

**ALKYL- UND ARYLKOMPLEXE DES IRIDIUMS UND RHODIUMS  
 XII \*. PHOSPHITINDUZIERTES CO-INSERTIONS- UND  
 C–H-ADDITIONSREAKTIONEN *ortho*-ALKYLSUBSTITUIERTER  
 IRIDIUMARYLE: SYNTHESE UND STRUKTUR ZWEIER  
 METALLAZYKLISCHER VERBINDUNGEN**  
 $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CHR-2}][\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  (R = CH<sub>3</sub>, H)

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**

When treated with trimethyl phosphite, the aryl iridium(I) compound  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_2\text{CH}_3\text{-2}](\text{PPh}_3)_2$  readily undergoes  $\text{PPh}_3$  substitution, CO insertion, and oxidative benzyl C–H addition to give the iridaindanone complex *fac*- $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CHCH}_3\text{-2}][\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  (I). Similarly, the metallacyclic derivative *fac*- $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_2\text{-2}][\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  (II) is obtained from  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_3\text{-2}](\text{PPh}_3)_2$  and  $\text{P}(\text{OMe})_3$ . I and II have been studied by IR and NMR (<sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P) spectroscopy, and their X-ray structures have been determined. Complex I is monoclinic, space group  $P2_1/n$ , with  $a$  2382.3(4),  $b$  1046.3(1),  $c$  2386.7(6) pm,  $\beta$  103.77(2)°, and  $Z = 8$ . The space group of II is  $P2_1/c$  with unit-cell parameters of  $a$  1135.7(5),  $b$  1466.2(5),  $c$  1692.1(5) pm,  $\beta$  100.32(3)°, and  $Z = 4$ . The structure of I has been refined to  $R$  0.057 ( $R_w$  0.074) using 6187 independent data. Refinement of the structure of II has converged at a final  $R$  of 0.053 ( $R_w$  0.082) based on 3989 unique reflections. The Ir–C(*sp*<sup>3</sup>) bond lengths are 216.0(12) and 220.0(11) pm in the molecules of complex I and 214.6(12) pm in compound II. Ir–C(O) distances amount to 208.9(11) and 208.8(13) pm for I and, resp., 209.7(8) pm for II.

**Zusammenfassung**

Die Aryliridium(I)-Verbindung  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_2\text{CH}_3\text{-2}](\text{PPh}_3)_2$  reagiert mit Trimethylphosphit unter  $\text{PPh}_3$ -Substitution, CO-Insertion und oxidativer Benzyl-C–H-Addition spontan zum Iridaindanon-Komplex *fac*- $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH-}$

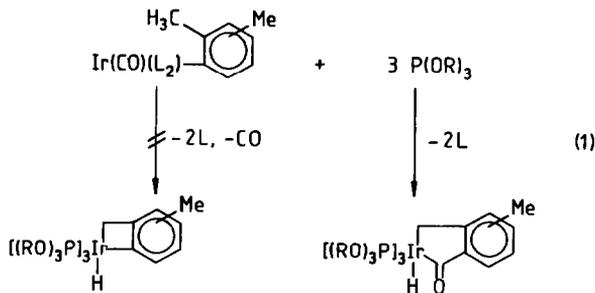
\* Für Mitteilung XI s. L. Dahlenburg und F. Mirzaei, *Cryst. Struct. Commun.*, zur Veröffentlichung angenommen.

\*\* Korrespondenzautor.

$\text{CH}_3\text{-2}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  (I). Aus  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_3\text{-2}](\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  erhält man in entsprechender Weise das metallazyklische Derivat *fac*- $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_2\text{-2}][\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  (II). I und II wurden spektroskopisch (IR,  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR) und strukturanalytisch untersucht. Komplex I kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a$  2382.3(4),  $b$  1046.3(1),  $c$  2386.7(6) pm,  $\beta$  103.77(2) $^\circ$  und  $Z = 8$ . Die Raumgruppe von II ist  $P2_1/c$  mit den Zellparametern  $a$  1135.7(5),  $b$  1466.2(5),  $c$  1692.1(5) pm,  $\beta$  100.32(3) $^\circ$  und  $Z = 4$ . Die Strukturen wurden für I mit 6187 unabhängigen Daten bis zu  $R$  0.057 ( $R_w$  0.074) und für II mit 3989 Reflexen bis zu  $R$  0.053 ( $R_w$  0.082) verfeinert. Die Ir–C( $sp^3$ )-Bindungen sind in den Molekülen von I 216.0(12) und 220.0(11) pm und in II 214.6(12) pm lang. Für I betragen die Ir–C(O)-Abstände 208.9(11) und 208.8(13) pm, für II 209.7(8) pm.

## Einleitung

Wie wir in früheren Arbeiten gezeigt haben [1,2], ergeben *ortho*-methylsubstituierte Aryliridium(I)-Komplexe  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{Me}_n\text{CH}_3\text{-2}]\text{L}_2$  ( $n = 0, 1, 2$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{PEt}_3$ ) mit Phosphiten  $\text{P}(\text{OR})_3$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$ ) auf dem Wege einer bereits bei Raumtemperatur ablaufenden oxidativen  $\text{CH}_3$ -Addition spontan und irreversibel metallazyklische Tris(phosphit)iridium(III)-Hydride. Bei diesen zunächst [1] als Benzoiridacyclobuten-Spezies  $\text{IrH}[\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{Me}_n\text{CH}_2\text{-2}][\text{P}(\text{OR})_3]_3$  formulierten Metallierungsprodukten handelt es sich nach strukturanalytischen Ergebnissen [2] um Aroylderivate der Reihe  $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{Me}_n\text{CH}_2\text{-2}][\text{P}(\text{OR})_3]_3$  mit Heterofünfring-Strukturen des Iridainanon-Typs. Bei der Cyclometallierung wird der Bildung gespannter Vierring-Strukturen durch CO-Einschub in die Metall–Aryl-Bindung also ausgewichen:



$\text{L} = \text{Phosphin}; \text{R} = \text{Me, Et, Ph}$

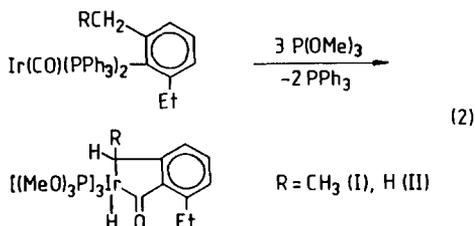
Die ausserordentlich milden Bedingungen, unter denen im vorliegenden Organoiridiumsystem die Mobilisierung von H-Atomen aus dem  $\text{CH}_3$ -Bindungsgerüst ohne die bei metallgestützten C–H-Spaltungen sonst häufig zu beobachtende Eliminierung kleiner Abgangsgruppen  $\text{HX}$  ( $\text{X}$  z.B. = H,  $\text{CH}_3$ , Cl) [3] gelingt, resultieren zweifelsohne aus der thermodynamischen Stabilität der bei der C–H-Addition entstehenden Ir–H-Bindung \*, aus der konformativ günstigen Grösse

\* Die besondere Stärke der Ir–H-Bindung dokumentiert sich in einer Vielzahl thermisch und solvolytisch stabiler Hydroidiridium(III)-Derivate [4]. Die Knüpfung dieser Bindung scheint das energetisch treibende Prinzip der vielseitigen C–H-Aktivierungsprozesse zu sein, die an koordinativ ungesättigten Iridium(I)-Zentren ausgelöst werden können [4–6].

des fünfgliedrigen  $\text{IrC}_4$ -Chelatsystems sowie aus der Aktivierung der addierten C–H-Bindung durch das  $\alpha$ -ständige aromatische System. Um den Einfluss von Ringgrösse und Benzyl-C–H-Reaktivität auf die oxidative Addition aliphatischer *ortho*-Substituenten von Aryliridium(I)-Komplexen eingehender zu studieren, haben wir  $sp^3$ -C–H-spaltende Metallierungsreaktionen an den Diethyl- und Ethyl-(methyl)phenyl-Liganden von  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_2\text{CH}_3\text{-2}](\text{PPh}_3)_2$  sowie von  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_3\text{-2}](\text{PPh}_3)_2$  [7] untersucht. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten wird nachstehend berichtet.

### Präparative, strukturanalytische und spektroskopische Resultate

Die in *ortho*-Stellung ethylsubstituierten Organokomplexe  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_2\text{CH}_3\text{-2}](\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_3\text{-2}](\text{PPh}_3)_2$  reagieren mit Trimethylphosphit wie die entsprechenden Toly-, Xylyl- und Mesitylderivate [1,2] rasch und irreversibel unter Phosphin/Phosphit-Austausch, CO-Einschub in die Metall–Aryl-Bindung und oxidativer Benzyl-C–H-Addition; im Falle der Ethyl(methyl)phenyl-Verbindung wird dabei der Heterofünfring über die  $\text{CH}_3$ -Funktion geschlossen:



Die Strukturen der Metallierungsprodukte I und II wurden an Einkristallen röntgenographisch bestimmt (Tab. 1–4) \*.

Figur 1 zeigt die kristallographisch unabhängigen Moleküle des ethyldenverbrückten Komplexes I, die sich augenfällig nur durch die Orientierung des nichtmetallierten Ethylsubstituenten zur  $\text{P}_2\text{IrC}_2$ -Koordinations ebene unterscheiden. In den Metall–Ligand-Bindungslängen stimmen beide Moleküle untereinander sowie mit II (Fig. 2) weitgehend überein und entsprechen in dieser Hinsicht auch dem in [2] beschriebenen Komplex *fac*- $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-4,6-CH}_2\text{-2}][\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  (III) \*\*. Ein auffälliger Unterschied in den Molekülstrukturen von I und III liegt in der verschieden stark ausgeprägten Wellung der Metallacyclopentenon-Ringe. Der höhere Substitutionsgrad der Ethylden-Brücke führt bei I zu Abwinkelungen des Heteroindanon-Systems von 16.8 (Molekül 1) bzw. 23.8° (Molekül 2) entlang der Achse  $\text{OC} \cdots \text{CHCH}_3$ ; in III betrug der entsprechende Winkel dagegen nur 8.4°. Bei dem wie III am Ring- $sp^3$ -Kohlenstoff unsubstituierten Komplex II ist der Fünfring erwartungsgemäss wieder stärker eingebnet: die Schnittwinkel der zu den Ebenen "C,Ir,C(7)" und "C(1)–C(6)" gehörenden Flächennormalen belaufen sich in diesem Fall auf nur noch 10.8°.

\* $F_0/F_c$ -Listen sowie eine Zusammenstellung der Temperaturfaktoren können beim Korrespondenzautor angefordert werden.

\*\*Mit 220.0(11) pm erscheint die Bindung  $\text{Ir}(2)\text{--C}(27)$  von I auf den ersten Blick recht lang; unter Berücksichtigung der Standard-Abweichung überschreitet dieser Wert den auf der Basis der  $\text{Ir--C}(sp^3)$ -Kovalenzradiensumme zu erwartenden Abstand von ca. 216 pm aber nur geringfügig.

TABELLE 1  
KRISTALLSTRUKTURDATEN VON I UND II

	I	II
Raumgruppe	$P2_1/n$ (monoklin)	$P2_1/c$ (monoklin)
Zellparameter		
$a$	2382.3(4) pm	1135.7(5) pm
$b$	1046.3(1) pm	1466.2(5) pm
$c$	2386.7(6) pm	1692.1(5) pm
$\beta$	103.77(2)°	100.32(3)°
$V$	$5778 \times 10^6 \text{ pm}^3$	$2772 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{IrO}_{10}\text{P}_3$ (725.7)	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{IrO}_{10}\text{P}_3$ (711.6)
Moleküle je Zelle	8	4
Dichte	$1.668 \text{ g cm}^{-3}$	$1.706 \text{ g cm}^{-3}$
$\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$	70.926 pm	70.926 pm
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	$46.29 \text{ cm}^{-1}$	$48.23 \text{ cm}^{-1}$
Kristallgröße	$0.15 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$	$0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$
Streubereich	$0^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$	$2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$
unabhängige Reflexe	7597	4668
davon signifikant	6187 mit $ F_o  > 3\sigma(F_o)$	3989 mit $ F_o  > 3\sigma(F_o)$
Lösung	Patterson-Synthese	Patterson-Synthese
Verfeinerung	Blockmatrix; anisotrope Temperaturfaktoren; H-Atome nicht berücksichtigt.	
$R$	0.057	0.053
$R_w$	0.074	0.082
Gewichtssetzung: $w = k / [\sigma^2(F_o) + gF_o^2]$	$k = 1.38; g = 0.002$	$k = 0.42; g = 0.013$

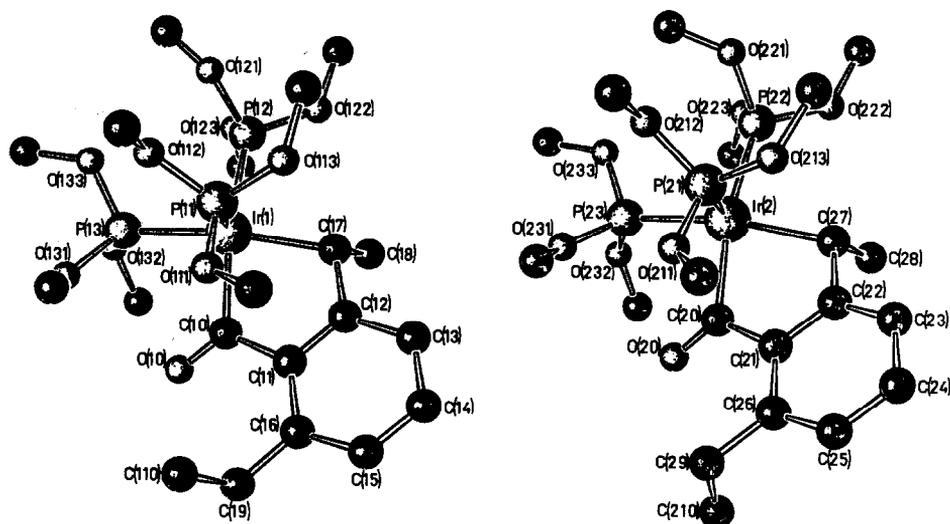


Fig. 1. Ansichten der kristallographisch unabhängigen Moleküle 1 (links) und 2 (rechts) von I (Positionen der nicht-lokaliserten Hydridoliganden: *trans* zu P(11) bzw. P(21)).

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

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Ir(1)	768(1)	3487(1)	1721(1)	Ir(2)	6723(1)	1816(1)	1012(1)
P(11)	85(1)	5045(3)	1678(1)	P(21)	6439(2)	2109(3)	32(1)
O(111)	291(4)	6238(8)	2078(4)	O(211)	6891(4)	1618(9)	-302(4)
C(111)	306(8)	7532(13)	1914(7)	C(211)	6806(7)	756(20)	-797(7)
O(112)	-471(4)	4572(8)	1865(4)	O(212)	6334(5)	3583(8)	-159(4)
C(112)	-934(7)	5458(16)	1928(7)	C(212)	6225(12)	3965(18)	-757(7)
O(113)	-172(4)	5811(9)	1083(4)	O(213)	5884(4)	1367(9)	-334(4)
C(113)	-530(7)	5196(15)	593(6)	C(213)	5301(6)	1653(18)	-253(7)
P(12)	259(2)	2150(3)	1015(2)	P(22)	5967(2)	2804(3)	1284(2)
O(121)	-419(7)	1952(20)	952(7)	O(221)	5598(6)	3921(14)	888(8)
C(121)	-812(8)	1295(30)	1035(13)	C(221)	5764(8)	5110(14)	763(7)
O(122)	243(5)	2587(9)	382(4)	O(222)	5434(5)	1897(10)	1241(5)
C(122)	-53(10)	1889(17)	-127(6)	C(222)	4896(7)	2271(15)	1390(10)
O(123)	436(8)	693(12)	1016(7)	O(223)	6036(6)	3468(20)	1854(9)
C(123)	972(8)	144(18)	1158(9)	C(223)	6494(9)	3326(18)	2376(7)
P(13)	575(2)	2273(3)	2445(2)	P(23)	7349(2)	3490(3)	1237(2)
O(131)	611(4)	2842(10)	3076(4)	O(231)	7801(8)	3833(16)	899(8)
C(131)	374(7)	4043(16)	3179(6)	C(231)	7868(7)	3681(19)	361(7)
O(132)	979(5)	1033(9)	2650(5)	O(232)	7804(6)	3428(12)	1848(8)
C(132)	1608(7)	1166(16)	2807(7)	C(232)	8134(7)	2497(18)	2127(8)
O(133)	-46(4)	1596(9)	2289(5)	O(233)	7063(4)	4789(9)	1343(5)
C(133)	-242(9)	753(20)	2704(10)	C(233)	7374(8)	5983(14)	1508(9)
C(10)	1388(5)	4571(11)	2292(5)	C(20)	7378(5)	612(13)	878(5)
O(10)	1578(4)	4335(9)	2805(4)	O(20)	7889(4)	806(10)	1020(5)
C(11)	1591(5)	5723(12)	2015(6)	C(21)	7150(5)	-601(11)	592(5)
C(12)	1445(5)	5674(12)	1415(6)	C(22)	6573(5)	-879(12)	578(5)
C(13)	1618(7)	6724(14)	1102(7)	C(23)	6309(5)	-1925(13)	289(7)
C(14)	1940(7)	7699(16)	1400(10)	C(24)	6614(8)	-2747(16)	11(9)
C(15)	2087(6)	7708(14)	1994(10)	C(25)	7191(8)	-2466(15)	15(8)
C(16)	1940(5)	6710(12)	2325(7)	C(26)	7472(7)	-1423(14)	302(6)
C(17)	1117(4)	4537(10)	1101(5)	C(27)	6259(5)	-18(11)	904(6)
C(18)	1546(6)	3758(14)	824(6)	C(28)	6247(6)	-648(14)	1475(6)
C(19)	2121(8)	6775(15)	2977(8)	C(29)	8091(7)	-1159(18)	255(9)
C(110)	1623(10)	7197(20)	3249(9)	C(210)	8490(11)	-1803(22)	735(13)

Die Infrarot- und NMR-Parameter von I und II (Tab. 5) entsprechen der *facial*-oktaedrischen Koordinationsgeometrie: die Valenzschwingungen  $\nu(\text{IrH})$  absorbieren in dem für *trans*-P-Ir-H-Fragmente charakteristischen Bereich von  $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  [8]; die Phosphoresonanzen gehören zum Spektrentyp ABX (A, B:  $^{31}\text{P}$ -Kerne *trans* zu  $sp^3$ - und  $sp^2$ -C;  $^{31}\text{P}$ -Kern *trans* zu H) und sind durch *cis*-PIrP-Kopplungskonstanten von etwa 22–29 Hz gekennzeichnet; die Hydrido- $^1\text{H}$ -NMR-Signale stellen sich als Dubletts von Pseudotripletts dar, welche durch *trans*-HirP-Kopplungskonstanten von durchschnittlich 190 Hz sowie durch summarische *cis*-HirP-Kopplungen von ca. 39 Hz beschrieben werden. Die IrH-Resonanz von II zeigt eine zusätzliche Dublettierung ihrer Multiplett-Komponenten von 2.0 Hz, was an den analogen Iridainanon-Systemen  $\overline{\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{--}_n\text{Me}_n\text{CH}_2\text{--}2][\text{P}(\text{OR})_3]_3}$  (R = Me, Et, Ph) schon früher beobachtet und auf *vicinale* HirCH<sub>2</sub>-Kopplung mit einem

TABELLE 3  
LAGEPARAMETER ( $\times 10^4$ ) VON II

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Ir	2279(1)	2362(1)	3779(1)	C(31)	286(14)	190(6)	3985(7)
P(1)	3047(2)	1567(1)	4917(1)	O(32)	-630(10)	2100(15)	3009(8)
O(11)	3220(6)	520(4)	4739(3)	C(32)	-523(17)	2202(11)	2218(8)
C(11)	3622(13)	-158(7)	5360(8)	O(33)	-286(9)	2529(6)	4384(6)
O(12)	2258(7)	1610(6)	5595(4)	C(33)	-1468(15)	2458(13)	4483(12)
C(12)	2674(15)	1480(12)	6461(7)	C	2504(8)	1263(6)	3028(5)
O(13)	4365(7)	1777(4)	5389(4)	O	1708(5)	772(4)	2693(4)
C(13)	4714(17)	2670(7)	5745(8)	C(1)	3776(8)	1151(5)	2873(4)
P(2)	2140(2)	3772(2)	4350(1)	C(2)	4519(7)	1875(6)	3140(5)
O(21)	2119(8)	3877(6)	5294(4)	C(3)	5721(8)	1852(6)	3025(6)
C(21)	1094(13)	3860(15)	5653(8)	C(4)	6151(9)	1146(7)	2652(6)
O(22)	3281(7)	4392(5)	4298(5)	C(5)	5362(9)	419(7)	2369(6)
C(22)	3344(14)	5311(7)	4584(8)	C(6)	4175(8)	412(6)	2469(5)
O(23)	1013(7)	4405(5)	4026(4)	C(7)	4032(10)	2673(6)	3547(6)
C(23)	701(13)	4582(9)	3155(7)	C(8)	3427(10)	-436(6)	2177(6)
P(3)	333(2)	1973(2)	3779(2)	C(9)	3251(13)	-1040(7)	2915(8)
O(31)	-44(13)	1005(8)	3985(14)				

der Ring-CH<sub>2</sub>-Protonen zurückgeführt wurde [1]. Das Hydrid-Signal von I lässt eine solche durch  $^3J(\text{H}|\text{IrCH})$  interpretierbare Feinstruktur nicht erkennen. Dies weist darauf hin, dass der durch Spin-Spin-Wechselwirkung mit der IrH-Einheit ausgezeichnete Methylen-Wasserstoff von  $[\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{Me}_n\text{CH}_2-2][\text{P}(\text{OR})_3]_3]$  und von  $[\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}-6-\text{CH}_2-2][\text{P}(\text{OME})_3]_3]$  am Ring-C-Atom die bezüglich der Zentralmetall-Wasserstoff-Bindung *cisoid*e Position einnimmt, welche bei

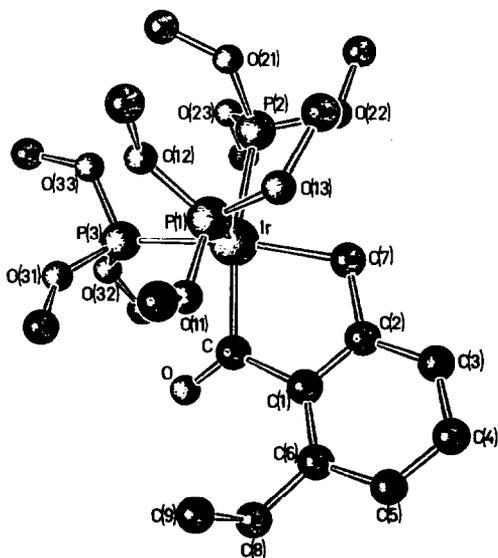


Fig. 2. Molekülsicht von II (ohne Hydridoligand *trans* zu P(1)).

TABELLE 4

ZENTRALMETALL-LIGAND-BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND INTERLIGAND-BINDUNGSWINKEL (°) VON I UND II

Länge		Winkel	
I:			
Ir(1)–P(11)	228.8(3)	P(11)–Ir(1)–P(12)	98.9(1)
Ir(1)–P(12)	230.2(3)	P(11)–Ir(1)–P(13)	99.2(1)
Ir(1)–P(13)	228.0(4)	P(12)–Ir(1)–P(13)	92.8(1)
Ir(1)–C(10)	208.9(11)	P(11)–Ir(1)–C(10)	91.6(3)
Ir(1)–C(17)	216.0(12)	P(11)–Ir(1)–C(17)	89.6(3)
		P(12)–Ir(1)–C(10)	167.3(4)
		P(12)–Ir(1)–C(17)	91.7(3)
		P(13)–Ir(1)–C(10)	92.7(3)
		P(13)–Ir(1)–C(17)	169.3(3)
		C(10)–Ir(1)–C(17)	81.0(4)
Ir(2)–P(21)	229.6(3)	P(21)–Ir(2)–P(22)	99.6(1)
Ir(2)–P(22)	230.1(4)	P(21)–Ir(2)–P(23)	99.0(1)
Ir(2)–P(23)	228.0(4)	P(22)–Ir(2)–P(23)	95.8(1)
Ir(2)–C(20)	208.8(13)	P(21)–Ir(2)–C(20)	88.5(3)
Ir(2)–C(27)	220.0(11)	P(21)–Ir(2)–C(27)	88.8(4)
		P(22)–Ir(2)–C(20)	168.0(4)
		P(22)–Ir(2)–C(27)	91.1(4)
		P(23)–Ir(2)–C(20)	91.7(4)
		P(23)–Ir(2)–C(27)	168.6(3)
		C(20)–Ir(2)–C(27)	80.1(5)
II			
Ir–P(1)	228.5(2)	P(1)–Ir–P(2)	98.6(1)
Ir–P(2)	229.9(2)	P(1)–Ir–P(3)	95.5(1)
Ir–P(3)	228.3(3)	P(2)–Ir–P(3)	94.9(1)
Ir–C	209.7(8)	P(1)–Ir–C	92.8(2)
Ir–C(7)	214.6(12)	P(1)–Ir–C(7)	92.1(2)
		P(2)–Ir–C	166.2(2)
		P(2)–Ir–C(7)	91.3(2)
		P(3)–Ir–C	91.8(3)
		P(3)–Ir–C(7)	169.4(3)
		C–Ir–C(7)	80.5(3)

$\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CHCH}_3\text{-2}][\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  gemäss Fig. 1 vom Methylsubstituenten besetzt ist.

## Diskussion

Die metallazyklischen Komplexe I und II demonstrieren einmal mehr, dass im Zuge von Cyclometallierungsreaktionen der stereochemischen Forderung nach Schliessung einer fünfgliedrigen Chelatstruktur entsprochen wird, wenn eine solche zugänglich ist.

Der bei der Bildung von II gegenüber einer Methylen-C–H-Spaltung des *ortho*-Ethylsubstituenten bevorzugte Wasserstoff-Übergang aus der *ortho*-CH<sub>3</sub>-Funktion deutet an, dass der vom Kohlenstoff zum Metall übertragene Wasserstoff als

TABELLE 5

SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON I UND II ( $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz)

	I	II
<i>IR</i> <sup>a</sup>		
$\nu(\text{IrH})$	2065 2042	2054
$\nu(\text{C=C-C=O})$	1605	1615 1600
<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>		
$\delta(\text{IrCH})$	2.97 m	<sup>c</sup>
$\delta(\text{IrH})$	-10.66 dt	-10.72 ddt
<i>trans</i> - <sup>2</sup> $J(\text{PIrH})$	192.2	189.9
$\Sigma$ <i>cis</i> - <sup>2</sup> $J(\text{PIrH})$	38.5	39.0
<sup>3</sup> $J(\text{HIrCH})$		2.0
<sup>31</sup> P-NMR <sup>d</sup>		
$\delta(\text{P}_A)$	108.1	107.8
$\delta(\text{P}_B)$	106.3	105.7
$\delta(\text{P}_X)$	101.2	100.8
<sup>2</sup> $J(\text{P}_A\text{P}_B)$	21.7	24.9
<sup>2</sup> $J(\text{P}_A\text{P}_X)$	28.8	25.8
<sup>2</sup> $J(\text{P}_B\text{P}_X)$	22.6	24.1

<sup>a</sup> Nujol-Verreibungen. <sup>b</sup> 90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen, TMS extern. <sup>c</sup> Überlagert von  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ . <sup>d</sup> 36.44 MHz, Toluol-Lösungen,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern.

positiviertes Teilchen aus der C-H-Bindung abgelöst wird. Im Übergangszustand einer auf diese Weise erfolgenden C-H-Spaltung muss am späterhin metallierten C-Atom negative Ladung stabilisiert werden, was der  $\text{CH}_2$ -Rest eher vermag als das Ethyliden-Fragment  $\text{CHCH}_3$ . Die hinsichtlich oxidativer C-H-Additionen hohe Benzyl-Reaktivität ergibt sich in diesem Bild zwanglos aus der elektronenanziehenden Wirkung des benachbarten aromatischen Ringes.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas ( $\text{N}_2$ , Ar) in trockenen und luftfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. 90 MHz-<sup>1</sup>H-NMR- und 36.44 MHz-<sup>31</sup>P-NMR-Spektren: Bruker WH 90.

Einkristallstrukturen: Syntex P2<sub>1</sub>. Bestimmung der Gitterkonstanten durch Verfeinerung der Diffraktometermesswerte von 15 (I) bzw. 18 (II) Reflexen höherer Ordnung; Sammlung der Intensitätsdaten durch  $\theta/2\theta$ -Abtastung; Überprüfung von Kristall- und Instrumentstabilität durch Kontrolle zweier Testreflexe nach jeweils 98 Messwerten; Lorentz- und Polarisationskorrektur. Streu- und Dispersionsfaktoren nach [9].

Rechenprogramme: LAOCN3 (Optimierung der NMR-Parameter) [10]; SHELX (Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen, Strukturfaktoren-LSQ-Rechnungen) [11]; XANADU (LSQ-Ebenen) [12]; SCHAKAL (graphische Darstellung der Molekülmodelle) [13].



Die orange gefärbte Lösungssuspension von 1.11 g (1.3 mmol)  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_2\text{CH}_3\text{-2}](\text{PPh}_3)_2$  [7] in 10 ml Toluol wurde mit 0.5 ml Trimethylphosphit versetzt. Infolge der spontanen Bildung des cyclometallierten Komplexes I nahm der Ansatz dabei augenblicklich eine blassgelbe Farbe an. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde im Vakuum bis zur zähflüssigen Konsistenz eingedampft und der ölige Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen. Aus der so erhaltenen Lösung liess sich das bei der Reaktion freigesetzte Triphenylphosphin durch Kristallisation bei 0 bis  $-30^\circ\text{C}$  abtrennen. Aus der danach stufenweise eingeengten Hexan-Lösung wurden zwischen  $-30$  und  $-78^\circ\text{C}$  wohlausgebildete hellgelbe Kristalle von I in nahezu quantitativer Ausbeute (0.90 g) isoliert. Gef.: C, 32.58; H, 5.72; P, 12.98.  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{IrO}_{10}\text{P}_3$  (725.7) ber.: C, 33.10; H, 5.56; P, 12.80%.



Ausgehend von 0.70 g (0.8 mmol)  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_3\text{Et-6-CH}_3\text{-2}](\text{PPh}_3)_2$  [7] und 0.5 ml Trimethylphosphit in 5 ml Toluol verfuhr man, wie für I beschrieben. Ausb.: 0.57 g II als blassgelbe Kristalle (quantitativ). Gef.: C, 32.23; H, 5.45; P, 13.16.  $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{IrO}_{10}\text{P}_3$  (711.6) ber.: C, 32.07; H, 5.38; P, 13.06%.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der Firma Degussa, Hanau, danken wir für die grosszügige Bereitstellung benötigter Edelmetallchemikalien.

## Literatur

- 1 L. Dahlenburg, V. Sinnwell und D. Thoennes, Chem. Ber., 111 (1978) 3367.
- 2 K. von Deuten und L. Dahlenburg, Transition Met. Chem., 5 (1980) 222.
- 3 M.I. Bruce, Angew. Chem., 89 (1977) 75; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16 (1977) 73.
- 4 T.H. Tulip und D.L. Thorn, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 2448 und dort zitierte Literatur.
- 5 A.H. Janowicz und R.G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc., 104 (1982) 352.
- 6 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, J. Amer. Chem. Soc., 104 (1982) 3723.
- 7 F. Mirzaei und L. Dahlenburg, J. Organometal. Chem., 173 (1979) 325.
- 8 J. Chatt, R.S. Coffee und B.L. Shaw, J. Chem. Soc., (1965) 7391.
- 9 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974, S. 99 und 149.
- 10 S.M. Castellano, LAOCN3, in D.F. DeTar (Hrsg.), Computer Programs for Chemistry, Vol. 1, Benjamin, New York, 1968, S. 10.
- 11 G. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England, 1976.
- 12 P. Roberts und G. Sheldrick, XANADU, Program for Crystallographic Calculations, University of Cambridge, England, 1975.
- 13 E. Keller, SCHAKAL, Ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg, Deutschland, 1981.