

ALKYL- UND ARYLKOMPLEXE DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

XVI *. DAS SYSTEM $\text{IrX}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiR}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{R} = \text{ALKYL, ARYL}$)

L. DAHLENBURG

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

The $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiR}$ system ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $2\text{-MeC}_6\text{H}_4$; CH_3 , CH_2CMe_3 , CH_2SiMe_3) has been investigated by ^{31}P NMR spectroscopy. Treatment of the chloro compound (I) with 2-3 equivalents of phenyl-, tolyl-, or methyl-lithium in Et_2O or THF produces non-isolable organoiridium(I) derivatives $\text{Ir}(\text{R})(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (II), $2\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (III), and CH_3 (IV)) which are highly unstable with respect to PPh_3 dissociation and *ortho*-metallation. As a result of these processes, metallacyclic iridium(III) complexes are rapidly formed, of which $\text{IrH}(\text{CH}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)$ (V) and $\text{IrH}(\text{CH}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (VI) could be identified spectroscopically. Reaction of I with excess $\text{LiCH}_2\text{EMe}_3$ ($\text{E} = \text{C, Si}$) leads to the $\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ derivatives formulated as alkylidene compounds $\text{Ir}(\text{CHEMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)$ ($\text{E} = \text{C}$ (VII), Si (VIII)) on the basis of NMR and (for VIII) analytical evidence. VII and VIII react with PPh_3 to give the red iridium(I) metallacycle $\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (IX) which, in solution, readily isomerizes to $\text{IrH}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)$ (X).

A reaction involving equimolar amounts of $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ and $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ yielded $\text{IrH}(\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$, no organometallic intermediate being detectable. Similarly, treatment of $\text{IrX}(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) with ether suspensions of the sparingly soluble lithium aryl $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li}$ gave the halo-iridium(III) compounds $\text{IrH}(\text{X})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (XI), Br (XII)). It is concluded that, at comparatively low LiR concentrations, the halo-iridium(I) complexes remain unattacked by the organolithium reagents and *ortho*-metallate in the usual way.

Zusammenfassung

Das System $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiR}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $2\text{-MeC}_6\text{H}_4$; CH_3 , CH_2CMe_3 , CH_2SiMe_3) wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Einwirkung von 2-3

* XV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Äquivalenten Phenyl-, Toly- oder Methylithium auf die Chlorverbindung (I) in Et₂O oder THF ergibt nichtisolierbare Organoiridium(I)-Derivate Ir(R)(PPh₃)₃ (R = C₆H₅ (II), 2-MeC₆H₄ (III) und CH₃ (IV)), welche hinsichtlich PPh₃-Dissoziation und *ortho*-Metallierung äusserst instabil sind. Als Folge dieser Prozesse entstehen rasch metallazyklische Iridium(III)-Komplexe, von denen $\overline{\text{IrH}(\text{CH}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$ (V) und $\overline{\text{IrH}(\text{CH}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$ (VI) spektroskopisch identifiziert werden konnten. Umsetzung von I mit überschüssigem LiCH₂EMe₃ (E = C, Si) führt zu $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)}$ -Derivaten, die nach NMR- und (für VIII) analytischen Befunden als Alkylidenverbindungen $\overline{\text{Ir}(\text{CHEMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$ (E = C (VII), Si (VIII)) formuliert werden. VII und VIII reagieren mit PPh₃ zum roten Iridium(I)-Metallazyklus $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$ (IX), der in Lösung leicht zu $\overline{\text{IrH}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)}$ (X) isomerisiert.

Eine Reaktion zwischen $\overline{\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3}$ und LiCH₂SiMe₃ in äquimolaren Verhältnissen führte zu $\overline{\text{IrH}(\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$; metallorganische Intermediate waren dabei nicht nachweisbar. In ähnlicher Weise wurden Halogenoiridium(III)-Verbindungen $\overline{\text{IrH}(\text{X})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$ (X = Cl (XI), Br (XII)) auch durch Einwirkung von Ether-Suspensionen des nur wenig löslichen Lithiumaryls 2,4,6-Me₃C₆H₂Li auf die Halogenoiridium(I)-Komplexe IrX(PPh₃)₃ (X = Cl, Br) erhalten. Es ist darauf zu schliessen, dass die Halogenoiridium-Komplexe bei vergleichsweise niedrigen LiR-Konzentrationen von den Organolithiumreagenzien nicht angegriffen werden und der üblichen *ortho*-Metallierung unterliegen.

Einleitung

Reaktionen zwischen Chlortris(triphenylphosphin)iridium(I) und Grignard-Verbindungen oder Organolithiumreagenzien wurden bislang nicht systematisch untersucht. Die diesbezüglich nur spärlich vorliegenden Mitteilungen sind widersprüchlich.

Schwartz und Cannon [2] erhielten aus IrCl(PPh₃)₃ und Methylithium in Ether nach Abtrennung des gebildeten Lithiumchlorids einen roten Eindampfrückstand, den sie als thermolabiles Organoderivat Ir(CH₃)(PPh₃)₃ formulierten. Der Methylkomplex soll unter CH₄-Eliminierung schon in der Kälte rasch in cremefarbiges $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$ übergehen. Weder die angegebene Farbe noch das publizierte Massenspektrum dieser *ortho*-metallierten Verbindung sind aber so, wie für ein nichthydridisches Iridium(I)-Derivat der Koordinationszahl Vier zu erwarten wäre: derartige 16e-Komplexe sind in der Regel orangegelb bis rot gefärbt, wohingegen cremefarbene Töne meist 18e-Verbindungen von Ir(III) kennzeichnen; das Massenspektrum lässt zwar ein Molekülion C₅₄H₄₄IrP₃⁺ erkennen, zeigt aber das 100%-Basisfragment für das [M - H]⁺-Ion und ist folglich eher mit einer zu $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$ isomeren hydridischen Spezies, etwa $\overline{\text{IrH}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)}$, vereinbar.

Als orangefarbene Substanz wurde $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$ später von Bresadola und Mitarbeitern durch Reaktion von IrCl(PPh₃)₃ mit "*ortho*"-substituierten 1,2-Dicarba-*closo*-dodekaboranylithium-Reagenzien erhalten [3]. Abweichend hiervon führte die Umsetzung des Chlorokomplexes mit metallorganischen Derivaten solcher Dicarba-*closo*-dodekaborane, welche an der "*ortho*"-Ikosaederposition unsubstituiert waren, zu $\overline{\text{IrH}(\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$ [4]. Für beide Reaktionswege werden

kurzlebige Primärprodukte $\text{Ir}(\text{Carb})(\text{PPh}_3)_3$ und cyclometallierte Folgekomplexe des Typs $\text{IrH}(\text{Carb})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ postuliert. Letztere sollen dann durch reduktive Eliminierung der "ortho"-substituierten sperrigen 1,2-Carborane den metallazyklischen Iridium(I)-Komplex ergeben oder – alternativ – durch Austausch des sterisch weniger anspruchsvollen unsubstituierten Carboranylrestes gegen Chlorid das intern metallierte Chloroiridium(III)-Hydrid liefern [4]. Die zu $\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ führende Carboran-Eliminierung deckt sich mit der spontanen Kohlenwasserstoff-Abspaltung aus räumlich überfüllten Tris(triphenylphosphin)rhodium-Organen $\text{Rh}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)(\text{PPh}_3)_3$ (E = C, Si) [5]. Dagegen vermag die für die Bildung von $\text{IrH}(\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ diskutierte Reaktionssequenz $\text{IrCl}/\text{LiCarb} \rightarrow \text{IrCarb}/\text{LiCl} \rightarrow \text{IrCl}/\text{LiCarb}$ nicht ganz zu überzeugen, da sie im letzten Schritt die Rückbildung einer C-lithiierten Verbindung aus Lithiumchlorid erfordert.

Die in Ref. 3 beschriebene Lösungsstabilität von $\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ überrascht: in Anbetracht der schon für den Chlorokomplex $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ in Lösung hohen Tendenz, in das ortho-metallierte Iridium(III)-Isomer $\text{IrH}(\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ überzugehen [6], ist eigentlich zu erwarten, dass sein Organoderivat $\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ sich in entsprechender Weise ebenfalls leicht umlagert und dabei $\text{IrH}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)$ ergibt.

Die in dieser Arbeit beschriebenen eigenen Untersuchungen wurden angestellt, um einen näheren Einblick in die zwischen Tris(triphenylphosphin)iridium(I)-Halogeniden und Organolithium-Reagenzien ablaufenden Reaktionen zu gewinnen und einige der genannten Widersprüchlichkeiten zu erhellen.

Umsetzungen mit LiR-Überschuss

Unter Eiskühlung in Ether oder THF durchgeführte Umsetzungen von $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ (I) mit Methyl-, Neopentyl-, Trimethylsilylmethyl-, Phenyl- und 2-Tolylolithium im zwei- bis dreifachen Überschuss führten in Übereinstimmung mit anderen Angaben [2] innerhalb weniger Minuten zu tiefroten Lösungen, aus denen sich durch Zusatz von Dioxan schwerlösliches $\text{LiCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ abscheiden liess. Nach Filtration und Einengen konnten mit Hexan rote Niederschläge gefällt werden, die sich aber weder als das in Hinblick auf die Resultate der Gruppe um Bresadola denkbare $\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ noch als die nach Schwartz und Cannon möglichen Organoderivate $\text{Ir}(\text{R})(\text{PPh}_3)_3$ erwiesen. Nach elementaranalytischen Befunden lagen Gemische wechselnder Zusammensetzung vor, welche gegenüber beiden Formulierungen hohe Defizite an Kohlenstoff und Phosphor zeigten.

Das Hauptgewicht der weiteren Bemühungen wurde daraufhin zunächst auf die Untersuchung der Zusammensetzungen der gebildeten Reaktionslösungen gelegt. Als spektroskopisches Werkzeug der Wahl bot sich die ^{31}P -Kernresonanz an, da deren gerade für Platinmetall-Phosphinkomplexe zutreffende Empirizismen " $\text{cis-}^2J(\text{PP}) < \text{trans-}^2J(\text{PP})$ " [7] und " $\delta(\text{M-PPh}_3) > \delta(\text{M-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)$ " [8] cis- und trans- IrP -Strukturen sowie $\text{IrC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ -Vierringe möglicher Intermediate leicht erkennen lassen sollten. Untersucht wurden die aus I und dem zwei- bis dreifachen Überschuss der jeweiligen Organolithiumverbindung in Et_2O oder THF bei 0°C * gebildeten Reaktionsgemische. Diese wurden nach 10 min Rühren, Filtration und

* Diese Bedingungen entsprechen denen aus Ref. 2-4.

Einengen sobald als möglich (i. allg. etwa 30–45 min nach Reaktionsansatz) bei gleichfalls 0°C auf einem Bruker WH 90-Spektrometer vermessen. In einigen Fällen wurde die Aufnahme der Spektren in längeren Abständen wiederholt, wobei die Probelösungen gekühlt zwischengelagert wurden.

Reaktionssystem. $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3 / \text{LiAr}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4$)

$\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ zeigt in THF ein ^{31}P -A₂X-Spektrum mit den Parametern $\delta(\text{P}_A)$ 22.7, $\delta(\text{P}_X)$ 15.3 und $\text{cis-}^2J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 22.3 Hz. Bei Umsetzung des Komplexes mit den Lithiumarylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ und $2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Li}$ treten an die Stelle dieses Spektrums neue Dublett/Triplett-Resonanzen, welche durch deutliche A₂B-“Dacheffekte” gekennzeichnet sind und die Parameter $\delta(\text{P}_A)$ 22.4, $\delta(\text{P}_B)$ 19.8 und $^2J(\text{P}_A\text{P}_B)$ 17.7 Hz ($\text{Ar} = \text{Phenyl}$) sowie $\delta(\text{P}_A)$ 22.6, $\delta(\text{P}_B)$ 20.5 und $^2J(\text{P}_A\text{P}_B)$ 17.1 Hz ($\text{Ar} = o\text{-Tolyl}$) besitzen (Fig. 1). Nach Verschiebung und Kopplung lassen sich diese beiden Aufspaltungsmuster den in den roten THF-Lösungen vorliegenden Arylkomplexen $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_3$ (II) und $\text{Ir}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_3$ (III) zuordnen. Zusätzliche ^{31}P -Signale werden im Bereich $10 \geq \delta \geq -80$ beobachtet (Fig. 1). Von diesen geht das Singulett bei $\delta = -8$ auf freies Triphenylphosphin zurück; die Signale zwischen +10 und -10 ppm kennzeichnen nichtmetallierte PPh_3 -Liganden an Ir(III)-Zentren (s.u.); die im Bereich $-75 \geq \delta \geq -80$ auftretenden Multiplett-komponenten werden in Anbetracht des nach Garrou [8] zu erwartenden abschirmenden Ringbeitrags viergliedriger MCCP -Chelate mit metallazyklischen $\text{IrC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ -Strukturfragmenten in Verbindung gebracht. Die bereits in den Frühstadien der Reaktion recht hohe Intensität des PPh_3 -Signals belegt eine ausgeprägte Dissoziationslabilität der Organoderivate II und III, in welchen der zum Arylrest *trans*-ständige PPh_3 -Ligand

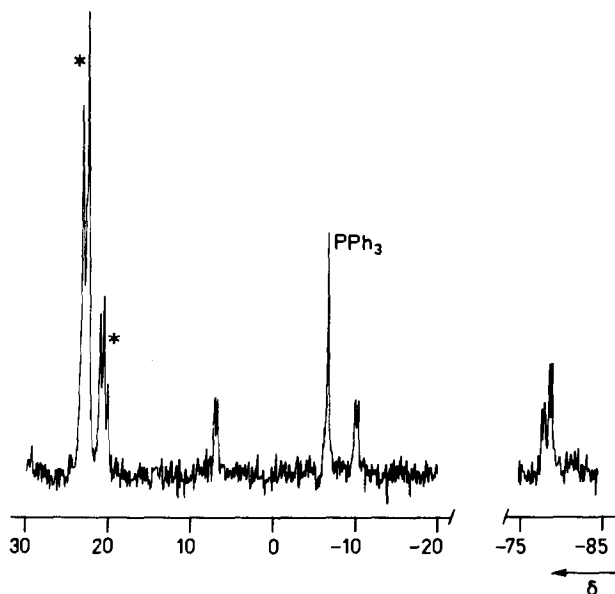


Fig. 1. ^{31}P -NMR-Spektrum eines $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3/2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Li}$ -Reaktionsansatzes (THF-Lösg., 0°C); * $\text{Ir}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_3$; Verschiebungen und PP-Kopplung sowie Zuordnung der nichtindizierten Linien s. Text.

gelockert sein dürfte. Bei den zu den Hochfeld-Resonanzen Anlass gebenden $(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-}o)_x\text{Ir}^{\text{III}}(\text{PPh}_3)_y$ -Spezies, die in den vorliegenden Fällen nicht näher charakterisiert werden konnten, handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Folgeprodukte der bei der Phosphin-Dissoziation aus II und III gebildeten unterkoordinierten reaktiven Komplexfragmente $\text{Ir}(\text{Ar})(\text{PPh}_3)_2$.

Reaktionssystem $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiCH}_3$

Das in Fig. 2 abgebildete ^{31}P -NMR-Spektrum einer aus I und Methyl lithium in Ether frisch hergestellten Reaktionslösung demonstriert besonders eindrucksvoll, wie rasch die zu Ir(III)-Verbindungen führende *ortho*-C-H-Addition an die durch die PPh_3 -Dissoziation verfügbar gewordenen vakanten Koordinationsstellen schon bei niedriger Temperatur einsetzt.

Das intensitätsarme A_2X -System bei tiefem Feld ($\delta(\text{P}_\text{A})$ 33.1, $\delta(\text{P}_\text{X})$ 23.7, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{X})$ 15.8 Hz) lässt nur ganz untergeordnete Konzentrationen an $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_3$ (IV) erkennen, was die von Schwartz und Cannon publizierte Isolierung dieser Verbindung in Frage stellt. Hauptbestandteile des Spektrums sind ein PPh_3 -Singulett, ein durch $\delta(\text{P}_\text{A})$ 8.3, $\delta(\text{P}_\text{X})$ -73.6 und $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{X})$ 12.8 Hz beschriebenes Doppeldublett sowie ein aus drei Pseudotriplets aufgebautes ABX-System, welches durch die Parameter $\delta(\text{P}_\text{A})$ 1.1, $\delta(\text{P}_\text{B})$ -5.8 $\delta(\text{P}_\text{X})$ -70.1 und $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) \approx ^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{X}) \approx ^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{X}) \approx 12$ Hz charakterisiert ist. Letzteres entspricht einem Iridium(III)-Komplex mit drei zueinander *cis*-ständigen PPh_3 -Liganden, von denen einer *ortho*-metalliert ist und die stark hochfeldverschobene X-Resonanz hervorruft. Das AX-Spektrum kann in analoger Weise auf eine Iridium(III)-Verbindung mit einem in üblicher Art einzähnigen Ph_3P - und einem weiteren dazu *cis*-ständigen $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4$ -Chelatliganden zurückgeführt werden. Interpretierbar ist das Spektrum durch ein in Richtung auf die Iridium(III)-Derivate V und VI weitgehend verschobenes Re-

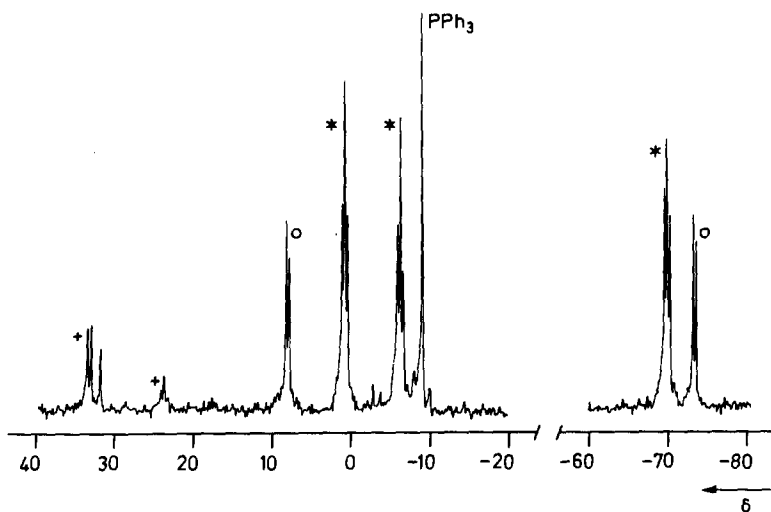
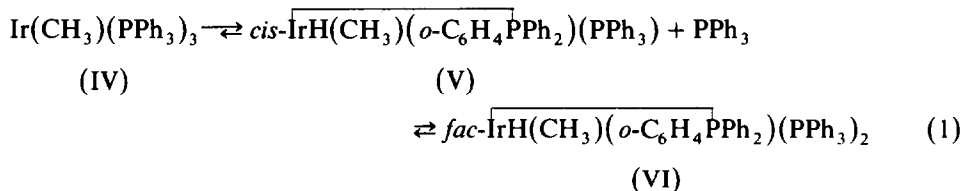


Fig. 2. ^{31}P -NMR-Spektrum eines $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiCH}_3$ -Reaktionsansatzes (Et_2O -Lösung, 0°C); + $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_3$; o *cis*- $\text{IrH}(\text{CH}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)$; * *fac*- $\text{IrH}(\text{CH}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$; Parameter s. Text.

aktionsgleichgewicht gemäss



Die Gegenwart komplexer Hydride in der Lösung konnte auch infrarotspektroskopisch durch eine breite Absorption bei 2110 cm^{-1} abgesichert werden. Diese $\nu(\text{IrH})$ -Bande liegt an der oberen Grenze des für *trans*-H-Ir-P typischen Bereichs von ca. $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ [9]; ihre Wellenzahl entspricht recht gut der von Schwartz und Cannon an sich zersetzendem festen " $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_3$ " kurzzeitig beobachteten Absorption bei 2130 cm^{-1} , welche die Autoren dem zu " $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)}(\text{PPh}_3)_2$ " weiterreagierenden Zwischenkomplex VI zuordneten [2].

Reaktionssystem $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiCH}_2\text{EMe}_3$ ($E = \text{C}, \text{Si}$)

^{31}P -Untersuchungen der aus I und $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Li}$ oder $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ in Ether oder THF gebildeten Reaktionsgemische liessen nachweisbare Konzentrationen der Iridium(I)-Alkyle $\overline{\text{Ir}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)(\text{PPh}_3)_3}$ oder ihrer metallazyklischen Ir(III)-Folgeprodukte $\overline{\text{IrH}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)}(\text{PPh}_3)_{1(2)}$ nicht erkennen. Solche Spezies dürften wegen der sterischen Überfüllung ihrer Koordinationshüllen auch nur kurzlebig sein, worauf schon früher im Rahmen von Untersuchungen am analogen Rhodiumsystem $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiCH}_2\text{EMe}_3$ hingewiesen wurde [5]. Aber auch die in Anlehnung an die Arbeiten Lapperts [5] und Bresadolas [3,4] denkbare *ortho*-metallierte Iridium(I)-Verbindung $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)}(\text{PPh}_3)_2$ wird in den frühen Reaktionsstadien nicht gebildet: dann aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektren zeigen neben freiem Triphenylphosphin ausschliesslich die Anwesenheit zweier durch AX-Spinsysteme beschriebenen Komplexe mit $\delta(\text{P}_A)$ 26.7, $\delta(\text{P}_X)$ -51.9 und $^2J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 15.8 Hz ($\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Li}$ -Reaktion) sowie mit $\delta(\text{P}_A)$ 26.1, $\delta(\text{P}_X)$ -52.7 und $^2J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 17.1 Hz ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ -Reaktion); Fig. 3.

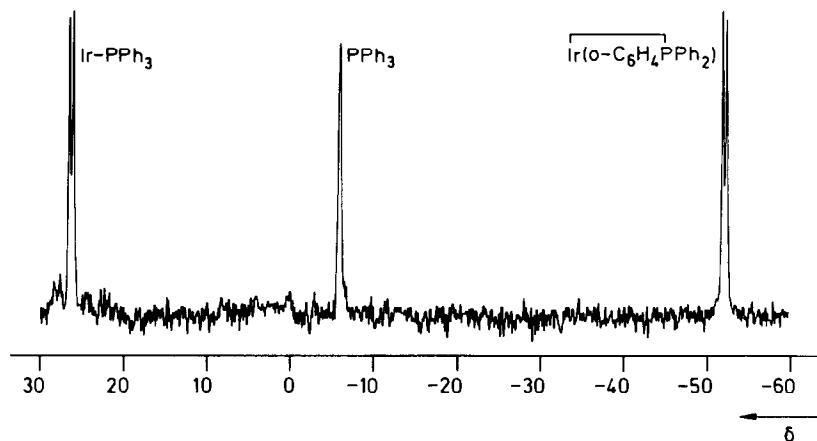


Fig. 3. ^{31}P -NMR-Spektrum eines $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ -Reaktionsansatzes (THF-Lösg., 0°C); Diskussion der Parameter des AX-Spinsystems: s. Text.

Diese durch ihre Phosphorresonanz-Daten als *cis*-Ph₃P $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)}$ -Derivate ausgewiesenen Verbindungen werden aufgrund folgender Befunde und Analogieschlüsse als Neopentyliden- bzw. (Trimethylsilyl)methylen-Komplexe $\overline{\text{Ir}(\text{CHCMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$ (VII) und $\overline{\text{IrH}(\text{CHSiMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$ (VIII) formuliert:

1. Die mit Me₃SiCH₂Li gebildete Verbindung VIII konnte durch Reaktionsführung in Toluol isoliert werden; sie scheidet sich dabei in Form oranger (für strukturanalytische Arbeiten leider ungeeigneter) Kristalle ab. Diese liessen sich von dem gleichfalls ausgeschiedenen LiCl-Niederschlag zerstörungsfrei zwar nicht trennen; ihre Elementaranalyse ergab aber ein der Zusammensetzung $\overline{\text{Ir}(\text{CHSiMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$ (C₄₀H₃₉IrP₂Si) nahekommendes Atomzahlenverhältnis C/P/Si = 40.41/1.96/1.00. Die hiernach ebenfalls möglichen und sinnvollen Formulierungen $\overline{\text{Ir}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$, $\overline{\text{IrH}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$ und $\overline{\text{Ir}[(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2](o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$ konnten ausgeschlossen werden, denn

(i) in THF vorgenommene Suszeptibilitätsmessungen nach der NMR-Methode [10] wiesen Lösungen von VIII als diamagnetisch aus; ein Iridium(II)-Komplex $\overline{\text{Ir}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$ hätte aber, wie die bislang einzig bekannten Verbindungen dieser Art, $\overline{\text{Ir}(o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)_2}$ und $\overline{\text{Ir}(o\text{-OC}_6\text{H}_3(\text{OMe-}o)\text{P}^t\text{Bu}_2)_2}$ [11], Paramagnetismus zeigen sollen;

(ii) weder das IR-Spektrum noch die Protonenresonanz, die bis zu den für ein pentakoordiniertes Iridium(III)-Hydrid $\overline{\text{IrH}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$ möglichen extremen Hochfeldlagen [12] verfolgt wurde, gab eine IrH-Bindung zu erkennen;

(iii) ein nach Auflösen der Substanz in THF-*d*₈ sofort aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum zeigte im aliphatischen Bereich lediglich ein Singulett bei δ -0.25 (9H) sowie ein Pseudotriplett (*N* 16 Hz) bei δ 0.82 (1H). Die Einfachheit dieses Spektrums läuft einem tris-metallierten Komplex $\overline{\text{Ir}[(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2](o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$ zuwider, lässt sich aber sehr wohl mit einem Alkyliden-Derivat $\overline{\text{Ir}(\text{CHSiMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$ in Einklang bringen, da die beobachteten Signale zwanglos der (CH₃)₃Si-Gruppe sowie dem mit zwei Phosphorkernen koppelnden "Carben"-Wasserstoff des Me₃SiCH-Liganden zugeordnet werden können*.

2. Die in den ³¹P-NMR-Spektren von VII und VIII auftretenden Tieffeld-Signale liegen in dem für planare PPh₃-Komplexe des Iridiums typischen Bereich 20 < δ < 30; hiermit übereinstimmend zeigen auch die Phosphoratome der metallazyklischen $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)}$ -Fragmente beider Verbindungen Verschiebungen, welche mit etwa -52 ppm dem am vierfach koordinierten Derivat $\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$ für die cyclometallierte Struktureinheit gemessenen δ-Wert von -56.7 ppm (s.u.) sehr nahekommen.

Ein möglicher, aber nicht bewiesener Weg zu den beiden Alkylidenkomplexen VII und VIII besteht in der Dehydrogenierung kurzlebiger metallazyklischer Reaktionszwischenstufen $\overline{\text{IrH}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)}$. VII und VIII wären dann auch von ihrer Genese her der röntgenographisch gesicherten Alkylideniridium-Verbindung $\overline{\text{IrCl}[\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2]}$ an die Seite zu stellen, welche - wie Shaw gezeigt hat [13] - aus dem cyclometallierten Iridium(III)-Hydrid $\overline{\text{IrH}(\text{Cl})[\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2]}$ durch H₂-Eliminierung zugänglich ist.

* Ein ergänzendes ¹³C-NMR-Spektrum konnte wegen der in Lösung nur begrenzten Haltbarkeit von VIII nicht aufgenommen werden.

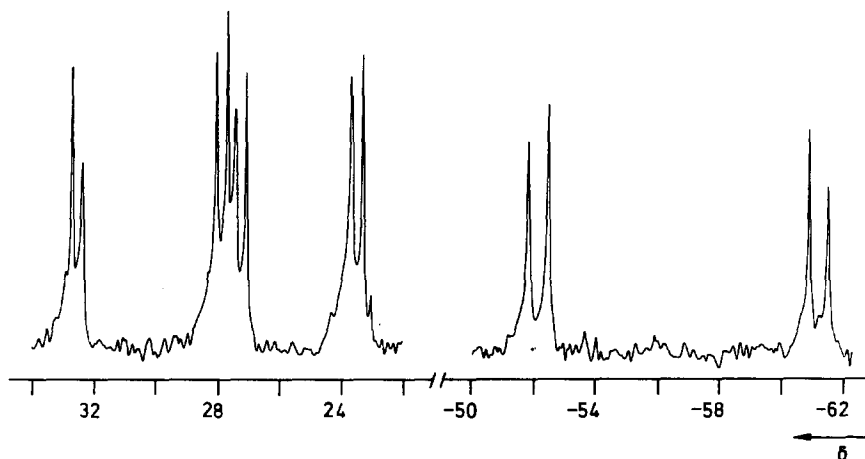


Fig. 4. ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (THF-Lösg., 0°C); Parameter: s. Text.

$\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ und dessen dimetalliertes Isomer $\text{IrH}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)$

Lösungen der $\text{Ir}(\text{CHEMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)$ -Komplexe ergeben mit CO augenblicklich die gelbe Carbonyl-Verbindung $\text{Ir}(\text{CO})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)$, die bereits von Bresadola et al. durch Carbonylierung von $\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ erhalten wurde [3]. Mit Triphenylphosphin erhält man aus VII oder VIII entsprechend das rote PPh_3 -Substitutionsprodukt $\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (IX). Diese bislang nur aus dem $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{Carboranyl-lithium}$ -System in einwandfreier Form isolierte Verbindung [3,4] lässt sich auch in allen gealterten $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiR}$ -Reaktionsgemischen an ihrem sehr charakteristischen ABX- ^{31}P -NMR-Spektrum nachweisen, welches in Fig. 4 wiedergegeben ist.

Die das Spinsystem von IX charakterisierenden Parameter sind $\delta(\text{P}_A)$ 27.9, $\delta(\text{P}_B)$ 27.7, $\delta(\text{P}_X)$ -56.7, $^2J(\text{P}_A\text{P}_B)$ 12.5, $^2J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 329.8 und $^2J(\text{P}_B\text{P}_X)$ 23.1 Hz, wobei $\text{P}_A = \text{PPh}_3$ trans zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2$, $\text{P}_B = \text{PPh}_3$ cis zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2$ und $\text{P}_X = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2$.

Die allmähliche Bildung von IX im Reaktionssystem $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiR}$ ist vermutlich eine Folge fortschreitenden Zerfalls der Alkylden- und Alkylhydridointermediate $\text{Ir}(\text{CHEMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)$ und $\text{IrH}(\text{R})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)$: Kohlenwasserstoff-Abspaltung aus diesen Spezies und nachfolgende Assoziation des in den Reaktionslösungen verfügbaren freien Triphenylphosphins durch die gebildeten $\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)$ -Bruchstücke führen auf direktem Wege zum Iridium(I)-Komplex IX.

Das in Fig. 4 in Ausschnitten dargestellte ^{31}P -Spektrum beschreibt das Verhalten von IX in Lösung nur unvollständig. Im Gegensatz zu anderen Angaben [3] ist die Verbindung nicht stabil, denn zusätzlich zu ihrem ^{31}P -ABX-Muster wird stets noch ein weiteres ABX-System beobachtet, welches aus drei Pseudotripletts zusammengesetzt ist und das dominierende Spektrenmerkmal länger aufbewahrter Lösungen von IX bildet; Fig. 5.

Die Parameter des zusätzlich beobachteten Spektrums, $\delta(\text{P}_A = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)$ -74.9, $\delta(\text{P}_B = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)$ -73.2, $\delta(\text{P}_X = \text{PPh}_3)$ 2.8 und $^2J(\text{P}_A\text{P}_B) \approx ^2J(\text{P}_A\text{P}_X) \approx ^2J(\text{P}_B\text{P}_X) \approx 13$ Hz, charakterisieren (zusammen mit ergänzenden IR- und ^1H -NMR-Daten, s.u.) den zweifach ortho-metallierten Komplex $\text{fac-IrH}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)$

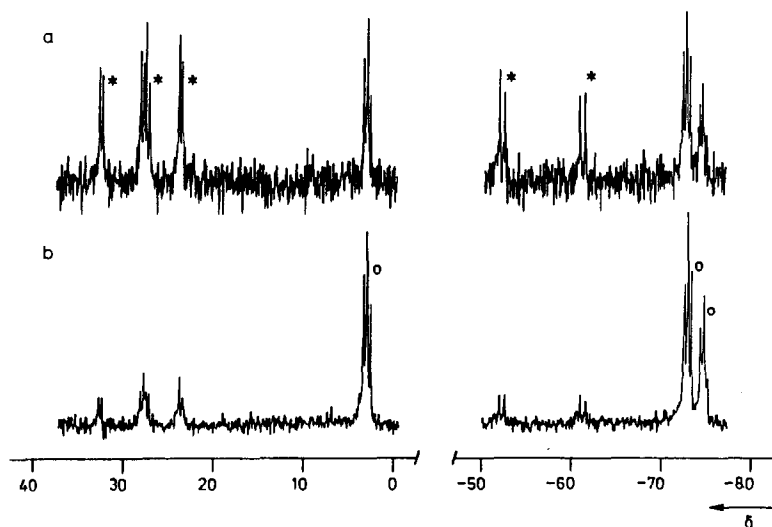


Fig. 5. ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgte Umlagerung von $\text{Ir}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (*) in $\text{IrH}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)$ (O); (a) ca. 30 min nach Auflösen von $\text{Ir}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ in THF bei 0°C erhaltenes Spektrum; (b) Spektrum einer 5 h bei 0°C gelagerten Lösung; ^{31}P -Parameter: s. Text.

(X). Dieser wird als thermodynamisch letztlich beständiges Produkt immer dann erhalten, wenn man Reaktionslösungen aus $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ und überschüssiger Organolithiumkomponente LiR über Tage hinweg sich selbst überlässt, oder wenn man Eindampfrückstände oder Fällungen von Ansätzen, die nur kurze Zeit reagiert haben, einige Minuten in siedendem Toluol erhitzt.

Die durch eine nur sehr schwache Infrarotbande gegebene $\nu(\text{IrH})$ -Wellenzahl von X beträgt 2100 cm^{-1} (in KBr). Das ^1H -NMR-Signal des Hydridoliganden ($\delta -12.01$ in CD_2Cl_2) erscheint bei 270 MHz näherungsweise als "first-order"-Dublett doppelter Dubletts mit *cis*- $^2J(\text{PH})$ 9.9 und 17.0 Hz sowie *trans*- $^2J(\text{PH})$ 152.5 Hz. Dies bestätigt die in Fig. 6 skizzierte *facial*-oktaedrische Komplexgeometrie von X.

Die NMR-Befunde entsprechen dem Ergebnis einer von Del Piero et al. an X schon früher durchgeführten röntgenstrukturanalytischen Arbeit, in welcher ein Kristall un spezifizierter Herkunft vermessen wurde [14]. Vermutlich lag das farblose dimetallierte Hydrid X auch in dem von Schwartz als $\text{Ir}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ beschriebenen cremefarbenen Thermolyseprodukt der $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiCH}_3$ -Reaktion sowie in den von Geoffroy [15] in gleicher Weise formulierten Rückständen der $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3$ -Photolyse vor. Unter dieser Annahme wäre die von beiden Autoren in den " $\text{Ir}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ "-Massenspektren beobachtete Basispeak-Intensität des $[\text{M} - \text{H}]^+$ -Ions zwanglos zu erklären.

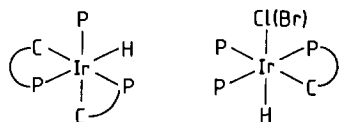


Fig. 6. Komplexgeometrien von X (links) sowie XI und XII (rechts); P = PPh_3 , PC = $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$.

Umsetzungen ohne LiR-Überschuss

Setzt man den Chlorokomplex I oder dessen Bromoderivat $\text{IrBr}(\text{PPh}_3)_3$ mit Mesityllithium in Ether um, so erhält man als Reaktionsprodukte die Halogenohydrido-iridium(III)-Verbindungen $\text{IrH}(\text{X})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ (XI) und Br (XII). Diese Reaktion verläuft höchstwahrscheinlich nicht über Arylzwischenstufen. Mesityllithium ist eine im Solvens Et_2O nur geringfügig lösliche Verbindung, deren Konzentration in Lösung die der Halogenoiridium(I)-Komplexe kaum überschreiten dürfte. Unter solchen Bedingungen findet aber, wie sich – wiederum ^{31}P -NMR-spektroskopisch – für äquimolare homogene $\text{IrX}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiR}$ -Ansätze zeigen lässt, kein merklicher Umsatz der beteiligten Komponenten statt.

Veranschaulicht sei dies am Beispiel eines 1/1-Reaktionsgemischs aus $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ (je 1.0 mmol) in THF (50 ml). Die nur teilweise lösliche Iridiumverbindung geht auf Zugabe des Organolithiumreagenzes zwar vollständig in Lösung, bleibt herbei aber, soweit sich dies anhand der ^{31}P -NMR-Spektren beurteilen lässt, unangegriffen. Die Spektren lassen neben dem anfänglich noch überwiegendem A_2X -Muster des Ausgangskomplexes lediglich ein sich mehr und mehr herausbildendes ABX-System mit $\delta(\text{P}_\text{A})$ 2.1, $\delta(\text{P}_\text{B})$ -3.8, $\delta(\text{P}_\text{X})$ -93.7, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ 10.6, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{X})$ 376.5 und $^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{X})$ 15.0 Hz erkennen (Fig. 7). Letzteres rührt bereits von dem als Endprodukt der Umsetzung allmählich entstehenden *mer*- $\text{IrH}(\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (XI) her, wie der Vergleich des Spektrums aus Fig. 7 mit dem einer nach Bennett und Milner [6] dargestellten authentischen Probe des Iridium(III)-Komplexes lehrt.

Mit der durch die indirekten PP-Kopplungskonstanten angezeigten *meridionalen* Koordination, die schon früher aus IR- und qualitativen 60 MHz- ^1H -NMR-Daten abgeleitet worden war, ist die Aufspaltung des bei 270 MHz auch quantitativ auswertbaren IrH-Kernresonanzsignals (δ -19.30, CD_2Cl_2 -Lösg.) im Einklang. Dieses erscheint als 8-Linien-X-Teil eines $\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}\text{P}_\text{X}$ -Spinsystems und wird durch kleine *cis*-HlrP-Kopplungen von 10.5, 15.2 und 19.0 Hz beschrieben.

Das in der Literatur von anderer Seite noch nicht bekannte Bromoiridium(III)-Hydrid XII besitzt ebenfalls eine *meridional*-oktaedrische Koordinationsgeometrie (Fig. 6), die wir kürzlich auch strukturanalytisch gesichert haben [16]. Die $\nu(\text{IrH})$ -Absorption dieser Verbindung liegt (in KBr) bei 2220 cm^{-1} . Das an einer CH_2Cl_2 -Lösung aufgenommene ^{31}P -NMR-ABX-Spektrum ergibt die Parameter $\delta(\text{P}_\text{A})$ 1.1, $\delta(\text{P}_\text{B})$ -4.8, $\delta(\text{P}_\text{X})$ -94.8, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ 10.5, $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{X})$ 371.3 und $^2J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{X})$ 15.6 Hz, wobei $\text{P}_\text{A} = \text{PPh}_3$ *trans* zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2$, $\text{P}_\text{B} = \text{PPh}_3$ *cis* zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2$ und $\text{P}_\text{X} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2$; vgl. Fig. 8. Das 270 MHz-IrH-NMR-Signal von XII wird (in CD_2Cl_2) beschrieben durch δ -18.46 sowie *cis*- $^2J(\text{PH})$ 10.5, 14.3 und 18.8 Hz.

Die Tatsache, dass bei geringer Konzentration an eingesetzter Organolithiumkomponente metallorganische Reaktionsprodukte, die an der Ir-Halogen-Bindung von $\text{IrX}(\text{PPh}_3)_3$ substituiert sind, in spektroskopisch nachweisbarer Menge nicht entstehen, deutet auf eine ungünstige Lage des Lösungsgleichgewichts $\text{IrX}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiR} \rightleftharpoons \text{Ir}(\text{R})(\text{PPh}_3)_3/\text{LiX}$ hin. Dies haben auch schon Schwartz und Cannon vermutet, da sie an äquimolaren Reaktionsansätzen aus $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ und LiCH_3 , aus denen das etherlösliche Lithiumchlorid nicht als Dioxanat entfernt wurde, ebenfalls keine nennenswerte Produktion an Ir-Cl ausgetauschter Folgeverbindungen feststellen konnten [2]. Die Bildung metallazyklischer Halogenokomplexe $\text{IrH}(\text{X})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ im System $\text{IrX}(\text{PPh}_3)_3/\text{LiR}$ (1/1) ist daher wohl eher die Folge

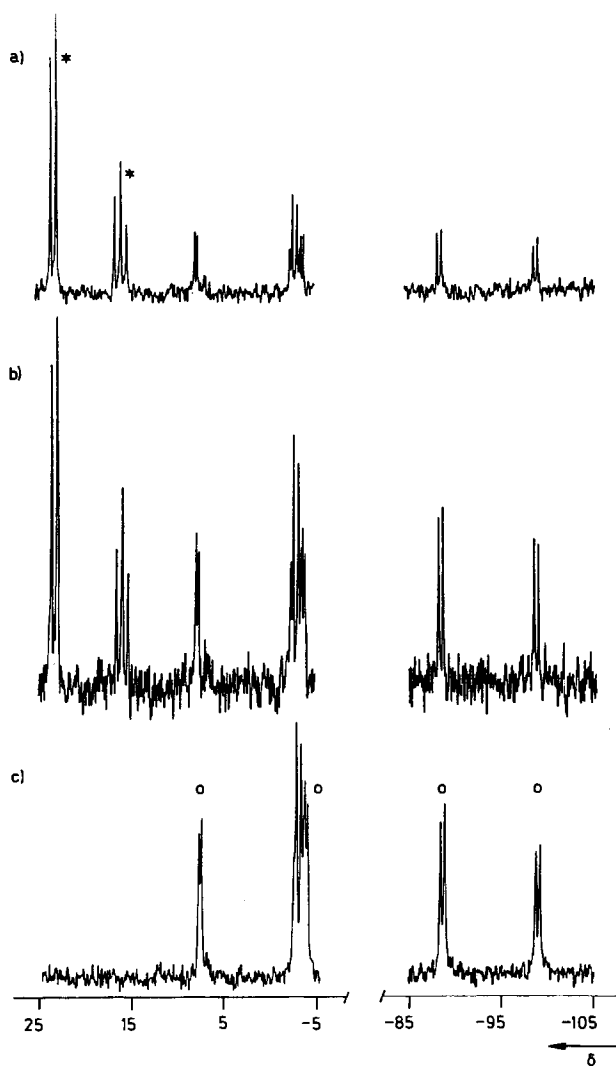


Fig. 7. ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgte *ortho*-Metallierung von $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ (*) zu $\text{IrH}(\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (O) in einem 1/1-Ansatz aus $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ in THF bei Raumtemperatur; (a) ca. 30 min nach Reaktionsbeginn erhaltenes Spektrum; (b) und (c) Spektren nach 3 bzw 8 h Rühren; ^{31}P -Parameter: s. Text.

einer direkten intramolekularen Isomerisierung der unumgesetzten Halogenoiridium(I)-Verbindungen, die für diese Derivate in Lösung bekanntlich recht schnell verläuft [6], als die Konsequenz einer Organoligand/Halogenid-Resubstitution an $\text{IrH}(\text{R})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ -Intermediaten im Sinne Bresadolas [4]. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, dass auch die italienische Gruppe bei den zu $\text{IrH}(\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ führenden Umsetzungen die Komponenten $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ und Lithiocarboran in äquimolaren Verhältnissen reagieren liess [4]; das metallazyklische Iridium(I)-Derivat $\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ entstand hingegen bei hohen Überschüssen des Carboranylithiumreagenzes [3].

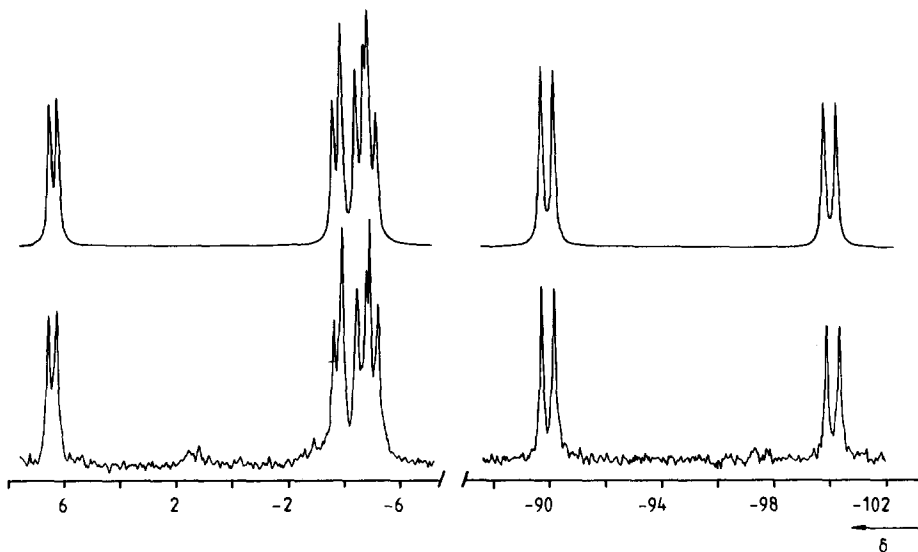


Fig. 8. Experimentelles und berechnetes ^{31}P -NMR-Spektrum von $\overline{\text{IrH}(\text{Br})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$; Aufnahmebedingungen und spektrale Parameter: s. Text.

Die erhöhte Löslichkeit von $\text{IrX}(\text{PPh}_3)_3$ in Gegenwart von Organolithiumreagenzien (s.o.) ist möglicherweise nur auf veränderte Solvens-Polaritäten oder aber auf die Bildung von Addukten wie z.B. $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrCl} \rightarrow \text{LiR}$ zurückzuführen.

Experimentelles

Alle Arbeiten unter Inertgas in trockenen und O_2 -freien Lösungsmitteln. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. ^1H -NMR-Spektren: Bruker WH 270 (TMS als externer Standard). ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WH 90 (H_3PO_4 als externer Standard). Spektrensimulation: LAOCN3 [17].

$\overline{\text{Ir}(\text{CHSiMe}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$ (VIII)

Zu 0.25 g (2.7 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ in 100 ml Toluol gab man unter Rühren 0.90 g (0.9 mmol) gepulvertes $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ [6]. Aus der sich dabei augenblicklich dunkelrot färbenden Lösung begann sich nach etwa 20 min ein oranger Niederschlag abzuscheiden, der nach 2 h abgesaugt und mit Hexan gewaschen wurde. Ausb.: ca. 0.6 g VIII im Gemisch mit ebenfalls ausgefallenem Lithiumchlorid. Letzteres liess sich ohne gleichzeitige Zerstörung des Komplexes nicht abtrennen. Gef.: C, 54.60; P, 6.82; Si, 3.16 (C/P/Si = 40.41/1.96/1.00). $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{IrP}_2\text{Si}$ (802.0) ber.: C, 59.91; P, 7.72; Si, 3.50%.

$\overline{\text{Ir}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2}$ (IX)

(a) 0.4 g des vorstehend beschriebenen Gemisches aus VIII und LiCl (ca. 0.5 mmol Komplex) wurden in Ether (20 ml) mit 0.26 g Triphenylphosphin (1.0 mmol) umgesetzt. Nach 2 h Rühren engte man auf etwa die Hälfte ein und liess dann zur Kristallisation von IX über Nacht im Kühlschrank stehen. Es bildeten sich rote

Kristalle, die durch Dekantieren der Mutterlauge isoliert und mit Ether und Pentan gewaschen wurden. Ausb.: 0.22 g (ca. 45%).

(b) Zur Suspension von 1.01 g (1.0 mmol) $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ in 25 ml Ether tropfte man eine Lösung von 0.28 g (3.0 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ in ebenfalls 25 ml Et_2O . Nach 2 h Rühren wurde von geringen Mengen eines ungelöst verbliebenen Rückstandes filtriert und das tiefrote Filtrat nach Einengen auf etwa 10 ml zunächst 3 d bei Raumtemperatur, dann die gleiche Zeit im Kühlschrank und schliesslich weitere 6 d in der Tiefkühltruhe stehengelassen. Hierbei kristallisierten 0.39 g (40%) rotes IX, das mit Ether und Pentan gewaschen wurde.

Gef.: C, 65.78; H, 4.32; P, 9.71. $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{IrP}_3$ (978.1) ber.: C, 66.31; H, 4.53; P, 9.50%.

$\text{IrH}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)$ (X)

(a) 0.30 g (0.3 mmol) IX wurden in 2 ml THF gelöst und zur (^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgten) Umlagerung in X 1 d in Lösung belassen. Nach erfolgter Isomerisierung wurde bis fast zur Trockne eingedampft und X durch Aufnehmen des Rückstands in Hexan in praktisch quantitativer Ausbeute (0.29 g) als farbloses Pulver isoliert.

(b) 1.01 g (1.0 mmol) $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ und 0.25 g (3.0 mmol) Phenyllithium wurden in 100 ml Ether 15 min gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bis auf ein Restvolumen von 25 ml wurde von einem orangebraunen Niederschlag (0.78 g) filtriert, der anschliessend in Toluol gelöst wurde. Die Toluol-Lösung wurde 15 min unter Rückfluss gekocht, dann auf ein Drittel eingengt und mit 30 ml Hexan versetzt. Hierbei fielen 0.63 g (64%) farbloses X aus.

Gef.: C, 66.19; H, 4.67. $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{IrP}_3$ (978.1) ber.: C, 66.31; H, 4.53%.

$\text{IrH}(\text{Cl})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (XI)

0.50 g (0.5 mmol) $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$, suspendiert in 100 ml Ether, wurden mit 0.13 g (1.0 mmol) Mesityllithium 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zerstörung des überschüssigen Organolithiumreagenzes durch Zugabe von 5 ml Ethanol wurde der im Laufe der Reaktion gebildete Niederschlag filtriert, mit Ether gewaschen und aus Toluol/Dichlormethan durch Zusatz von Pentan umgefällt. Ausb.: 0.23–0.36 g (45–71%) farbloser Komplex XI. Gef.: C, 63.79; H, 4.47. $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{ClIrP}_3$ (1014.5) ber.: C, 63.93; H, 4.47%.

$\text{IrH}(\text{Br})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (XII)

Ausgehend von 0.50 g (0.5 mmol) $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ und 0.05 g (0.6 mmol) LiBr bzw. von 0.53 g (0.5 mmol) $\text{IrBr}(\text{PPh}_3)_3$ [6] und 0.10 g (0.8 mmol) Mesityllithium in 100 ml Ether arbeitete man in der vorstehend beschriebenen Weise: 0.21–0.28 g (40–53%) XII als farblose Kristalle. Gef.: C, 61.29; H, 4.29; Br, 7.43. $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{BrIrP}_3$ (1059.0) ber.: C, 61.25; H, 4.28; Br, 7.55%.

Dank

Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Degussa gefördert.

Literatur

- 1 L. Dahlenburg, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 215.
- 2 J. Schwartz und J.B. Cannon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6226.
- 3 B. Longato, F. Morandini und S. Bresadola, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1975) C7; 132 (1977) 291.
- 4 S. Bresadola, B. Longato und F. Morandini, *Inorg. Chim. Acta*, 25 (1977) L135.
- 5 C.S. Cundy, M.F. Lappert und R. Pearce, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 161.
- 6 M.A. Bennett und D.L. Milner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6983.
- 7 P.S. Pregosin und R.W. Kunz, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, *NMR – Basic Principles and Progress*, Vol. 16, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1979.
- 8 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 9 J. Chatt, R.S. Coffee und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1965) 7391.
- 10 H.P. Fritz und K.E. Schwarzahns, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 208.
- 11 R. Mason, K.M. Thomas, H.D. Empsall, S.R. Fletcher, P.N. Heys, E.M. Hyde, C.E. Jones und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 612.
- 12 C. Masters, B.L. Shaw und R.E. Stainbank, *J. Chem. Soc. D*, (1971) 209.
- 13 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.
- 14 G. Del Piero, G. Perego, A. Zazzetta und M. Cesari, *Cryst. Struct. Commun.*, 3 (1974) 725.
- 15 G.L. Geoffroy und R. Pierantozzi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8054.
- 16 K. von Deuten und L. Dahlenburg, *Cryst. Struct. Commun.*, 9 (1980) 421.
- 17 S.M. Castellano in D.F. DeTar (Hrsg.), *LAOCN3, Computer Programs for Chemistry*, Vol. 1, Benjamin, New York, 1968, S. 10.