. 40 nm bathochrom verschoben, was zur Rotfärbung dieser Verbindungen führt.

Diskussion

Im Gegensatz zu planaren Platin(II)-Komplexen sind die Koordinationsverbindungen der isoelektronischen d^8 -Ionen Rh^{I} , Ir^{I} , Ni^{II} , Pd^{II} und Au^{III} im allgemeinen kinetisch labil. Aus ihren Reaktionen wird daher meist nur dasjenige Isomer in Substanz erhalten, welches unter den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabil ist. Relativ robuste planare Iridium(I)-Komplexe liegen offensichtlich in den vorstehend beschriebenen *ortho,ortho'*-dialkylsubstituierten Arylderivaten von I und II vor, bei denen die Isolierung der kinetisch gehemmten *cis*-Formen gelingt, ehe sie in die zugehörigen *trans*-Isomere übergehen. Letztere sehen wir thermodynamisch deswegen als bevorzugt an, weil wir in allen Fällen zwar *cis,trans*-Umlagerungen nicht aber rückläufige *trans,cis*-Isomerisierungen beobachten konnten. Mangels anderer Deutungen wird die kinetische Trägheit dieser Komplexe auf die beiderseits der Koordinationsebene herrschende sterische Blockierung des Zentralatoms durch die *ortho*-Substituenten zurückgeführt. Durch diese räumliche Abschirmung des Metalls werden gangbare Isomerisierungsmechanismen, zumindest soweit sie über pentakoordinierte Zwischenstufen verlaufen, zwangsläufig zu relativ hoch aktivierten Prozessen.

Experimentelles

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

* MLCT = metal to ligand charge transfer.

IR-Spektren: Perkin—Elmer 325. UV/VIS-Spektren: Cary 17. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 90 (90 MHz); Bruker WH 270 (270 MHz). $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 90 (36.44 MHz).

Die für die Arbeiten erforderlichen Lithiumaryle waren auf dem Wege des Halogen/Metall-Austauschs zwischen den entsprechenden Iodaromaten und *n*-Butyllithium zugänglich [9]. Die zur Darstellung von $2\text{-EtC}_6\text{H}_4\text{Li}$ und $2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Li}$ benötigten Aryliodide $2\text{-EtC}_6\text{H}_4\text{I}$ und $2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$ wurden aus den Anilinen durch Diazotierung und anschliessende Umsetzung mit Kaliumiodid gewonnen [10,11]. Analog hierzu erfolgte die Darstellung des unseres Wissens bisher noch nicht beschriebenen 2-Ethyl-6-methyliodbenzols. [Kp., $84\text{--}88^\circ\text{C}/2\text{ mmHg}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , (δ , ppm), TMS int.): $\delta(\text{C}_6\text{H}_3)$, 7.1—6.9 (ABC-m, 3 H); $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)$, 2.77 (q, 2 H); $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)$, 1.19 (t, 3 H); J_{vic} , 7.6 Hz; $\delta(\text{CH}_3)$, 2.44 (s, 3 H).]

trans-[$\text{Ir}(2\text{-EtC}_6\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$] (III). Man suspendiert 1.56 g (2.0 mmol) I in 300 cm^3 Ether, versetzt mit 7.5 cm^3 einer 0.4 M etherischen Lösung von $2\text{-EtC}_6\text{H}_4\text{Li}$ (3.0 mmol) und rührt 15 min bei Raumtemperatur. Nach Filtration wird unter Vakuum bis zur beginnenden Abscheidung von III eingengt und die Fällung des Rohproduktes durch Zugabe von 50 cm^3 *n*-Pentan vervollständigt. Zur Reinigung nimmt man in Toluol auf und chromatographiert im gleichen Lösungsmittel auf einer mit Kieselgel 60 (Merck) gefüllten Säule (*l*, 50 cm; *d*, 2 cm). Das orangegelbe Eluat wird im Vakuum bis auf ein geringes Restvolumen eingedampft und unter kräftigem Rühren mit 30 cm^3 *n*-Pentan versetzt. Hierbei scheidet sich III als gelbes Kristallisat ab, welches abgesaugt, mit $3 \times 10\text{ cm}^3$ *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 400—500 mg (24—29%). (Gef.: C, 63.70; H, 4.73; P, 7.59. $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{IrOP}_2$ ber.: C, 63.59; H, 4.63; P, 7.29%.)

cis-[$\text{Ir}(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$] (*cis*-VI). Zur gerührten Lösungssuspension von 1.56 g (2.0 mmol) I in 300 cm^3 Ether pipettiert man 10.0 cm^3 einer 0.3 M etherischen Lösung von $2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Li}$ (3.0 mmol). Nach 15 min Rühren und Filtration wird ohne Wärmezufuhr im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Man versetzt mit 50 cm^3 Ethanol, lässt noch 1 h bei Raumtemperatur auskristallisieren, saugt ab und wäscht mit $3 \times 10\text{ cm}^3$ Ethanol. Ausbeute 660 mg (38%) isomerenreines orangerotes *cis*-VI. (Gef.: C, 64.39; H, 4.98; P, 6.96. $\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{IrOP}_2$ ber.: C, 64.30; H, 4.94; P, 7.06%.)

trans-[$\text{Ir}(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$] (*trans*-VI). 1. Das aus der Mutterlauge von *cis*-VI innerhalb mehrerer Tage kristallisierende *cis,trans*-Gemisch wird in warmen Toluol gelöst und im gleichen Lösungsmittel auf einer mit Kieselgel 60 (Merck) gefüllten Säule der Dimensionen *l*, 60 und *d*, 2 cm chromatographiert. Hierbei beobachtet man zunächst eine mit der Lösungsmittelfront laufende gelbe Zone des *trans*-Komplexes, welche von der langsamer laufenden orangeroten *cis*-Form deutlich abgesetzt ist. Mit fortschreitender Elution lagert sich das *cis*-Isomer jedoch allmählich in den *trans*-Komplex um, so dass man schliesslich ein einheitlich gelb gefärbtes Eluat des reinen *trans*-Isomers erhält. Man engt im Vakuum auf ca. 3 cm^3 ein und versetzt mit 30 cm^3 *n*-Pentan, wodurch man *trans*-VI als mikrokristalline gelbe Fällung erhält. Ausbeute nach Waschen mit $3 \times 10\text{ cm}^3$ *n*-Pentan 430 mg (24%). 2. Zur Gewinnung grösserer Mengen des *trans*-Isomers lässt man 2.0 mmol I mit 3.0 mmol $2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Li}$ wie beschrieben reagieren, rührt anschliessend jedoch 2 h und dampft nach

Filtration und Zugabe von 30 cm³ Ethanol den Ether bei Normaldruck weitgehend ab. Hierbei beginnt sich das Isomerengemisch von *cis*-VI und *trans*-VI in kristalliner Form abzuscheiden. Zur Vervollständigung der Kristallisation belässt man über Nacht im Kühlschrank, saugt anschliessend ab, wäscht mit 3 × 10 cm³ Ethanol und arbeitet in der bekannten Weise säulenchromatographisch auf reines *trans*-VI auf. Ausbeute 1.38 g (79%). (Gef.: C, 64.23; H, 4.96; P, 7.05. C₃₇H₃₉IrOP₂ ber.: C, 64.30; H, 4.94; P, 7.06%.)

cis-[Ir(2-Et-6-MeC₆H₃)(CO)(PPh₃)₂] (*cis*-VII). Ausgehend von 2.0 mmol I und 3.0 mmol 2-Et-6-MeC₆H₃Li (10 cm³ einer 0.3 M Lösung in Ether) arbeitet man, wie für *cis*-VI beschrieben. Orangerote Kristalle, Ausbeute 1.15–1.22 g (66–71%). (Gef.: C, 63.67; H, 4.70; P, 6.17. C₄₆H₄₁IrOP₂ ber.: C, 63.95; H, 4.78; P, 7.17%.)

trans-[Ir(2-Et-6-MeC₆H₃)(CO)(PPh₃)₂] (*trans*-VII). Das gelbe *trans*-Isomer erhält man, indem man 1.0 mmol des *cis*-Komplexes in Toluol an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute 650 mg (75%). (Gef.: C, 63.73; H, 4.91; P, 7.12. C₄₆H₄₁IrOP₂ ber.: C, 63.95; H, 4.78; P, 7.17%.)

cis-[Ir(2,6-Et₂C₆H₃)(CO)(PMePh₂)₂] (*cis*-IV). Man lässt 1.31 g (2.0 mmol) mit 3.0 mmol 2,6-Et₂C₆H₃Li (6 cm³ einer 0,5 M etherischen Lösung) in 300 cm³ Ether 10 min bei Raumtemperatur reagieren und arbeitet analog zu *cis*-VI auf. Ausbeute 560 mg orangerote Kristalle (37%). (Gef.: C, 58.71; H, 5.27; P, 8.12. C₃₇H₃₉IrOP₂ ber.: C, 58.95; H, 5.21; P, 8.22%.)

trans-[Ir(2,6-Et₂C₆H₃)(CO)(PMePh₂)₂] (*trans*-IV). Darstellung analog zu *trans*-VI, ausgehend von 2.0 mmol II und 3.0 mmol 2,6-Et₂C₆H₃Li. Ausbeute 1.10 g (73%) gelbe Kristalle. (Gef.: C, 59.37; H, 5.37; P, 7.92. C₃₇H₃₉IrOP₂ ber.: C, 58.95; H, 5.21; P, 8.22%.)

cis-[Ir(2-Et-6-MeC₆H₃)(CO)(PMePh₂)₂] (*cis*-V). Wie *cis*-VI aus 2.0 mmol II und 3.0 mmol 2-Et-6-MeC₆H₃Li in 300 cm³ Ether. Orangerote Kristalle in einer Ausbeute von 500–900 mg (34–61%). (Gef.: C, 58.41; H, 5.29; P, 8.07. C₃₆H₃₇IrOP₂ ber.: C, 58.44; H, 5.04; P, 8.37%.)

trans-[Ir(2-Et-6-MeC₆H₃)(CO)(PMePh₂)₂] (*trans*-V). Entsprechend *trans*-VI, indem man 2.0 mmol *cis*-V in Toluol an Kieselgel chromatographiert. Gelbe Kristalle, Ausbeute 430 mg (58%). (Gef.: C, 58.82; H, 5.36; P, 8.70. C₃₆H₃₇IrOP₂ ber.: C, 58.44; H, 5.04; P, 8.37%.)

Dank

Für die grosszügige Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Literatur

- 1 L. Dahlenburg und R. Nast, *J. Organometal. Chem.*, **110** (1976) 395.
- 2 L. Dahlenburg und R. Nast, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 127; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 110.
- 3 L. Dahlenburg, V. Sinnwell und D. Thoennes, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 3367.
- 4 B.E. Mann, C. Masters, B.L. Shaw und R.E. Stainbank, *J. Chem. Soc. D.* (1971) 1103.
- 5 H.D. Empsall, E.M. Hyde, E. Mentzer und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 2285.
- 6 B.E. Mann, *Advan. Organometal. Chem.*, **12** (1974) 135.
- 7 G.L. Geoffroy, M.S. Wrighton, G.S. Hammond und H.B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 3105.
- 8 R. Brady, B.R. Flynn, G.L. Geoffroy, H.B. Gray, J. Peone, Jr. und L. Vaska, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 1485.
- 9 M. Schlosser und V. Ladenberger, *J. Organometal. Chem.*, **8** (1967) 193.
- 10 F. Weygand, H. Weber, E. Maekawa und G. Eberhardt, *Chem. Ber.*, **89** (1956) 1994.
- 11 R. Riemschneider und B. Diedrich, *Liebigs Ann. Chem.*, **646** (1961) 18.