

## METALLOGRANISCHE VERBINDUNGEN DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

### XXVIII \*. IRIDIUMKOMPLEXE MIT CYCLOMETALLIERTEN $t\text{-Bu}_3\text{P}$ -, $t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$ - UND $t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ -LIGANDEN

L. DAHLENBURG \*\* und A. YARDIMCIOGLU

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

(Eingegangen den 25. Juli 1985)

#### Summary

Treatment of  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  with the phosphines  $t\text{-Bu}_{3-n}\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_n$  ( $n = 0, 1, 2$ ) in hot toluene gave the cyclometallated hydrides  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{PBu}^t)_2$  ( $\text{PBu}^t$ ),  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PBu}^t)(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_3)$ ,  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Bu}^t)(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_3)$ , and  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Bu}^t)[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ , the stereochemistries of which were deduced from IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ , and  $^{13}\text{C}$  NMR data.

#### Zusammenfassung

Die Umsetzung von  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  mit den Phosphanen  $t\text{-Bu}_{3-n}\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_n$  ( $n = 0, 1, 2$ ) in heissem Toluol ergab die cyclometallierten Hydride  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{PBu}^t)_2$  ( $\text{PBu}^t$ ),  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PBu}^t)(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_3)$ ,  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Bu}^t)(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_3)$  und  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Bu}^t)[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ , deren Stereochemie aus IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten abgeleitet wurden.

#### Einleitung

In vorausgegangenen Arbeiten berichteten wir über die Metallaheterocyklen  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{PBu}^t)(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_3)$  [1],  $\text{Ir}_2\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{PBu}^t)_2$ ,  $[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]_2\text{H}_2\text{Ir}-\mu\text{-Cl}_2-\text{IrH}[\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Bu}^t]$   $[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$  und  $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Ir}-\mu\text{-Cl}_2-\text{IrH}[\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{-CMe}_3)_2]$

\* XXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Korrespondenzautor.

$[P(CH_2CMe_3)_3]_2$  [2]. Neben Dihydridderivaten wie  $IrH_2Cl(t-Bu_2PCH_2-CMe_3)_2$  oder  $IrH_2Cl[t-BuP(CH_2CMe_3)_2]_2$  [2] bilden sich diese Verbindungen, wenn man den labilen Cyclooctenkomplex  $Ir_2Cl_2(C_8H_{14})_4$  mit einem der neopentylsubstituierten Phosphane  $t-Bu_{3-n}P(CH_2CMe_3)_n$  ( $n=1-3$ ) in heissem Toluol umsetzt und die Reaktionsprodukte aus  $C_7H_8$ /EtOH-Gemischen kristallisiert. In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir uns nunmehr der Ir-gestützten Metallierung von Phosphanen mit *t*-Butyl(trimethylsilylmethyl)-Substitution zugewandt und teilen an dieser Stelle unsere am System  $Ir_2Cl_2(C_8H_{14})_4/t-Bu_{3-n}P(CH_2SiMe_3)_n$  ( $n=0-3$ ) erarbeiteten Ergebnisse mit.

## Resultate

Die in Toluol bei 70°C durchgeführte Reaktion von  $Ir_2Cl_2(C_8H_{14})_4$  mit überschüssigem Tri(*t*-butyl)phosphan erbrachte den roten cyclometallierten Vierring-Komplex  $\overline{IrH(Cl)(CH_2CMe_2PBu^t)}(PBu^t)_3$  (I). Diese Verbindung zeigt eine schwache  $\nu(IrH)$ -Infrarotabsorption bei  $2309\text{ cm}^{-1}$ . Ihre Ir-H-Resonanz erscheint bei  $\delta -31.21$  als Pseudotriplett (mittlere Kopplungskonstante  $\overline{J(PH)}$  13.8 Hz). In dem durch *trans*- $^2J(P_A P_B)$  344 Hz gekennzeichneten AB- $^{31}P$ -NMR-Spektrum von I liegt das Signal des nicht metallierten *t*-Bu<sub>3</sub>P-Liganden bei  $\delta 62.2$ , während der in den viergliedrigen Chelatring eingebundene Phosphorkern erwartungsgemäss [3] zu einer mit  $\delta 19.6$  stark niederfrequent verschobenen Resonanz Anlass gibt. Diese spektroskopischen Parameter belegen für I die Koordinationsgeometrie einer angenäherten trigonalen Bipyramide mit axialem P-Ir-P-Fragment [1,2,4,5] (Fig. 1). Das Vorliegen eines  $\overline{IrCH_2CMe_2PBu^t}$ -Vierrings folgt unmittelbar auch aus dem  $^{13}C$ -NMR-Spektrum, welches anhand der Signalintensitäten und -multiplizitäten sowie durch Datenvergleich mit  $\overline{Ir[O-C_6H_3(OMe-3)-P(CMe_2CH_2)Bu^t-2][O-C_6H_3(OMe-3)-PBu^t-2]}$  [6] vollständig zugeordnet werden konnte;  $P_2IrCH_2$ :  $\delta -8.73$  (dd;  $\overline{J(PC)}$  1.9, 22.9 Hz);  $P\overline{IrCH_2C(CH_3)_2P}$ :  $\delta 31.66, 32.21$  (je s);  $P\overline{IrCH_2CMe_2P[C(CH_3)_3]}$ :  $\delta 33.45$  (dd;  $\overline{J(PC)}$  1.3, 3.0 Hz), 33.73 (virtuelles Triplett "t";  $\overline{J(PC)}$  2.2 Hz);  $[(H_3C)_3C]_3P\overline{IrP}$ :  $\delta 33.85$  (dd;  $\overline{J(PC)}$  1.2, 3.1 Hz);  $(Me_3C)_3P\overline{IrP}$ :  $\delta 42.20$  (dd;  $\overline{J(PC)}$  2.7, 10.1 Hz);  $P\overline{IrCH_2CMe_2P(CMe_3)_2}$ :  $\delta 39.67$  (dd;  $\overline{J(PC)}$  2.7, 8.4 Hz), 41.98 (dd;  $\overline{J(PC)}$  2.9, 5.5 Hz);  $P\overline{IrCH_2CMe_2P}$ :  $\delta 62.30$  (dd;  $\overline{J(PC)}$  1.8, 19.6 Hz).

Di(*t*-butyl)trimethylsilylmethylphosphan setzte sich mit dem Olefiniridium(I)-Komplex bei 60°C in Toluol zu einer purpurroten Lösung um, aus welcher sowohl die rotviolette Fünfring-Verbindung  $\overline{IrH(Cl)(CH_2SiMe_2CH_2PBu^t)}(t-Bu_2PCH_2-SiMe_3)$  (II) als auch ihr orangegelbes Vierring-Isomer  $\overline{IrH(Cl)[CH_2CMe_2P(CH_2-SiMe_3)Bu^t]}(t-Bu_2PCH_2SiMe_3)$  (III) erhalten wurden. Die isolierten Ausbeuten betragen ca. 30% für II und etwa 3% für III. Die Charakterisierung der beiden Derivate als  $HCH_2SiMe_2CH_2P$ - und  $HCH_2CMe_2P$ -metallierte Isomere stützt sich auf folgende  $^{31}P$ - und  $^1H$ -NMR-Befunde: In den Phosphorresonanzspektren von II (AB-Signal mit  $\delta(P_A)$  51.3,  $\delta(P_B)$  41.7 und *trans*- $^2J(P_A P_B)$  374 Hz) und III (durch  $\delta(P_A)$  39.0,  $\delta(P_B)$  17.2 und *trans*- $^2J(P_A P_B)$  405 Hz beschriebenes Zweispin-System) können die mit Verschiebungswerten von 41.7 und 39.0 ppm hinsichtlich ihrer Lage weitgehend vergleichbaren Teilspektren den nicht metallierten P-Liganden zugeordnet werden. Im Einklang mit den Ringbeitragskriterien zur Koordinationsverschiebung nach Garrou [3] ergibt sich dann die Gegenwart fünf- bzw. viergliedriger Ringsysteme in II und III aus der Beobachtung der die Spektren vervollständigenden

Resonanzen bei deutlich erhöhten bzw. erniedrigten Frequenzen. Folgerichtig zeigt der an einer der Trimethylsilylmethyl- $\text{CH}_3$ -Bindungen cyclometallierte Komplexe II im "TMS-Bereich" des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums neben der  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Resonanz des intakten  $t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$ -Liganden ( $\delta$  0.41; s, 9H) für die Si-gebundenen inäquivalenten Methylsubstituenten des Chelatrings noch zwei auf je drei Protonen zurückgehende Singulett bei  $\delta$  0.11 und 0.31. Das  $^1\text{H}$ -Spektrum des Isomers III weist demgegenüber im fraglichen Bereich lediglich  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2$ -Signale auf:  $\delta$  0.35, 0.45 (je s, je 9H). Die Ir-H-Einheiten von II und III besitzen sehr unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften; u.z. zeigt das Vierring-Derivat III ein bei  $\delta$   $-28.74$  zentriertes  $^1\text{H}$ -Doppeldublett ( $J(\text{PH})$  14.0, 18.3 Hz) sowie eine  $\nu(\text{IrH})$ -Infrarotabsorption bei  $2287\text{ cm}^{-1}$ , wohingegen der Fünfring-Komplex II im Schwingungsspektrum keine Ir-H-Valenzbande erkennen lässt und ein mit  $\delta$   $-39.51$  ("t";  $\overline{J(\text{PH})}$  13.1 Hz) ausserordentlich niederfrequent verschobenes Metall-Hydrid-NMR-Signal liefert. Das Ausbleiben IR-aktiver Iridium-Wasserstoff-Absorptionen sowie das Auftreten von Hydridresonanzen bei  $\delta$  ca.  $-40$  (und darunter) wird für pentakoordinierte  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Hydride häufig dann beobachtet, wenn deren Struktur der einer quadratischen Pyramide mit apical angesiedeltem H-Liganden sehr nahe kommt [7]. Solche Verbindungen besitzen überdies häufig eine violette bis dunkelrote Farbe. Anhand dieser Kriterien weisen wir auch dem gleichermassen rotvioletteten Komplex II eine angenäherte "qp"-Geometrie zu (Fig 1). Die IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten des orangen Produkts III deuten dagegen (wie bereits bei I) auf eine mehr trigonal-bipyramidale Koordination hin. Der in grösserer Menge verfügbare Fünfring-Komplex II liess sich auch durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sichern;  $\text{IrCH}_2$ ;  $\delta$   $-28.2$ (s);  $\text{IrCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}$ ;  $\delta$   $-0.6$ ,  $3.6$  (je s);  $\text{IrCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PIr}$ ;  $\delta$   $6.4$ ,  $7.0$  (je d;  $J(\text{PC})$  je 9 Hz);  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCH}_2\text{PIr}$ ;  $\delta$   $3.2$  (s); nichtäquivalente  $\text{IrPC}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\delta$   $30.1$ ,  $30.5$ ,  $30.7$  (je s),  $31.2$  (d;  $J(\text{PC})$  3 Hz); inäquivalente  $\text{PIrPCMe}_3$ ;  $\delta$   $28.5$  (scheinbares Dublett "d" der Aufspaltung " $J(\text{PC})$ " 19 Hz),  $35.6$  (dd;  $J(\text{PC})$ , 3, 17 Hz),  $37.3$  ("t";  $\overline{J(\text{PC})}$  15 Hz).

$t$ -Butylbis(trimethylsilylmethyl)phosphan ergab mit  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  bei  $80^\circ\text{C}$  in Toluol den orangen fünfgliedrigen Metallheterocyclus  $[\text{IrH}(\text{Cl})[\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Bu}^1][t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  (IV); ein Angriff des Zentralteilchens auf den  $\text{Me}_3\text{C}$ -Substituenten liess sich in diesem Fall nicht beobachten. Dem Metallierungsprodukt wird aufgrund nachstehender spektroskopischer Daten wiederum eine als "näherungsweise trigonal-bipyramidal" beschreibbare Struktur zugeordnet. IR;  $\nu(\text{IrH})$ ,  $2297\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR;  $\text{IrH}$ ;  $\delta$   $-28.34$  ("t";  $\overline{J(\text{PH})}$  16.0 Hz).  $^{31}\text{P}$ -NMR; AB-Signal ( $\delta(\text{P}_\text{A})$  28.8,  $\text{IrCSiCP}$ ;  $\delta(\text{P}_\text{B})$  14.6,  $\text{Ir-PR}_3$ ;  $\text{trans-}^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$  415 Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR;  $\text{IrCH}_2$ ;  $\delta$   $-25.9$  (s);  $\text{IrCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}$ ;  $\delta$   $2.1$ ,  $2.9$  (je s);  $\text{IrCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}$  sowie inäquivalente  $\text{IrPCH}_2\text{SiMe}_3$ ; überlagerte Signalgruppen bei  $\delta$   $10.8$ ,  $11.8$ ,  $12.0$ ; nichtäquivalente  $\text{IrPCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\delta$   $2.3$ ,  $2.5$ ,  $2.6$  (je s); inäquivalente  $\text{IrPC}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\delta$   $27.2$ ,  $29.9$ ,  $30.0$  (je s); inäquivalente  $\text{IrPCMe}_3$ ;  $\delta$   $27.5$  ("d"; " $J(\text{PC})$ " 19 Hz),  $32.5$  ("d"; " $J(\text{PC})$ " 28 Hz),  $34.2$  ("d"; " $J(\text{PC})$ " 21 Hz).

Umsetzungen zwischen  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  und Tris(trimethylsilylmethyl)phosphan führten zu keinem analytisch oder spektroskopisch vollständig charakterisierbaren Komplex. Es liess sich lediglich ein in allen gängigen organischen Solvenzien äusserst löslicher, schaumiger rotgelber Eindampfrückstand isolieren. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieses Materials enthielt neben einer Reihe nicht identifizierbarer Signale ein von der Intensität her überwiegendes AB-Muster mit den Parametern  $\delta(\text{P}_\text{A})$  4.5,  $\delta(\text{P}_\text{B})$   $-17.5$  und  $\text{trans-}^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$  409 Hz. Das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

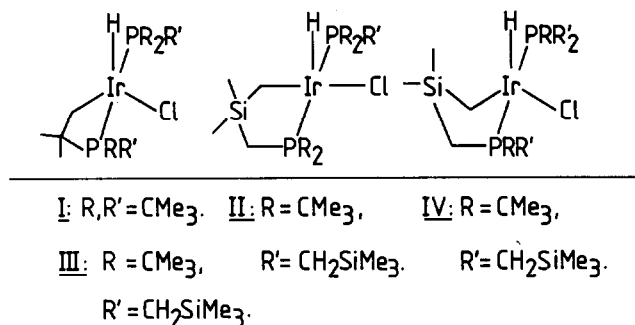


Fig. 1. Idealisierende Strukturvorschläge für I–IV.

lieferte – wiederum neben zahlreichen anderen Hydridsignalen – ein Pseudotriplett bei  $\delta - 35.21$  ( $J(\text{PH})$  14.6 Hz). Diese Daten sind mit der Anwesenheit eines zu II und IV homologen Derivats  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2)[(\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3)]$  im Reaktionsgemisch verträglich.

### Diskussion

Frühere Untersuchungen von Vrieze und Mitarbeitern hatten ergeben, dass Tri(*t*-butyl)phosphan von  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  dann metalliert wird, wenn man die Reaktanden in siedendem Hexan, d.h. bei ca. 70°C, in Gegenwart von  $\gamma$ -Picolin umsetzt [8]. Der *N*-Donator soll dabei durch Erhöhung der Metallbasizität die oxidative C–H-Addition an das Iridium(I)-Zentrum kinetisch erleichtern und gleichzeitig das cyclometallierte Produkt durch koordinative Absättigung (in diesem Fall unter Bildung von  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{PBu}_2^t)(\text{NC}_6\text{H}_7)_2$  [8]) thermodynamisch stabilisieren. Bei Abwesenheit der Stickstoff-Base werden nach den Ergebnissen der Amsterdamer Gruppe drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich, welche dann aber die Bildung von Dihydridoderivaten des Typs  $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PR}_3)_2$  begünstigen [4] \*. Scheinbar folgerichtig erhält auch Shaw den Komplex  $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PBu}_3)_2$  aus  $\text{H}_2\text{IrCl}_6/t\text{-Bu}_3\text{P}$  in Isopropanol/Wasser-Gemischen von etwa 80°C [5]. Dies ist aber sicherlich weniger eine Folge der erhöhten Reaktionstemperatur als vielmehr das Resultat einer im protischen Medium erleichterten Wasserstoffabstraktion aus dem Lösemittel \*\*. Tatsächlich zeigen ja unsere hier vorgestellten Ergebnisse, dass die Metallierung von Tri(*t*-butyl)phosphan am Iridium(I)-Zentrum ebenso wie die Ir-induzierte C–H-Spaltung anderer sperriger Phosphane des allgemeinen Typs *t*-Bu<sub>2</sub>PR [1,4,9–12] einer unterstützenden Hilfsbase prinzipiell nicht bedarf: bei 70°C in Toluol und geeigneter Stöchiometrie der Reaktanden (P/Ir > 2/1) \*\*\*

\* So setzt sich  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  mit *i*-Pr<sub>3</sub>P in Hexan/ $\gamma$ -Picolin bei 50°C zu  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPr}_2^i)(\text{PPr}_2^i)(\text{NC}_6\text{H}_7)$  um [8]; beim Arbeiten ohne gleichzeitige Gegenwart eines Drittliganden in Toluol unter Rückfluss wird hingegen  $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PPr}_3^i)_2$  erhalten [4].

\*\* Die Shaw'schen Arbeiten belegen dies z.B. anhand der Reaktion von  $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2\text{PBu}_2^t$  mit  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in siedendem Isopropanol (Bildung von  $\text{Ir}_2\text{H}_2\text{Cl}_4[t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2\text{PBu}_2^t]_2$ ) sowie mit  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  in siedendem Benzol (Bildung von  $\text{IrH}(\text{Cl})(t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}(\text{CH}_2)_2\text{PBu}_2^t)$ ) [7].

\*\*\* Vrieze et al. hatten bei ihren Arbeiten ein dem Produkt  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{PBu}_2^t)(\text{PBu}_3)$  nicht angepasstes stöchiometrisches verhältnis P/Ir = 1/1 gewählt [8].

entsteht in glatter Reaktion das koordinativ ungesättigte C–H-Additionsprodukt  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{PBu}^t_2)(\text{PBu}^t_3)^*$ .

Aus Umsetzungen des Olefiniridium(I)-Komplexes mit den trimethylsilylmethylsubstituierten Phosphanen  $t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$  und  $t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  resultierten erwartungsgemäss bevorzugt die metallacyclischen Fünfring-Derivate  $\text{IrH}(\text{Cl})[\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{R})\text{Bu}^t][t\text{-BuP}(\text{R})\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}$ : II;  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ : IV). Die zu diesen Spezies führenden Reaktionen verlaufen sehr viel übersichtlicher als diejenigen, welche die von uns früher untersuchten Neopentylphosphane  $t\text{-Bu}_{3-n}\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_n$  ( $n = 1-3$ ) mit  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  eingehen [1,2]. Insbesondere wurden keine dihydridischen Nebenprodukte  $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PR}_3)_2$  und auch keine der eingangs erwähnten und im Vrieze'schen Sinne [4] koordinative gesättigten zweikernigen Metallaheterocyclen [2] beobachtet. Der für die  $\text{H}-\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}$ -Addition demnach offenkundig günstige Effekt des benachbarten Si-Atoms kann mehrere, mangels vorliegender Einsicht in den detaillierten Ablauf der C–H-Spaltung jedoch nicht gegeneinander abwägbare Ursachen besitzen: erfolgt eine Hydridwanderung von C-Atom zum Metall, so sollte sich die gegenüber Kohlenstoff herabgesetzte Elektronegativität von Silicium auf des verbleibende Fragment  $^+\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2-$  stabilisierend auswirken; wird der Wasserstoff hingegen als Proton abgelöst, so kann zwar das Si-Atom, nicht aber der Kohlenstoff die an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe hinterbleibende negative Ladung auf dem  $p_\pi-d_\pi$ -Wege delokalisieren ( $\text{H}_2\text{C}^--\text{SiMe}_2\text{CH}_2- \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{Si}^-\text{Me}_2\text{CH}_2-$ ); ein delokalisierender Silicium-Beitrag ergibt sich auch für den Fall, dass die  $\text{CH}_3$ -Bindung durch homolytische Spaltung aufgelöst werden sollte ( $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2- \leftrightarrow \text{CH}_2\text{SiMe}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2-$ ). In diesem Zusammenhang verdient eine lange bekannte C–H-Spaltungsreaktion aus der Hauptgruppenchemie festgehalten zu werden: Das *t*-Butoxyradikal vermag aus Tetramethylsilan, -german und -stannan, nicht aber aus Neopentan Wasserstoff zu abstrahieren:  $\text{H}-\text{CH}_2\text{EMe}_3 + \text{Me}_3\text{CO}\cdot \rightarrow \text{Me}_3\text{COH} + \text{H}_2\dot{\text{C}}\text{EMe}_3$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn; } \neq \text{C}$  [14])!

## Experimentelles

### Arbeitstechnik, Instrumentarium und Ausgangsmaterialien

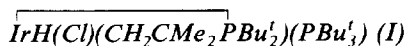
Alle Arbeiten wurden unter Inertgas in getrockneten und luftfreien Lösemitteln durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden an Nujol-Verreibungen auf einem Perkin-Elmer-325-Spektrometer aufgenommen. Für die an  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösungen bei üblichen Probenkopftemperaturen durchgeführten NMR-Untersuchungen standen die Bruker-Instrumente WP 80 (80.13 MHz- $^1\text{H}$ ), WH 90 (36.44 MHz- $^{31}\text{P}$ ) und AM 360 (90.56 MHz- $^{13}\text{C}$ ) zur Verfügung. Bei der Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren diente das auf  $\delta(\text{TMS}) = 0$  bezogene Lösemittelsignal als interne Referenz. Die  $^{31}\text{P}$ -Spektren wurden gegen einen externen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Standard registriert. Den jeweiligen Verschiebungswerten und Kopplungskonstanten liegen folgende spektrale Auflösungen zugrunde:  $^1\text{H}$ , 0.6;  $^{31}\text{P}$ , 2.0;  $^{13}\text{C}$ , 0.6 (I) bzw. 1.3 (II, IV) Hz/Datenpunkt. Massen-

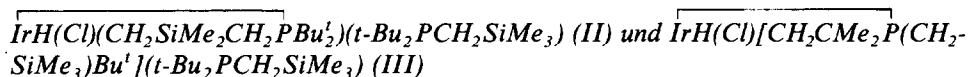
\* Es sei darauf verwiesen, dass im System Iridiumkomplex/*t*-Bu<sub>3</sub>P augenscheinlich noch weitere leicht zu beschreitende Reaktionswege offenstehen, denn unter Rückfluss gehaltene Dimethylformamid-Lösungen von  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und Tri(*t*-butyl)phosphan liefern unter Entwicklung von Isobuten, also im Sinne einer P–C-Spaltung, den *t*-Bu<sub>2</sub>PH-Komplex  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{t-Bu}_2\text{PH})_2$  [13].

spektroskopische Molekulargewichtsbestimmungen (s.u.) wurden mit Hilfe eines Varian-CH7-Geräts bei 70 eV Ionisierungsenergie durchgeführt.

Die Synthese von  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  erfolgte nach einer geprüften Literaturvorschrift [15]. Die Phosphane  $t\text{-Bu}_{3-n}\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_n$  ( $n = 0-3$ ) wurden durch Alkylierung von  $t\text{-Bu}_2\text{PCL}$ ,  $t\text{-BuPCL}_2$  oder  $\text{PCL}_3$  mit  $\text{Me}_3\text{CLi}$  bzw. mit  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$  in Anlehnung an die dafür publizierten Verfahren [16-19] gewonnen. Charakterisierende  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen sind:  $t\text{-Bu}_3\text{P}$ , 61.1 (Lit. 20: 60.9);  $t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , 17.2 (Lit. 17: 17.0);  $t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ , -16.3 (Lit. [18]: -16.8);  $\text{P}(\text{CH}_2\text{-SiMe}_3)_3$ , -44.4 ppm.



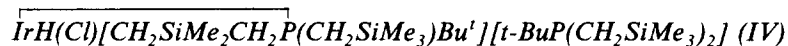
1.10 g (1.23 mmol)  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  wurden mit 1.5 ml (ca. 7.5 mmol)  $t\text{-Bu}_3\text{P}$  6 h bei  $70^\circ\text{C}$  in Toluol (40 ml) gerührt. Die zunächst orange Reaktionslösung färbt sich dabei alsbald dunkelrot. Es wurde dann auf etwa 10 ml eingengt und mit 20 ml Ethanol versetzt. Die Kristallisation des sich dabei bereits abzuscheiden beginnenden Komplexes I wurde durch Stehenlassen der Lösung bei ca.  $-30^\circ\text{C}$  über Nacht vervollständigt. Die erhaltenen roten Kristalle wurden durch Dekantieren gesammelt, mit  $3 \times 10$  ml Hexan gewaschen und an der Diffusionspumpe getrocknet. Ausb.: 970 mg (62%). Gef.: C, 45.5; H, 8.7; Cl, 5.7.  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{ClIrP}_2$  (632.3) ber.: C, 45.59; H, 8.61; Cl, 5.61%.



830 mg (0.93 mmol)  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  wurden in 50 ml Toluol gelöst und mit 0.9 ml (ca. 4 mmol)  $t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$  versetzt. Die sich nach Zugabe des Phosphans purpurrot färbende Lösung wurde 5 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt und anschliessend auf etwa 3 ml eingengt. Beim Zutropfen von 20 ml Ethanol kristallisierte der rotviolette Fünfring-Komplex II aus, der durch Dekantieren isoliert wurde. Die Mutterlauge wurde auf ca. 8 ml eingedampft und über Nacht in der Tiefkühltruhe belassen. Hierbei schied sich das orangegelbe Vierring-Isomer III ab, welches durch Filtrieren gesammelt wurde. II und III wurde mit wenig kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

II. Ausb.: 390 mg (30%). Gef.: C, 41.7; H, 8.6; Cl, 5.3.  $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{ClIrP}_2\text{Si}_2$  (692.6) ber.: C, 41.62; H, 8.44; Cl, 5.12%.

III. Ausb.: 35 mg (3%). Gef.: C, 41.3; H, 8.2%. MS: Molekülionen bei  $m/e$  690 ( $^{35}\text{Cl}/^{191}\text{Ir}$ ), 692 ( $^{35}\text{Cl}/^{193}\text{Ir}$  und  $^{37}\text{Cl}/^{191}\text{Ir}$ ), 694 ( $^{37}\text{Cl}/^{193}\text{Ir}$ ).



875 mg (0.98 mmol)  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  wurden in 50 ml Toluol mit 1.1 ml (ca. 4 mmol)  $t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  zur Reaktion gebracht. Man erhielt eine rote Lösung, welche über Nacht bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt wurde. Nach Einengen bis auf ein Restvolumen von etwa 3 ml wurden 20 ml Ethanol zugetropft und die Lösung 3 h bei Raumtemperatur belassen. Das sich während dieser Zeit in orangen Kristallen abscheidende Produkt IV wurde nach Abgiessen der überstehenden Mutterlauge mit kaltem Hexan ( $2 \times 5$  ml) gewaschen und an der Hg-Pumpe getrocknet. Ausb.: 420 mg

(28%). Gef.: C, 38.8; H, 8.4; Cl, 4.6.  $C_{24}H_{62}ClIrP_2Si_4$  (752.7) ber.: C, 38.30; H, 8.30; Cl, 4.71%. MS: Molekütionen bei  $m/e$  750 ( $^{35}Cl/^{191}Ir$ ), 752 ( $^{35}Cl/^{193}Ir$  und  $^{37}Cl/^{191}Ir$ ), 754 ( $^{37}Cl/^{193}Ir$ ).

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Degussa (Hanau) für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 L. Dahlenburg und N. Höck, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- 2 L. Dahlenburg und A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 371.
- 3 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 4 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 347.
- 5 H.D. Empsall, E.M. Hyde, E. Mentzer, B.L. Shaw und M.F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2069.
- 6 H.D. Empsall, P.N. Heys, W.S. McDonald, M.C. Norton und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1119.
- 7 C. Crocker, H.D. Empsall, R.J. Errington, E.M. Hyde, W.S. McDonald, R. Markham, M.C. Norton, B.L. Shaw und B. Weeks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1217 und zitierte Literatur.
- 8 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 189.
- 9 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 419.
- 10 B.D. Dombek, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 315.
- 11 R.J. Errington, W.S. McDonald und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1829.
- 12 W.J. Youngs und J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 639.
- 13 R.G. Goel und R.O. Ogin, *Organometallics*, 1 (1982) 654.
- 14 P.J. Krusic und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6160.
- 15 A. van der Ent und A.L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 92.
- 16 H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 692.
- 17 O.I. Kolodyazhnyi, *J. Gen. Chem. USSR*, 51 (1981) 2125.
- 18 H.H. Karsch, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 284.
- 19 D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1336.
- 20 R.G. Goel und R.G. Montemayor, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2183.