

ALKYL- UND ARYLKOMPLEXE DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

XIII *. MODELLHAFTE INTERMEDIATE DER PHOSPHITINDUZIERTEN CO-INSERTIONS- UND BENZYL-C-H-ADDITIONSREAKTION *ortho*-ALKYLSUBSTITUIERTER IRIDIUMARYLE

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

Infrared spectroscopic evidence is presented to show that formation of the metallacyclic iridaindanone compound $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-(4,6)-CH}_2\text{-(2)}][\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ from $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{PPh}_3)_2$ (I) and triphenyl phosphite proceeds via mono and disubstituted iridium(I) aryls of type *trans*- $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{L})[\text{P}(\text{OPh})_3]$ with $\text{L} = \text{PPh}_3$ (II) or $\text{P}(\text{OPh})_3$ (III). Complexes II and III have been prepared on an independent route from $\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{L})[\text{P}(\text{OPh})_3]$ and mesityl lithium. Since III has been found unreactive with respect to intramolecular *ortho*-methyl C–H addition, the ring-closure step $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}][\text{P}(\text{OPh})_3]_2/\text{P}(\text{OPh})_3 \rightarrow \text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-(4,6)-CH}_2\text{-(2)}][\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ does not appear to involve an intermediate species $\text{IrH}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-(4,6)-CH}_2\text{-(2)}](\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ capable of phosphite-assisted CO insertion into its four-membered chelate system. A reaction scheme considering spontaneously cyclometallating acyls such as $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}][\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ as possible iridaindanone precursors is therefore suggested. Although the 16 e insertion products themselves could not be exemplified, coordinatively saturated model compounds $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{R}](\text{CO})_m(\text{PPh}_3)_n$ ($m = n = 2$: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$ (IV), CH_2SiMe_3 (V), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -(2) (VI), $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -(2,4) (VII); $m = 3$, $n = 1$: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -(2,6) (VIII)) have readily been obtained by carbonylation of the respective alkyls and aryls $\text{Ir}(\text{CO})(\text{R})(\text{PPh}_3)_2$. Based on IR and low-temperature ^{31}P NMR data, a trigonal-bipyramidal ground-state with equatorial CO and axial acyl ligands is assigned to complexes IV–VIII which, in solution, exhibit fluxional behaviour at room temperature.

* Für Mitteilung XII s. Ref. [2].

** Korrespondenzautor.

Zusammenfassung

Infrarotspektroskopisch wird gezeigt, dass die Bildung der metallazyklischen Iridaindanon-Verbindung $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-(4,6)\text{-CH}_2\text{-}(2)]\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ aus $\text{Ir}(\text{CO})\text{-}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-(2,4,6)](\text{PPh}_3)_2$ (I) und Triphenylphosphit über mono- und disubstituierte Iridium(I)-Aryle des Typs *trans*- $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-(2,4,6)](\text{L})\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ mit $\text{L} = \text{PPh}_3$ (II) oder $\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ (III) verläuft. Auf unabhängigem Wege wurden die Komplexe II und III aus $\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{L})\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ und Mesityllithium dargestellt. Da III sich hinsichtlich intramolekularer *ortho*-Methyl-C-H-Additionen als inert erweist, scheint der ringschliessende Reaktionsschritt $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-(2,4,6)]\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3 / \text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3 \rightarrow \text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-(4,6)\text{-CH}_2\text{-}(2)]\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ eine Zwischenverbindung $\text{IrH}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-(4,6)\text{-CH}_2\text{-}(2)](\text{CO})\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$, die zur phosphitvermittelten CO-Insertion in ihr viergliedriges Chelatsystem fähig ist, nicht zu beinhalten. Ein Reaktionsschema, welches spontan cyclometallisierende Acyle wie z.B. $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-(2,4,6)]\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ als mögliche Iridaindanon-Vorläufer in Betracht zieht, wird daher nahegelegt. Zwar konnten die 16 e-Insertionsprodukte als solche nicht belegt werden, doch liessen sich koordinativ gesättigte Modellverbindungen $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{R}](\text{CO})_m(\text{PPh}_3)_n$ ($m = n = 2$: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$ (IV), CH_2SiMe_3 (V), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ - (2) (VI), $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ - (2,4) (VII); $m = 3$, $n = 1$: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ - (2,6) (VIII)) durch Carbonylierung der entsprechenden Alkyle und Aryle leicht erhalten. Anhand von IR- und Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Daten wird den Komplexen IV–VIII, welche in Lösung bei Raumtemperatur fluktuierendes Verhalten zeigen, ein trigonal-bipyramidaler Grundzustand mit äquatorialen CO- und axialen Acylliganden zugewiesen.

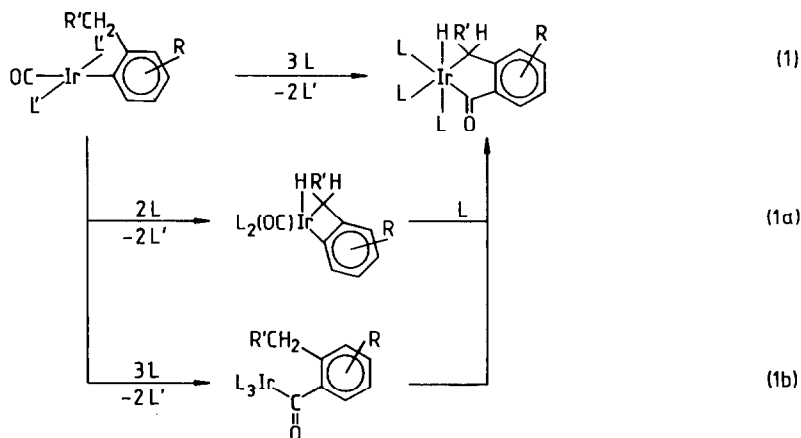
Einleitung

In *ortho*-Stellung alkylsubstituierte Aryliridium(I)-Komplexe $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{R}_n\text{-CH}_2\text{R}'\text{-}(2)]\text{L}'_2$ ($n = 0, 1, 2$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{L}' = \text{tert. Phosphin}$) ergeben mit drei Äquivalenten eines Alkyl- oder Arylphosphits L spontan Cyclometallisierungsprodukte des Iridaindanon-Typs $\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{R}_n\text{-CHR}'\text{-}(2)]\text{L}_3$ [1,2] (Gl. 1). In mechanistischer Hinsicht interessiert, ob die Bildung dieser Metallazyklen auf dem Wege einer von Phosphit vermittelten CO-Insertion* in primär entstandene $\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{R}_n\text{-CHR}'\text{-}(2)]$ -Vierringe** entsprechend Gl. 1a abläuft, oder ob das Chelatsystem erst nach erfolgter Arylwanderung zum Carbonyl-Kohlenstoff* von der Stufe eines koordinativ ungesättigten Acyl-Vorläufers aus geschlossen wird (Weg 1b).

CO-Einschubreaktionen in gespannte viergliedrige Metallaheterozyklen sind bekannt: $\text{Mn}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{CO})_4$ reagiert mit PPh_3 oder Kohlenmonoxid zu $\text{Mn}[\text{o-C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2](\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{CO}$) [6], und auch der *ortho*-metallierte Rhodiumkomplex $\text{Rh}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ nimmt CO unter Bildung von $\text{Rh}[\text{o-C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2](\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ auf [7]. Hiervon abweichend erweisen sich die Vier-

* Der Begriff "CO-Insertion" ("CO-Einschub") wird in dieser Arbeit ausschliesslich zur Kennzeichnung der Stöchiometrie der Aryl(carbonyl) \rightarrow Acyl-Umlagerung am Iridium(I)-Zentrum benutzt. Für die Bildung der Acylderivate wird der klassische Weg einer Metall \rightarrow CO-Arylverschiebung [3] unterstellt, obwohl neuerdings auch der "Insertionsmechanismus" dokumentiert ist [4].

** Dieser Strukturtyp ist z.B. im Komplex $\text{IrH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}(2)](\text{PMe}_3)_3$ verwirklicht [5].



(L = Phosphit; L' = Phosphin; R = Me, Et; R' = H, CH₃)

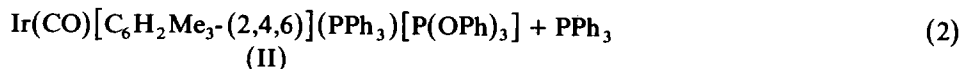
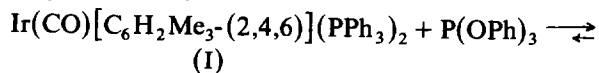
ringe der Iridiumverbindungen $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)}(\text{PPh}_3)_2$ und $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)$ gegenüber Insertionsprozessen in die Metall-Aryl-Bindung jedoch als resistent [8,9].

Arbeiten, welche den beim Aufbau der Iridaindanon-Struktur beschriebenen Reaktionspfad erhellen, werden in dieser Mitteilung beschrieben.

Das System $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{PPh}_3)_2/n \text{P}(\text{O}Ph)_3$ ($n < 3$)

Die durch Gl. 1 für den allgemeinen Fall summarisch beschriebene Cyclometallierung wurde beispielhaft am Mesitylkomplex $\text{trans-Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{PPh}_3)_2$ (I) [10] studiert. Schlüssige Hinweise auf durchlaufene Zwischenstufen liessen sich durch infrarotspektroskopische Verfolgung der Umsetzung von I mit weniger als drei Äquivalenten des gleichfalls exemplarisch ausgewählten Phosphits $\text{P}(\text{O}Ph)_3$ erhalten (vgl. hierzu Fig. 1).

Setzt man I mit einem Äquivalent Triphenylphosphit in Toluol bei Raumtemperatur um, so wird die 1945 cm^{-1} Bande des Bis(phosphin)-Komplexes (Fig. 1a) im Verlaufe eines Tages weitgehend durch eine $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1967 cm^{-1} ersetzt (Fig. 1b–1d). Letztere ist dem gemischten Komplex $\text{trans-Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{O}Ph)_3]$ (II) zuzuschreiben, wie die CO-Valenz-Spektren der ausgetauschten Verbindung II und eines auf unabhängigem Wege aus $\text{trans-IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{O}Ph)_3]$ und Mesityllithium dargestellten Vergleichspräparates (Fig. 1e) * belegen.



* II: IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1959 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 6.26 (s, 2 Aryl-H), 2.06 (s, 3 Methyl-H), 1.83 (s, 6 Methyl-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. H_3PO_4) δ 105.9 (d, $\text{P}(\text{O}Ph)_3$), 21.2 (d, PPh_3); $\text{trans-}^2\text{J}(\text{PP})$ 519.8 Hz .

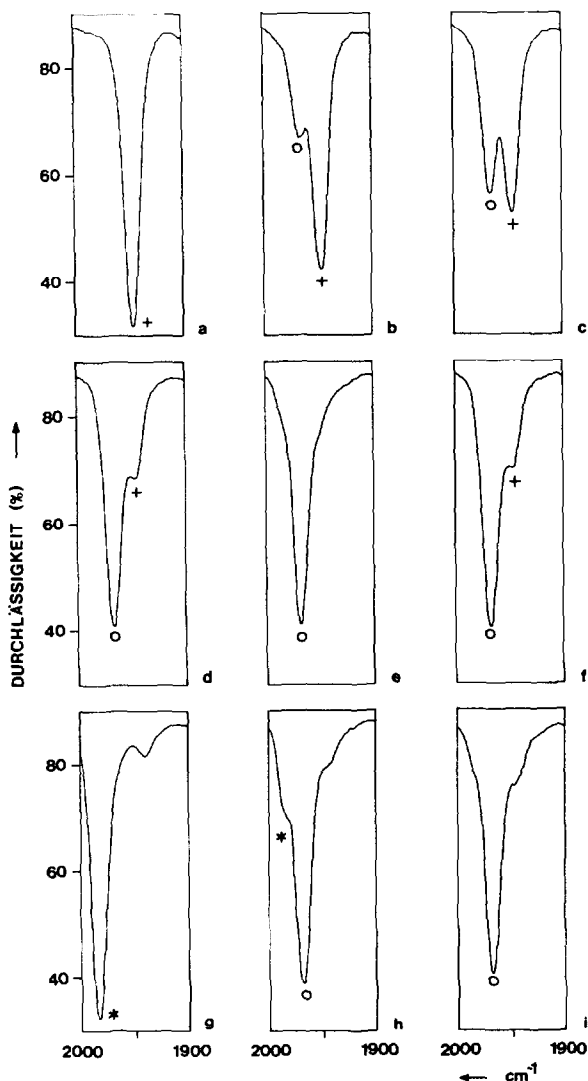
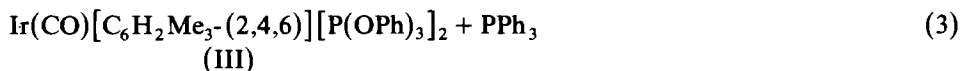
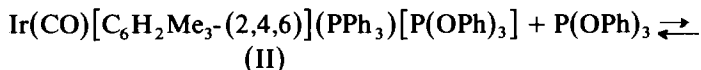


Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ -Spektren der Reaktion von $\text{trans-Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{PPh}_3)_2$ (+) mit Triphenylphosphit in Toluol zu $\text{trans-Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{PPh}_3)_2[\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3]$ (o) und $\text{trans-Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}][\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3]_2$ (*); vgl. Text.

Das Substitutionsgleichgewicht 2 liegt ganz auf der Seite des gemischt koordinierten Komplexes II, denn noch bei einem Molverhältnis $\text{II}/\text{PPh}_3 = 1/3$ wird (auch nach längerer Zeit) ein Spektrum beobachtet, welches mit dem des äquilibrierten 1/1-Ansatzes aus I und Triphenylphosphit praktisch identisch ist (Fig. 1f im Vergleich mit Fig. 1d).

In der zum Bis(phosphit)-Derivat $\text{trans-Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}][\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3]_2$ (III) führenden Folgereaktion (Gl. 3) ist die phosphin-phosphit-substituierte Verbindung II gleichfalls bevorzugt. Dies zeigt sich daran, dass die bei 1983 cm^{-1} gelegene

$\nu(\text{CO})$ -Absorption von III (Fig. 1g) * auf Zusatz eines Äquivalents PPh_3 zugunsten der 1967 cm^{-1} Bande von II augenblicklich an Intensität verliert (Fig. 1h). Übereinstimmend hiermit tauscht der gemischte Komplex II mit einem weiteren Äquivalent P(OPh)_3 nicht merklich aus (Fig. 1i).



Die beobachtete Begünstigung der Organoverbindung II entspricht Befunden Strohmeiers [11] und Garrous [12], denen zufolge Phosphin/Phosphit-Substitutionen im System der Chlorokomplexe $\text{MCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2/\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P(OPh)}_3]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{PR}_3 = \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{PPh}_3$) in ganz überwiegendem Masse zu gemischt koordinierten Rhodium- und Iridium-Derivaten $\text{MCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)[\text{P(OPh)}_3]$ führen. Weiterhin tauscht auch $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ mit Triphenylphosphit bevorzugt nur einen der PPh_3 -Liganden aus [11]; erst bei hohem P(OPh)_3 -Überschuss (Molverhältnis Komplex/Phosphit $\approx 1/10$) entsteht das disubstituierte Derivat $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P(OPh)}_3]_2$ [11], welches dann bei erhöhter Temperatur mit weiterem Phosphit über $\text{IrCl}[\text{P(OPh)}_3]_3$ zu $[\text{IrHCl}[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OP(OPh)}_2][\text{P(OPh)}_3]_2]$ abreagiert [13].

Im System $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{PPh}_3)_2/n\text{P(OPh)}_3$ eignen sich hohe Phosphitüberschüsse wegen der für $n \geq 3$ bereits bei Raumtemperatur nach Gl. 1 augenblicklich ablaufenden Cyclometallierung zur Demonstration der Bis(phosphit)-Verbindung III natürlich nicht. Desungeachtet stellt auch der Komplex $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}][\text{P(OPh)}_3]_2$ eine realistische Zwischenstufe des Metallierungsprozesses dar: ebenso wie seine Vorläufer $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{PPh}_3)-[\text{P(OPh)}_3]$ und $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{PPh}_3)_2$ reagiert er mit Triphenylphosphit spontan zu $[\text{IrH}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-(4,6)-CH}_2\text{-(2)}][\text{P(OPh)}_3]_3$, wobei es in diesem speziellen Fall zur Auslösung des Ringschlusses erwartungsgemäss nur eines Äquivalents des P(OPh)_3 -Liganden bedarf.

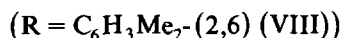
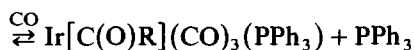
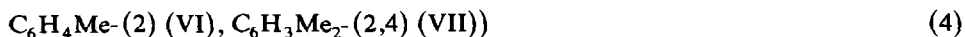
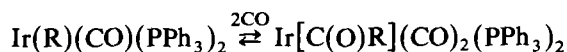
Für eine über vorab geschlossene Vierring-Strukturen verlaufende Iridainanon-Bildung wären Komplexe des Typs $[\text{IrH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-}n\text{R}_n\text{-CHR}'\text{-(2)}](\text{CO})\text{L}_2$ plausible Zwischenverbindungen, in deren Koordinationssphäre der zur Ringerweiterung führende CO-Insertionsschritt durch Aufnahme eines dritten Phosphit-Liganden L induzierbar sein sollte (Gl. 1a). Von daher ist der Befund, dass das bis(phosphit)-substituierte Derivat III als Mesityliridium(I)-Komplex $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}][\text{P(OPh)}_3]_2$ und nicht etwa als cyclometalliertes Hydridoiridium(III)-Isomer $[\text{IrH}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{-(4,6)-CH}_2\text{-(2)}](\text{CO})[\text{P(OPh)}_3]_2$ existiert, als Indiz gegen die Beteiligung viergliedriger zyklischer Reaktionsintermediate zu werten.

Die für die alternativ denkbare Schliessung des Fünfringes nach erfolgter Wanderung der Arylgruppe an den Kohlenmonoxid-Liganden gemäss Gl. 1b zu postulierenden koordinativ ungesättigten Acyle liessen sich weder am Beispiel $[\text{Ir}(\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}][\text{P(OPh)}_3]_3$ noch in Form anderer Verbindungen des Typs $[\text{Ir}(\text{C}(\text{O})\text{Ar})\text{L}_3]$ belegen. Dies kommt nicht gänzlich unerwartet, da derartige 16e-Insertionsprodukte allgemein nur in kinetisch besonders günstig gelagerten Fällen

* III (hergestellt aus *trans*- $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P(OPh)}_3]_2$ und $\text{LiC}_6\text{H}_2\text{Me}_3$): IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1975 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 6.62 (s, 2 Aryl-H), 2.18 (s, 3 Methyl-H), 2.12 (s, 6 Methyl-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. H_3PO_4) δ 107.1.

zugänglich sind [3]. Festzuhalten bleibt aber die ausgeprägte Tendenz von Organoiridium(I)-Komplexen $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, an der Metall-C-Bindung CO-Einschubreaktionen einzugehen, was erstmals Wilkinson am Beispiel der bereitwilligen Bildung koordinativ gesättigter Acylderivate $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{R}](\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{R}](\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) aus $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ bzw. $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ und Kohlenmonoxid demonstriert hat [14].

Eine hohe $\text{R}-\text{Ir}-\text{CO} \rightarrow \text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{R}]$ -Umlagerungstendenz ist auch dann zu beobachten, wenn es sich bei den Organoliganden R, wie im Falle der cyclometallisierenden *ortho*-Alkylareyle, um sehr grossvolumige Reste handelt. Dies konnte durch Carbonylierung der Vaska-Derivate $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$, CH_2SiMe_3 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -(2), $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -(2,4) und $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -(2,6) [10,15] gezeigt werden: gemäss Gl. 4 nehmen diese bei Normaldruck und Raumtemperatur CO unter Bildung reversibler Acylcarbonyl-Komplexe $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{R}](\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$ (IV), CH_2SiMe_3 (V), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -(2) (VI), $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -(2,4) (VII)) und $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{R}](\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -(2,6) (VIII)) auf.

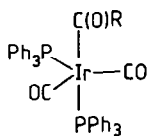


Eigenschaften der Acylderivate $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{R}](\text{CO})_{2(3)}(\text{PPh}_3)_{2(1)}$

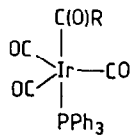
Die Verbindungen IV–VIII erhält man beim Aufarbeiten der Reaktionsansätze unter ständiger Aufrechterhaltung einer CO-Atmosphäre. Anlegen von Vakuum an ihre Lösungen führt zur Decarbonylierung unter Rückbildung der Organokomplexe $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Den Acylen IV–VII wird aufgrund folgender Befunde die trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie A mit äquatorialen CO-Liganden und axial gebundener $\text{RC}(\text{O})$ -Gruppe zugeordnet:

(1) Aus den Intensitätsverhältnissen der symmetrischen und asymmetrischen CO-Valenzbanden lassen sich nach dem von Beck angegebenen Verfahren [16] OC–Ir–CO-Bindungswinkel von ca. 125–130° abschätzen, was sich mit einer



(A)



(B)

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ACYLE Ir(CO)R(CO)₂(PPh₃)₂ (IV-VII) UND Ir(CO)R(CO)₃(PPh₃) (VIII)

Verbindung	IR	¹ H-NMR ^a		³¹ P-NMR ^b				
		$\nu_{\text{C=O}}$ (Nujol, CH ₂ Cl ₂) (cm ⁻¹)	E(CH ₃) ₃ δ	ArCH ₃ δ	$\delta(\text{P}_A)^d$	$\delta(\text{P}_B)^d$	² J(P _A P _B) (Hz)	
R = CH ₂ CMe ₃	1967s	1912vs	1638m		-0.97	3.74	-5.82	20.4
	1973s	1922vs	1648m	0.92				
R = CH ₂ SiMe ₃	1974s	1918vs	1610m	0.27		1.86	-5.79	21.0
	1976s	1923vs	1605m					
R = C ₆ H ₄ Me-(2)	1980s	1920vs	1600m			2.07	-0.43	17.6
	1977s	1927vs	1605m					
R = C ₆ H ₃ Me ₂ -(2,4)	1970s	1914vs	1600m			2.02	0.11	16.3
	1978s	1926vs	1600m					
R = C ₆ H ₃ Me ₂ -(2,6)	2040vw	1968vs	1635m			2.55	-8.37	
	2045vw	1978vs	1632m					

^a δ in ppm; 90 MHz; in C₆D₆; TMS intern. ^b 36.44 MHz, in THF, H₃PO₄ extern; positive δ -Werte: Tieffeld-Verschiebungen. ^c 293 K. ^d 203 K.

Anordnung der Carbonylreste in der äquatorialen Ebene gut verträgt.

(2) Die Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektren zeigen Aufspaltungsmuster vom AB-Typ mit PP-Kopplungskonstanten von 16–21 Hz, wie dies für *cis*-ständige Phosphine, d.h. für eine axial-äquatoriale PPh_3 -Koordination, zu fordern ist. Bei Raumtemperatur treten an die Stelle der AB-Resonanzen ^{31}P -Singulets; die Acyle IV–VII weisen also das für die Koordinationszahl Fünf übliche fluktuierende Verhalten ihrer Liganden auf.

Das Auftreten einer äusserst intensitätsarmen symmetrischen $\nu(\text{CO})$ -Absorption sowie einer der asymmetrischen Valenzschwingung zuzuordnenden sehr starken Infrarotbande im Schwingungsspektrum von VIII belegt für dieses (vermutlich ebenfalls gerüstflexible) Derivat einen Grundzustand gemäss Struktur B. Die Begünstigung des Tricarbonyl-Produktes im Falle VIII lässt sich durch den gegenüber CH_2CMe_3 und CH_2SiMe_3 (Kegelwinkel θ 120° [17]) sowie $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -(2) und $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -(2,4) (θ 118° [18]) erhöhten Raumbedarf der *ortho*, *ortho'*-disubstituierten $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -(2,6)-Gruppe (θ 131° [18]) begründen: Die Dicarbonyl-Verbindung mit einem zum 2,6-Dimethylbenzoylrest in äquatorialer Position *cis*-gebundenen PPh_3 -Liganden (θ 145° [17]) dürfte sterisch so überfüllt sein, dass der Einbau einer dritten Carbonylgruppe (θ 95° [17]) in die äquatoriale Ebene zu einer räumlich weit günstigeren Koordination um das Zentralatom führt.

Folgerungen

Acyllderivate des Typs $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{R}](\text{CO})_{2(3)}(\text{PPh}_3)_{2(1)}$ können als koordinativ gesättigte Analoga labiler 16e-Aroyle $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}n\text{R}_n\text{-CH}_2\text{R}'\text{-(2)}]\text{L}_3$ angesehen werden, welche entsprechend Gl. 1b den fünfgliedrigen $\text{IrC}(\text{O})\text{CCC}$ -Heterozyklus der Metallainanon-Systeme durch oxidative Benzyl-C-H-Addition spontan zu schliessen vermögen.

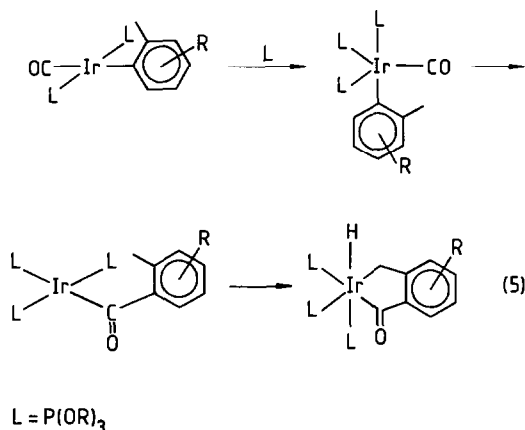
Eine auf diesem Wege erfolgende Fünfring-Bildung erfordert über die bei der Reaktion von $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{PPh}_3)_2$ mit Triphenylphosphit als Primärprodukte nachweisbaren mono- und bis(phosphit)-substituierten Arylcarbonyle $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}](\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{O}Ph)_3]$ und $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-(2,4,6)}][\text{P}(\text{O}Ph)_3]_2$ hinaus eine weitere Zwischenverbindung, in welcher – anders als in den vorgenannten *trans*-planaren Derivaten – die CO-Molekel und der organische Rest *cis*-Positionen einnehmen müssen, um den zu $\text{Ir}[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}n\text{R}_n\text{-CH}_2\text{R}'\text{-(2)}]\text{L}_3$ führenden Insertionsschritt zu ermöglichen.

Pentakoordinierte Phosphit-Addukte des Typs $\text{Ir}(2\text{-Alkylaryl})(\text{CO})[\text{P}(\text{OR})_3]_3$ bieten aus folgendem Grund günstige Voraussetzungen für eine derartige *cis*-Ar-Ir-CO-Geometrie:

Metallorganische 18e-Komplexe des einwertigen Iridiums bevorzugen die Koordinationsform der trigonalen Bipyramide. In diese fügen sich starke π -Säuren wie CO in der Regel äquatorial ein, da dort ausgedehntere d_π - π^* -Wechselwirkungen möglich sind als entlang der Pyramidenachse [19,20]. Umgekehrt kennt man für stark σ -basische Organoliganden, welche an pentakoordinierte Iridium(I)-Zentren gebunden sind, eine ausgeprägte Präferenz der Pyramidenspitzen [21].

Untersuchungen der Phosphit-Reaktionen Vaska'scher Alkylkomplexe $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (E = C, Si) bestätigen die Beteiligung trigonal-bipyramidaler Carbonyltris(phosphit)-Intermediate an der $\text{P}(\text{OR})_3$ -induzierten Iri-

daindanon-Synthese entsprechend Gl. 5 [22].



Experimentelles

Arbeitstechnik und apparatives Instrumentarium: [2].

trans-Carbonyl(mesityl)(triphenylphosphin)(triphenylphosphit)iridium(I) (II)

1.24 g (1.5 mmol) IrCl(CO)(PPh₃)[P(OPh)₃] [11] wurden in 250 ml Ether mit 14 ml einer ca. 0.18 M Lösungssuspension von Mesityllithium im gleichen Solvens (entspr. 2.5 mmol metallorg. Verb.) 30 min gerührt. Nach Filtration dampfte man den Ether bis auf etwa 10 ml ab, versetzte mit 20 ml Ethanol und engte erneut auf ca. 10 ml ein. Auf Zugabe weiterer 20 ml Ethanol unter kräftigem Rühren fielen feine gelbe Kristalle, die man über Nacht im Kühlschrank wachsen liess. Ausbeute nach Waschen mit Ethanol: 0.87 g orangegelber Komplex II (64%). Gef.: C, 60.87; H, 4.68. C₄₆H₄₁IrO₄P₂ (912.0) ber.: C, 60.58; H, 4.53%.

trans-Carbonyl(mesityl)bis(triphenylphosphit)iridium(I) (III)

Die Suspension von 1.31 g (1.5 mmol) IrCl(CO)[P(OPh)₃]₂ [13] in 250 ml Ether wurde mit etwa 2.5 mmol LiC₆H₂Me₃ (ca. 0.18 M Lösungssuspension in Et₂O) 30 min gerührt. Nach Filtration und Zugabe einiger ml Ethanol zwecks Zerstörung des überschüssigen Organolithiumreagenzes wurde im Vakuum bis zur öligen Konsistenz eingedampft. Der Rückstand wurde in 10 ml Toluol aufgenommen, die erhaltene Lösung mit 50 ml Hexan versetzt, filtriert und zur Kristallisation von III mehrere Tage im Kühlschrank belassen. Man erhielt 0.75 g (52%) orangegelbe Kristalle, die mit Ethanol gewaschen wurden. Gef.: C, 57.71; H, 4.45. C₄₆H₄₁IrO₇P₂ (960.0) ber.: C, 57.55; H, 4.30%.

Dicarbonyl(3,3-dimethylbutyryl)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (IV)

In die orangegelbe Lösung von 350 mg (0.43 mmol) Ir(CH₂CMe₃)(CO)(PPh₃)₂ [15] in 10 ml Toluol wurde unter Rühren CO eingeleitet. Die alsbald gebildete blassgelbe Reaktionslösung versetzte man dann unter weiterem Durchleiten von Kohlenmonoxid tropfenweise mit 20 ml Hexan. Dabei fiel ein schwach gelb gefärbter feinkristalliner Niederschlag von IV, der unter CO abgesaugt, mit 2 × 10 ml Hexan

gewaschen und im Kohlenmonoxid-Strom getrocknet wurde: 310 mg (82%). Gef.: C, 60.95; H, 4.83; P, 7.20. $C_{44}H_{41}IrO_3P_2$ (872.0) ber.: C, 60.61; H, 4.74; P, 7.10%.

Auf gleichem Wege wurden aus den Organylen $Ir(R)(CO)(PPh_3)_2$ mit $R = CH_2SiMe_3$, C_6H_4Me -(2), $C_6H_3Me_2$ -(2,4) und $C_6H_3Me_2$ -(2,6) [10,15] nachstehende ebenfalls blasse gelbe Acylderivate erhalten:

Dicarbonyl(trimethylsilylacetyl)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (V). Ausb.: 80%. Gef.: C, 58.18; H, 4.64; P, 6.95. $C_{43}H_{41}IrO_3P_2Si$ (888.0) ber.: C, 58.16; H, 4.65; P, 6.98%.

Dicarbonyl(2-methylbenzoyl)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (VI). Ausb.: 88%. Gef.: C, 62.51; H, 4.24; P, 6.89. $C_{46}H_{37}IrO_3P_2$ (892.0) ber.: C, 61.94; H, 4.18; P, 6.95%.

Dicarbonyl(2,4-dimethylbenzoyl)bis(triphenylphosphin)iridium(I) (VII). Ausb.: 71%. Gef.: C, 62.09; H, 4.44; P, 6.92. $C_{47}H_{39}IrO_3P_2$ (906.0) ber.: C, 62.31; H, 4.34; P, 6.84%.

Tricarbonyl(2,6-dimethylbenzoyl)(triphenylphosphin)iridium(I) (VIII). Ausb.: 60%. Gef.: C, 53.67; H, 3.61; P, 4.49. $C_{30}H_{24}IrO_4P$ (671.7) ber.: C, 53.65; H, 3.60; P, 4.61%.

Dank

Wir danken der DFG, Bonn, für Unterstützung und der Firma Degussa, Hanau, für die Überlassung von Iridiumpräparaten.

Literatur

- 1 K. von Deuten und L. Dahlenburg, *Transition Met. Chem.*, 5 (1980) 222.
- 2 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, *J. Organometal. Chem.*, 251 (1983) 103.
- 3 F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 305; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 299.
- 4 H. Brunner und H. Vogt, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 409; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 405.
- 5 T.H. Tulip und D.L. Thorn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2448.
- 6 R.J. McKinney, R. Hoxmeier und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3059.
- 7 W. Keim, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 161.
- 8 B. Longato, F. Morandini und S. Bresadola, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 291.
- 9 M.G. Clerici, S. DiGiacchino, F. Maspero, E. Perrotti und A. Zanobi, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 379.
- 10 L. Dahlenburg, V. Sinnwell und D. Thoennes, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3367.
- 11 W. Strohmeier, W. Rehder-Stirnweiss und G. Reischig, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 393.
- 12 P.E. Garrou und G.E. Hartwell, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 646.
- 13 E.W. Ainscough, S.D. Robinson und J.J. Levison, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3413.
- 14 G. Yagupsky, C.K. Brown und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1392.
- 15 L. Dahlenburg, F. Mirzaei und A. Yardimcioglu, *Z. Naturforsch. B.*, 37 (1982) 310.
- 16 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3721.
- 17 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 18 L. Dahlenburg, *Habilitationsschrift*, Universität Hamburg, 1982.
- 19 S.A. Goldfield und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 770.
- 20 A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 365.
- 21 M.R. Churchill und S.A. Bezman, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2243; 12 (1973) 260, 531.
- 22 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, *J. Organometal. Chem.*, eingereicht.