

Metallorganische Verbindungen des Iridiums und Rhodiums, XXIII¹⁾

Chelatphosphan-substituierte Iridaheterocyclen des Typs

(chel-P₃)IrH[C(O) – C₆H_{4-n}Me_n – CH₂-(2)]

Ertugrul Arpac und Lutz Dahlenburg*

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

Eingegangen am 3. September 1984

Aryliridium(I)-Verbindungen des Typs Ir(CO)[C₆H_{4-n}Me_n – CH₂-(2)](PPh₃)₂ reagieren mit Chelatphosphanen chel-P₃ unter PPh₃-Substitution, CO-Insertion und oxidativer Benzyl-C – H-Addition spontan zu metallaheterocyclischen Iridaindanon-Spezies der Formel *fac*-(chel-P₃)IrH[C(O) – C₆H_{4-n}Me_n – CH₂-(2)] (1 – 4) (C₆H_{4-n}Me_n = C₆H₄, C₆H₃Me-(6), C₆H₂Me₂-(4,6); chel-P₃ = PhP[(CH₂)₃PPh₂]₂, MeP[(CH₂)₂PPh₂]₂, PhP[(CH₂)₂PPh₂]₂, MeC(CH₂PPh₂)₃). Die cyclischen Iridium(III)-Verbindungen wurden spektroskopisch (IR, ¹H- und ³¹P-NMR) sowie röntgenographisch (*fac*-[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂]IrH[C(O) – C₆H₄ – CH₂-(2)], 1a) untersucht.

Organometallic Compounds of Iridium and Rhodium, XXIII¹⁾

Chelate Phosphane-Substituted Iridaheterocycles of the Form (chel-P₃)IrH[C(O) – C₆H_{4-n}Me_n – CH₂-(2)]

When treated with chelate phosphanes chel-P₃, aryl iridium(I) compounds of the type Ir(CO)[C₆H_{4-n}Me_n – CH₂-(2)](PPh₃)₂ readily undergo PPh₃ substitution, CO insertion, and oxidative benzyl C – H addition to give metallaheterocyclic complexes of formula *fac*-(chel-P₃)IrH[C(O) – C₆H_{4-n}Me_n – CH₂-(2)] (1 – 4) (C₆H_{4-n}Me_n = C₆H₄, C₆H₃Me-(6), C₆H₂Me₂-(4,6); chel-P₃ = PhP[(CH₂)₃PPh₂]₂, MeP[(CH₂)₂PPh₂]₂, PhP[(CH₂)₂PPh₂]₂, MeC(CH₂PPh₂)₃). The cyclic iridium(III) species have been investigated by IR, ¹H, and ³¹P NMR spectroscopy as well as by a single crystal X-ray diffraction analysis of *fac*-[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂]IrH[C(O) – C₆H₄ – CH₂-(2)] (1a).

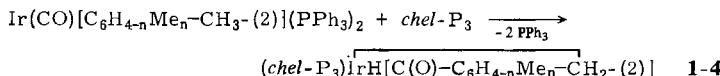
ortho-Alkylsubstituierte Aryliridium(I)-Komplexe Ir(CO)[C₆H_{4-n}R_n – CH₂R'-(2)](PPh₃)₂ (R = Me, Et; R' = H, Me) ergeben mit Phosphiten P(OR)₃ sowie mit Phosphoniten PhP(OR)₂ auf dem Wege einer bereits bei Raumtemperatur ablaufenden oxidativen Benzyl-C – H-Addition rasch und irreversibel metallaheterocyclische Tris(P-Ligand)iridium(III)-hydride^{2 – 5)}. Bei diesen zunächst²⁾ als Benzoiridacyclobuten-Spezies L₃IrH[C₆H_{4-n}R_n – CHR'-(2)] formulierten Metallierungsprodukten handelt es sich nach strukturanalytischen Resultaten^{3,4)} um Aroylderivate L₃IrH[C(O) – C₆H_{4-n}R_n – CHR'-(2)] (L = Phosphit, Phosphonit), die Heterofünfring-Strukturelemente des Iridaindanon-Typs enthalten. Der analoge Tris(phosphinit)-Komplex (Ph₂POMe)₃IrH[C(O) – C₆H₂Me₂-(4,6) – CH₂-(2)] existiert infolge reversiblen Benzyl-C – H/Metall-Wasserstoffübergangs in Lösung

nur im Gleichgewicht mit der entmetallierten Iridium(I)-Komponente $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-(4,6)-\text{CH}_3-(2)](\text{Ph}_2\text{POMe})_2$ und freiem Phosphinigsäureester-Liganden⁵⁾. Mit monoterziären Phosphanen als Stützliganden sind die intern metallierten Iridium(III)-Produkte überhaupt nicht mehr zu beobachten; deren Bildungsweg verläuft nämlich über die mit ihnen isomeren pentakoordinierten Organoiridium(I)-Zwischenstufen $\text{L}_3\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{R}_n-\text{CH}_2\text{R}'-(2)]^{6,7)}$, welche mit $\text{L} = \text{PR}_3$ wegen der Raumerfüllung und der Basizität von Monophosphan-Liganden nicht erreicht werden^{7,8)}. PPh_3/PR_3 -Austauschreaktionen an Arylkomplexen des Typs $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{R}_n-\text{CH}_2\text{R}'-(2)](\text{PPh}_3)_2$ brechen folglich auf der Stufe von disubstituierten Iridium(I)-Derivaten $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{R}_n-\text{CH}_2\text{R}'-(2)](\text{PR}_3)_2$ ab²⁾.

Kürzlich ist es uns aber gelungen, die für die zum Iridaindanon-Komplex führende Reaktion kritischen fünffach koordinierten 18e-Intermediate in Form stabiler Chelatverbindungen (*chel*-P₃)Ir(CO)(X) zu isolieren^{8,9)}, welche in *chel*-P₃ eines der Trisphosphane PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂ („bPPP“), MeP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂ („bPPM“), PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂ („bPEP“) oder MeC(CH₂PPh₂)₃ („tPME“)¹⁰⁾ sowie in X einen anionischen Alkyl-, Phenyl- oder *p*-Tolylrest gebunden enthalten. Unter Berücksichtigung unserer einleitend umrissenen früheren Ergebnisse erwarteten wir daher phosphan-gestützte metallacyclische Iridium(III)-Chelate der Form (*chel*-P₃)IrH[C(O)–C₆H_{4-n}R_n–CHR'-(2)], wenn wir den Anionliganden aus der Reihe *o*-alkylsubstituierter Arylgruppen wählen. Die vor diesem Hintergrund angestellten Studien, welche unsere Arbeiten über Komplexe mit Iridaindanon-Strukturfragmenten vorerst abschließen, sind Gegenstand dieser Mitteilung.

Präparative Resultate und spektroskopische Charakterisierung

Exemplarisch wurde das Reaktionsverhalten der Trisphosphane bPPP, bPPM, bPEP und tPME¹⁰⁾ gegenüber den Tolyl-, Xylyl- und Mesityliridium(I)-Verbindungen $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{Me}_n-\text{CH}_3-(2)](\text{PPh}_3)_2$ untersucht. In allen Fällen erfolgte Triphenylphosphan-Substitution und Ringschluß zur Metallaindanon-Struktur (1–4).



	<i>chel</i> -P ₃	C ₆ H _{4-n} Me _n
1a	bPPP	C ₆ H ₄
1b	bPPP	C ₆ H ₃ Me-(6)
1c	bPPP	C ₆ H ₂ Me ₂ -(4,6)
2a	bPPM	C ₆ H ₄
2b	bPPM	C ₆ H ₂ Me ₂ -(4,6)
3a	bPEP	C ₆ H ₄
3b	bPEP	C ₆ H ₂ Me ₂ -(4,6)
4	tPME	C ₆ H ₄

bPPP = PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂
 bPPM = MeP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂
 bPEP = PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂
 tPME = MeC(CH₂PPh₂)₃

Die Komplexe **1a – c** entstehen in analytisch und spektroskopisch reiner Form bereits bei Raumtemperatur. Die Bildung einheitlicher Proben des Verbindungs-typs **2 – 4** erfordert dagegen Temperaturen von etwa 70 °C. Arbeitet man in diesen Fällen ohne Wärmezufuhr, so erhält man Produkte, deren Infrarotspektren eine stärkere Carbonylabsorption zwischen 1850 und 1880 cm⁻¹ zeigen. Derartige $\nu(\text{CO})$ -Werte sind für phosphan-substituierte Iridiumkomplexe als außerordentlich niedrig einzuschätzen; sie reflektieren die Beteiligung dreier Phosphanfunktionen an der Koordination des Carbonyl(organyl)iridium(I)-Fragments^{8,9)} und können daher als weiteres Indiz für die Beteiligung pentakoordinierter Intermediate des Typs $\text{L}_3\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{R}_n - \text{CH}_2\text{R}'(2)]$ an der Ringschlußreaktion^{6,7)} gewertet werden. Die Isolierung oder nähere Charakterisierung dieser zu den Verbindungen **2 – 4** möglicherweise isomeren Zwischenprodukte gelang jedoch nicht.

Die cyclometallierten Hydride **1 – 4** zeigen die für oktaedrisch koordiniertes Ir^{III} charakteristische blaßgelbe Farbe. Sie lösen sich gut in THF, Methylenchlorid und (mit Ausnahme von **4**) in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Alkohole und Aliphate lösen die Verbindungen nicht.

Die Bildung der heterocyclischen Ir – C(O) – C_{ar} – C_{ar} – CH₂-Ringsysteme lässt sich aus folgenden IR- und ¹H-NMR-Befunden ableSEN: (1) Die CO-Streckschwingungen der terminalen Carbonylliganden der Eduktkomplexe sind gelöscht. Dafür treten in den Schwingungsspektren der Produkte zwei neue Absorptionen im Bereich 1550 – 1600 cm⁻¹ auf, welche den C = C – C = O-Valenzschwingungen der mit dem jeweiligen aromatischen System konjugierten C = O-Gruppierung zugeordnet werden können³⁾. (2) Die relative Gesamtintensität der CH₃-NMR-Singulets der Ausgangsverbindungen ist in den Metallaindanon-Komplexen um das Äquivalent der einen metallierten *ortho*-Methylgruppe gemindert¹¹⁾.

Als Hydridokomplexe geben **1 – 4** zu mittelstarken IrH-Valenzbanden zwischen 2020 und 2080 cm⁻¹ Anlaß. Die Kernresonanzsignale des Hydridoliganden erscheinen bei $\delta \approx -9$ als Dubletts doppelter Dublette (**1 – 3**) bzw. als scheinbar einfaches Doppeltriplett (**4**). Aus diesen Mustern lassen sich je eine *trans*-HIrP-Kopplung von ca. 120 – 130 Hz sowie zwei mit etwa 10 – 20 Hz erwartungsgemäß deutlich kleinere Aufspaltungen (*cis*-²J(HIrP)) extrahieren. Daraus folgt zwangsläufig eine faciale Koordination der Phosphoratome, welche für das MeC(CH₂PPH₂)₃-Derivat **4** trivial, für die von den unverzweigten Trisphosphanen bppp, bppm und bpep abgeleiteten Komplexe **1 – 3** hingegen ungewöhnlich ist: die letztgenannten Chelatliganden sind in der Regel meridional gebunden¹²⁾.

Die protonenentkoppelten ³¹P-NMR-Spektren zeigen entsprechend der faciaLEN Bindungsweise der P₃-Phosphane ABX-Habitus (*cis*-²J(PIrP) < 20 Hz). Bei lediglich teilweiser Entkopplung des metallgebundenen Wasserstoffs tritt eine deutliche „off-resonance“-Aufspaltung allein in den X-Teilen der Spektren zutage, was deren Zuordnung zu dem zum Hydridoliganden jeweils *trans*-ständigen Phosphoratom nahelegt. Bei diesem *trans* zu IrH gebundenen X-Kern muß es sich im Falle der auf den C₂-verknüpften bpep-Liganden zurückgehenden Verbindungen **3a** und **b** um das ³¹P-Zentrum eines der beiden endständigen PPh₂-Substituenten handeln. Beide Komplexe zeigen nämlich im AB-Teil keine und zum X-Kern lediglich eine aufgelöste PP-Kopplung, was durch Lösung der vom Zentralmetall vermittelten Kopplungskonstanten ²J(PIrP) durch zufällig gleich große Kettenbeiträge ³J(PCCP) entgegengesetzten Vorzeichens zu deuten ist¹³⁾. Weitergehende Folgerungen, welche klären könnten, ob sich das verbrückende P-Atom der offenkettigen ethyen- und trimethylen-verknüpften Chelatphosphan-Liganden in den Komplexen **3** bzw. **1** und **2** in *trans*-Stellung zum Carbonyl-C-Atom oder *trans*-ständig zur Ir – CH₂-Einheit befindet, lassen sich

auf spektroskopischem Wege nicht ziehen. Aufschluß brachte aber eine Röntgenstrukturanalyse, welche an dem beispielhaft ausgewählten Komplex **1a** durchgeführt wurde.

Molekülstruktur von **1a**

Die Verbindung kristallisierte bei etwa 0°C aus Toluol/Hexan in Form zerbrechlicher Blättchen. Die röntgenographische Untersuchung eines Bruchstücks der ungefähren Abmessungen 0.1 mm × 0.1 mm × 0.2 mm auf einem automatisierten Diffraktometer ergab die in Tab. 1–3 dokumentierten Resultate. Abb. 1 zeigt eine Moleküldarstellung einschließlich der gewählten Atomnumerierung.

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von **1a**^{a)}

Summenformel	C ₄₄ H ₄₄ IrOP ₃ (873.96)	Raumgruppe	triklin P $\bar{1}$
<i>a</i> (pm)	1229.9(11)	<i>V</i> (pm ³)	3696 · 10 ⁶
<i>b</i> (pm)	1497.4(13)	<i>Z</i>	4
<i>c</i> (pm)	2111.4(8)	<i>d</i> _{per.} (gcm ⁻³)	1.57
α (°)	88.63(5)	λ (Mo-K α) (pm)	71.069
β (°)	82.29(6)	μ (Mo-K α) (cm ⁻¹)	39.86
γ (°)	73.58(7)	<i>F</i> (000)	1752
Vermessener Bereich	2° ≤ 2θ ≤ 40°		
Anzahl der Reflexe:			
– gesammelt	7467 (teilweise symmetrieabhängig)		
– davon signifikant	5141 mit $I > 2\sigma(I)$		
– davon symmetriearunabh.	4754		
– davon benutzt	4753 (LP-korrigiert, keine Absorptionskorrektur), Reflex 100 wegen <i>F</i> _o ≪ <i>F</i> _c unterdrückt		
Lösungsmethode	Patterson-Synthese		
Verfeinerung	Blockmatrix, Ir und P anisotrop, O und C isotrop, H-Atome nicht berücksichtigt		
Anzahl der Parameter	432 (216 je Block)		
<i>R</i>	0.059		
<i>R</i> _w	0.072		
Gewichtssetzung	$w = 1.696 / [\sigma^2(F_o) + 0.00147 \cdot F_o^2]$		

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 51 037, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das Zentralmetall ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die verbrückende Phenylphosphinogruppe des *facial* gebundenen Trisphosphanliganden befindet sich *trans*-ständig zum Methylen-C-Atom des Heterofünfrings. Die beiden C₃-Ketten haben P–Ir–P-Valenzwinkel von etwa 94–97° zu überbrücken. Diese fallen deutlich größer aus als die für bppp-Metallkomplexe häufig üblichen Griffwinkel von ca. 89–92°^{14–21} und sollten damit zu merklicher Ringspannung in den Chelatstrukturen führen. Diese manifestiert sich in den sehr unterschiedlichen Abständen *d*(Ir–PPh₂) ca. 234 pm und *d*(Ir–PPh) ca. 228 pm: für eine ungespannte Struktur hätte man aufgrund des vergleichbaren *trans*-Einflusses von σ-H und σ-C-Liganden auch drei in etwa gleiche Werte für *d*(Ir–P) erwartet, die von den bereits früher untersuchten phosphit-substituierten Iridaindanon-Komplexen tatsächlich ja auch gezeigt werden^{3,4}). – Ähnlich wie in den letztgenannten

Tab. 2. Lageparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren $U_{\text{iso}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ ($\times 10^4$ für Ir, $\times 10^3$ für P) bzw. U_{iso} ($\times 10^3$) für **1a** mit Standardabweichungen

Atom	x/ℓ	y/b	z/c	Atom	x/ℓ	y/b	z/c	Atom	x/ℓ	y/b	z/c	Atom	x/ℓ	y/b	z/c	Atom	x/ℓ	y/b	z/c	Atom	x/ℓ	y/b	z/c
Ir1	1357(1)	2282(1)	37735(1)	1377(8)	132	14-18(1)	21-15(1)	6734(1)	431(8)	Ir-P1	234-8(6)	P1-1	Ir-P12	95-7(2)									
P11	2189(3)	3517(3)	35982(4)	42(5)	P21	2036(4)	48(5)	8734(1)	431(5)	P1-2	105-8(2)	P1-1	Ir-P13	105-8(2)									
P12	-495(4)	3174(3)	39173(2)	5(5)	P22	-493(5)	2230(3)	8923(3)	48(6)	P1-3	227-7(5)	P1-2	Ir-P13	227-7(5)									
P13	1211(4)	1790(3)	27111(2)	6(5)	P23	2035(4)	7703(4)	53(6)	53(6)	P1-4	234-3(5)	P1-3	Ir-P13	234-3(5)									
C10	876(17)	115(18)	4049(9)	5(5)	C20	1135(19)	3460(19)	50(19)	6(10)	C1-5	202(2)	C1-4	Ir-P10	164-9(6)									
C11	1015(8)	4085(6)	62(4)	D2	192(4)	4047(10)	9147(10)	78(4)	D2	214(2)	D1-2	Ir-C10	89-7(5)										
C11	1795(16)	362(11)	4245(9)	6(5)	C21	217(16)	3715(12)	9147(9)	51(5)	C1-6	214(2)	C1-5	Ir-C17	89-7(5)									
C12	1675(18)	-472(13)	4517(10)	6(5)	C22	217(16)	3715(12)	9147(9)	51(5)	C1-7	214(2)	C1-6	Ir-C17	89-7(5)									
C13	2550(18)	-1289(13)	4735(10)	6(5)	C23	2011(26)	480(77)	9518(12)	91(8)	C1-8	124(3)	C1-7	Ir-C10	90-3(5)									
C14	3812(18)	-952(14)	4711(10)	6(5)	C24	4095(27)	1445(20)	9395(14)	113(10)	C1-9	108(2)	C1-8	Ir-C17	166-6(5)									
C15	2818(18)	-588(13)	4160(10)	6(5)	C25	2020(20)	3235(15)	9171(11)	73(7)	C1-10	141(13)	C1-9	Ir-C10	95-8(6)									
C16	2875(16)	528(12)	4160(9)	6(5)	C26	218(18)	3049(13)	9076(10)	58(6)	C1-11	141(13)	C1-10	Ir-C16	113(2)									
C17	1319(15)	1356(11)	3798(9)	6(5)	C27	222(15)	2111(11)	8755(10)	36(4)	C1-12	148(3)	C1-11	Ir-C17	95-6(5)									
C18	1235(17)	4706(12)	3676(9)	5(5)	C28	935(17)	-16(12)	8755(9)	54(5)	C1-13	148(3)	C1-12	Ir-C17	81-7(7)									
C19	23(17)	4826(12)	408(9)	C29	-235(19)	355(14)	9172(10)	68(6)	C1-14	81-7(7)	C1-13	Ir-C17	81-7(7)										
C110	-768(16)	44-19(11)	3732(9)	46(5)	C30	62(10)	-885(17)	1176(13)	67(5)	C1-15	95-6(5)	C1-14	Ir-C11	116-1(1)									
C111	-159(17)	2883(12)	3487(10)	5(5)	C31	211(15)	3116(15)	8672(9)	74(6)	C1-16	108(1)	C1-15	Ir-C16	108(1)									
C112	-116(17)	2663(12)	2714(9)	5(5)	C32	105(16)	3056(19)	3162(14)	77(10)	C1-17	105(16)	C1-16	Ir-C16	105(16)									
C113	25(17)	1725(11)	2645(10)	5(5)	C33	13(17)	-57(17)	5598(13)	7629(10)	C1-18	113(2)	C1-17	Ir-C17	113(2)									
C114	3125(18)	5522(11)	4202(9)	5(5)	C34	214(16)	3002(16)	-66(11)	9200(11)	C1-19	113(2)	C1-18	Ir-C17	113(2)									
C115	3115(18)	3347(13)	4086(12)	5(5)	C35	15(16)	4080(12)	-66(11)	9077(10)	C1-20	116(16)	C1-19	Ir-C17	116(16)									
C116	23(17)	4562(12)	408(9)	C36	11(16)	4216(12)	408(9)	11(16)	C1-21	9172(9)	C1-20	Ir-C17	91-7(7)										
C117	4151(20)	3457(14)	5166(11)	7(16)	C37	1356(20)	-893(14)	10131(11)	67(6)	C1-22	234-9(5)	C1-21	Ir-P21	234-9(5)									
C118	3546(18)	3548(13)	5340(14)	5(5)	C38	1323(19)	3283(19)	8618(10)	68(6)	C1-23	238-8(6)	C1-22	Ir-P22	238-8(6)									
C119	2633(16)	3546(16)	3565(12)	5(5)	C39	4815(9)	4815(9)	2597(17)	25(13)	C1-24	233-8(5)	C1-23	Ir-P23	233-8(5)									
C120	3120(17)	3657(11)	4287(8)	4(5)	C40	220(16)	287(16)	287(16)	56(5)	C1-25	287(9)	C1-24	Ir-P23	287(9)									
C121	3750(17)	2872(12)	2520(8)	5(5)	C41	15(16)	2520(8)	2520(8)	56(5)	C1-26	287(9)	C1-25	Ir-C20	287(9)									
C122	4489(20)	2930(15)	1952(11)	7(5)	C42	128(15)	128(15)	128(15)	56(5)	C1-27	282(2)	C1-26	Ir-C27	282(2)									
C123	4530(17)	3930(17)	422(8)	2(5)	C43	12(2)	5937(12)	5937(12)	59(15)	C1-28	82(7)	C1-27	Ir-C27	82(7)									
C124	396(19)	61622(14)	2126(11)	7(16)	C44	2126(11)	422(11)	34(11)	22(1)	C20-1	-1316(15)	C20-0	Ir-C20	132(2)									
C125	3279(17)	5056(13)	2889(10)	5(5)	C45	2889(18)	2889(18)	28(18)	19(8)	C20-2	1095(10)	C20-1	Ir-C22	1095(10)									
C126	3243(16)	3236(16)	3236(12)	4(5)	C46	4725(9)	4725(9)	22(16)	17(7)	C20-3	9766(9)	C20-2	Ir-C22	9766(9)									
C127	3239(17)	3637(11)	3637(12)	5(5)	C47	9935(9)	9935(9)	24(16)	17(7)	C20-4	2468(12)	C20-3	Ir-C22	2468(12)									
C128	3288(16)	3837(12)	5520(10)	6(5)	C48	2228(19)	2228(19)	2289(19)	19(6)	C20-5	9923(10)	C20-4	Ir-C22	9923(10)									
C129	-2336(19)	3343(14)	5989(10)	6(5)	C49	2229(19)	2229(19)	2834(14)	14(6)	C20-6	10558(10)	C20-5	Ir-C22	10558(10)									
C130	-3227(19)	2726(12)	2170(9)	4(5)	C50	2237(19)	2237(19)	2834(14)	14(6)	C20-7	11025(10)	C20-6	Ir-C22	11025(10)									
C131	-684(17)	2726(12)	5222(9)	5(5)	C51	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-8	6986(11)	C20-7	Ir-C21	6986(11)									
C132	720(15)	610(12)	2516(9)	5(5)	C52	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-9	2570(13)	C20-8	Ir-C21	2570(13)									
C133	723(17)	-154(13)	2727(9)	5(5)	C53	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-10	355(13)	C20-9	Ir-C21	355(13)									
C134	124(17)	124(16)	-106(14)	5(5)	C54	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-11	4279(16)	C20-10	Ir-C21	4279(16)									
C135	3520(18)	2245(13)	2292(10)	6(5)	C55	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-12	7409(12)	C20-11	Ir-C21	7409(12)									
C136	3519(20)	-49(15)	2056(11)	4(5)	C56	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-13	3333(20)	C20-12	Ir-C21	3333(20)									
C137	3204(17)	43(16)	2170(9)	4(5)	C57	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-14	2865(14)	C20-13	Ir-C21	2865(14)									
C138	2446(11)	1389(9)	50(5)	C58	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-15	1931(16)	C20-14	Ir-C21	1931(16)										
C139	1797(16)	1986(12)	1389(9)	50(5)	C59	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-16	2271(13)	C20-15	Ir-C21	2271(13)									
C140	2515(13)	2515(13)	863(10)	5(16)	C60	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-17	2450(10)	C20-16	Ir-C21	2450(10)									
C141	1728(19)	3470(14)	888(11)	5(16)	C61	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-18	5858(11)	C20-17	Ir-C21	5858(11)									
C142	1389(20)	3933(15)	1495(11)	7(5)	C62	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-19	5959(13)	C20-18	Ir-C21	5959(13)									
C143	1257(17)	3402(12)	2050(9)	5(5)	C63	223(15)	223(15)	22(15)	19(2)	C20-20	1172(11)	C20-19	Ir-C21	1172(11)									

Tab. 3. Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **1a** mit Standardabweichungen

Atom

x/ℓ

y/b

z/c

Atom

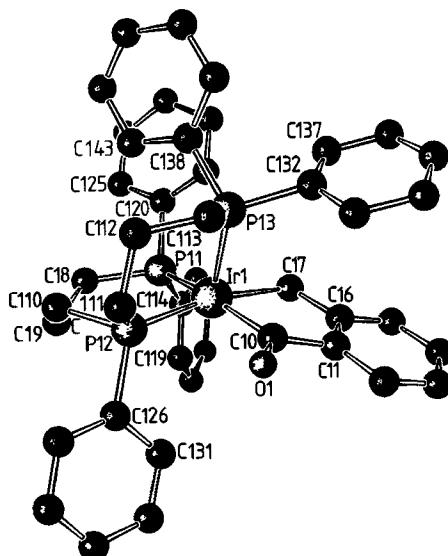


Abb. 1. Ansicht eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1a** (Position des nicht lokalisierten Hydridoliganden: *trans* zu P13); nicht abgebildetes Molekül 2: gleiche Architektur, entsprechende Atombezeichnung (Ir2, P21 ... C234)

Verbindungen ist das Metallaindanon-System nicht völlig planar; die vom Zentralmetall und den Methylen- und Acyl-C-Atomen aufgespannte Ebene ist gegenüber der besten Ebene durch den aromatischen Ring um 13.7° (Molekül 1 aus Abb. 1) bzw. 5.7° (nicht abgebildetes Molekül 2) geneigt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung der Arbeit, der Firma *Degussa*, Hanau, für die großzügige Spende von Ammoniumhexachloroiridat und Herrn Dr. J. Kopf für die Vermessung des Kristalls.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas in getrockneten und luftfreien Lösungsmitteln ausgeführt. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (80.13 MHz): Bruker WP 80 (TMS als äußerer Standard). — $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (36.44 MHz): Bruker WH 90 (H_3PO_4 als externer Standard). — Einkristallstruktur: Syntax P 2₁; Bestimmung der Gitterkonstanten durch Verfeinerung der Diffraktometer-Meßwerte von 18 Reflexen höherer Ordnung; Sammlung der Intensitätsdaten durch $\Theta/2\Theta$ -Abtastung; Meßgeschwindigkeit variabel zwischen $6.0^\circ/\text{min}$ für Intensitäten mit Zählraten $\leq 150/\text{s}$ und $29.3^\circ/\text{min}$ für Intensitäten mit Zählraten $\geq 2500/\text{s}$; Meßbreite von 2Θ ($\text{Mo}-K_{\alpha}$) — 1.0° bis 2Θ ($\text{Mo}-K_{\alpha}$) + 1.0° ; Überprüfung von Kristall- und Instrumentstabilität durch Kontrolle zweier Testreflexe nach jeweils 98 Meßwerten. — Rechenprogramme: SHELX²²⁾, XANADU²³⁾ und SCHAKAL²⁴⁾.

*[Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]phenylphosphoran]/carbonyl(1,2-phenylen)methylen]-hydridoiridium(III) (**1a**):* Die Lösung von 560 mg (0.67 mmol) $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-2]\text{-}(\text{PPh}_3)_2$ ²⁵⁾ in 20 ml Toluol wurde mit 1 ml einer 1.13 M Stammlösung des bppp-Liganden²⁶⁾ in Toluol versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen i. Vak. auf ca. 5 ml

wurden 30 ml Hexan zugegeben. Der dabei ausgeschiedene Niederschlag, 0.17 g (29%) blaßgelbes **1a**, wurde abgesaugt, mit 2×10 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. — IR (KBr): 2076 (IrH), 1598, 1564 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -9.61$ (ddd, $J_{\text{P},\text{H}} = 121.5, 21.9, 11.8$ Hz; 1H, IrH). — $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol): ABX-Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -30.8$, $\delta_{\text{B}} = -30.3$, $\delta_{\text{X}} = -13.5$ ($J_{\text{A},\text{B}} = 9$, $J_{\text{A},\text{X}} = 19$, $J_{\text{B},\text{X}} = 20$ Hz).

$\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{IrOP}_3$ (874.0) Ber. C 60.47 H 5.07 P 10.63 Gef. C 60.54 H 5.12 P 10.7

Nach vorstehendem Verfahren wurden erhalten:

[Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]phenylphosphoran]/[carbonyl(6-methyl-1,2-phenylen)methylen]hydridoiridium (III) (**1b**): Ansatz: 590 mg (0.69 mmol) Ir(CO)[$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -(2,6)](PPh_3)₂²¹ in 20 ml Toluol und 1 ml 1.13 M bppp in Toluol. Ausb. 0.24 g (39%). — IR (Nujol): 2080 (IrH), 1587, 1562 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\sigma = -9.74$ (ddd, $J_{\text{P},\text{H}} = 124.4, 20.1, 14.0$ Hz; 1H, IrH), 2.56 (s; 3H, CH_3). — $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol): ABX-Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -34.1$, $\delta_{\text{B}} = -28.4$, $\delta_{\text{X}} = -20.6$ ($J_{\text{A},\text{B}} = 8$, $J_{\text{A},\text{X}} = 17$, $J_{\text{B},\text{X}} = 16$ Hz).

$\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{IrOP}_3$ (888.0) Ber. C 60.87 H 5.22 P 10.46 Gef. C 60.94 H 5.30 P 11.4

[Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]phenylphosphoran]/[carbonyl(4,6-dimethyl-1,2-phenylen)methylen]hydridoiridium (III) (**1c**): Ansatz: 620 mg (0.72 mmol) Ir(CO)[$\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ -(2,4,6)](PPh_3)₂²¹ in 20 ml Toluol und 1.13 mmol bppp in 1 ml Toluol. Ausb. 0.22 g (34%). — IR (Nujol): 2078 (IrH), 1585, 1558 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -9.54$ (ddd, $J_{\text{P},\text{H}} = 124.6, 20.0, 14.4$ Hz; 1H, IrH), 2.27, 2.72 (je s; je 3H, CH_3). — $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol): ABX-Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -34.0$, $\delta_{\text{B}} = -27.5$, $\delta_{\text{X}} = -20.6$ ($J_{\text{A},\text{B}} = 7$, $J_{\text{A},\text{X}} = 16$, $J_{\text{B},\text{X}} = 16$ Hz).

$\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{IrOP}_3$ (902.0) Ber. C 61.25 H 5.36 P 10.30 Gef. C 61.31 H 5.34 P 10.7

In folgenden Fällen wurde die Reaktion bei 70°C durchgeführt:

[Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]methylphosphoran]/[carbonyl(1,2-phenylen)methylen]hydridoiridium (III) (**2a**): Ansatz: 470 mg (0.56 mmol) Ir(CO)[$\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -(2)](PPh_3)₂ in 20 ml Toluol und 1 ml einer 0.66 M Lösung von bpppm²⁶ in Toluol. Ausb. 0.19 g (42%). — IR (Nujol): 2054 (IrH), 1597, 1563 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -9.90$ (ddd, $J_{\text{P},\text{H}} = 120.6, 20.7, 15.5$ Hz; 1H, IrH), 2.00 (d, $J_{\text{P},\text{H}} = 9.1$ Hz; 3H, PCH_3). — $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol): ABX-Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -47.4$, $\delta_{\text{B}} = -25.7$, $\delta_{\text{X}} = -13.7$ ($J_{\text{A},\text{B}} = 10$, $J_{\text{A},\text{X}} = 22$, $J_{\text{B},\text{X}} = 19$ Hz).

$\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{IrOP}_3$ (811.9) Ber. C 57.70 H 5.21 P 11.45 Gef. C 57.91 H 5.32 P 12.4

[Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]methylphosphoran]/[carbonyl(4,6-dimethyl-1,2-phenylen)methylen]hydridoiridium (III) (**2b**): Ansatz: 450 mg (0.52 mmol) Ir(CO)[$\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ -(2,4,6)](PPh_3)₂ in 20 ml Toluol und 0.66 mmol bpppm in 1 ml Toluol. Ausb. 0.28 g (64%). — IR (Nujol): 2041 (IrH), 1578, 1559 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -9.93$ (ddd, $J_{\text{P},\text{H}} = 126.0, 20.2, 15.5$ Hz; 1H, IrH), 1.85 (d, $J_{\text{P},\text{H}} = 8.8$ Hz; 3H, PCH_3), 2.07, 3.15 (je s; je 3H, ArCH_3). — $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol): ABX-Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -48.9$, $\delta_{\text{B}} = -25.7$, $\delta_{\text{X}} = -13.4$ ($J_{\text{A},\text{B}} = 8$, $J_{\text{A},\text{X}} = 23$, $J_{\text{B},\text{X}} = 20$ Hz).

$\text{C}_{41}\text{H}_{46}\text{IrOP}_3$ (839.9) Ber. C 58.63 H 5.52 P 11.06 Gef. C 58.67 H 5.51 P 11.2

[Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]phenylphosphoran]/[carbonyl(1,2-phenylen)methylen]hydridoiridium (III) (**3a**): Ansatz: 500 mg (0.59 mmol) Ir(CO)[$\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -(2)](PPh_3)₂ in 20 ml Toluol und 400 mg (0.75 mmol) festes bpep (Strem Chemicals). Ausb. 0.24 g (47%). — IR (Nujol): 2021 (IrH), 1598, 1563 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -8.99$ (ddd, $J_{\text{P},\text{H}} = 126.0, 18.2, 14.3$ Hz; 1H, IrH). — $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol): ABX-Spektrum, $\delta_{\text{A}} = 20.5$, $\delta_{\text{B}} = 25.7$, $\delta_{\text{X}} = 59.2$ ($J_{\text{A},\text{B}} \approx J_{\text{B},\text{X}} \approx 0$ Hz, $J_{\text{A},\text{X}} = 14$ Hz).

$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{IrOP}_3$ (845.9) Ber. C 59.64 H 4.77 P 10.98 Gef. C 59.74 H 4.76 P 11.5

[Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]phenylphosphan]/[carbonyl(4,6-dimethyl-1,2-phenylen)-methylen]hydridoiridium(III) (3b): Ansatz: 510 mg (0.59 mmol) Ir(CO)[C₆H₂Me₃(2,4,6)](PPh₃)₂ in 20 ml Toluol und 400 mg (0.75 mmol) festes Trisphosphan. Ausb. 0.33 g (64%). — IR (Nujol): 2019 (IrH), 1578, 1553 cm⁻¹ (C=C—C=O). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -8.83 (ddd, J_{P,H} = 129.0, 17.6, 14.2 Hz; 1H, IrH), 2.16, 3.25 (je s; je 3H, ArCH₃). — ³¹P-NMR (Toluol): ABX-Spektrum, δ_A = 18.7, δ_B = 22.0, δ_X = 57.1 (J_{A,B} ≈ J_{B,X} ≈ 0 Hz, J_{A,X} = 17 Hz).

C₄₄H₄₄IrOP₃ (874.0) Ber. C 60.47 H 5.07 P 10.63 Gef. C 60.52 H 5.06 P 11.6

[Carbonyl(1,2-phenylen)methylen]hydrido/1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan/iridium(III) (4): Ansatz: 560 mg (0.67 mmol) Ir(CO)[C₆H₄Me-(2)](PPh₃)₂, gelöst in 20 ml Toluol, und 425 mg (0.68 mmol) festes tpme (Strem Chemicals). Ausb. 0.36 g (57%). — IR (Nujol): 2061 (IrH), 1596, 1562 cm⁻¹ (C=C—C=O). — ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = -9.05 (dt, J_{P,H} = 129.1, 13.3 Hz; 1H, IrH). — ³¹P-NMR (THF): ABX-Spektrum, δ_A = -34.3, δ_B = -33.3, δ_X = -13.7 (J_{A,B} ≈ J_{A,X} ≈ J_{B,X} = 20 Hz).

C₄₉H₄₆IrOP₃ (936.0) Ber. C 62.88 H 4.95 P 9.93 Gef. C 62.94 H 5.01 P 9.5

- ¹⁾ Früherer Serientitel: Alkyl- und Arylkomplexe des Iridiums und Rhodiums; gleichzeitig Teil X der Reihe: Oligophosphan-Liganden; vorausgehende Mitteil. beider Serien: Lit.⁹⁷.
- ²⁾ L. Dahlenburg, V. Sinnwell und D. Thoenes, Chem. Ber. **111**, 3367 (1978).
- ³⁾ K. von Deuten und L. Dahlenburg, Transition Met. Chem. **5**, 222 (1980).
- ⁴⁾ L. Dahlenburg und F. Mirzaei, J. Organomet. Chem. **251**, 103 (1983).
- ⁵⁾ L. Dahlenburg, J. Organomet. Chem. **251**, 215 (1983).
- ⁶⁾ L. Dahlenburg und F. Mirzaei, J. Organomet. Chem. **251**, 113 (1983).
- ⁷⁾ L. Dahlenburg und F. Mirzaei, J. Organomet. Chem. **251**, 123 (1983).
- ⁸⁾ E. Arpac und L. Dahlenburg, J. Organomet. Chem. **277**, 127 (1984).
- ⁹⁾ L. Dahlenburg und F. Mirzaei, Inorg. Chim. Acta **97**, L1 (1985).
- ¹⁰⁾ „bppp“ = Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]phenylphosphan; „bppm“ = Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]methylphosphan; „bppe“ = Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]phenylphosphan; „tpme“ = 1,1,1-Tris[(diphenylphosphino)methyl]ethan.
- ¹¹⁾ Die ¹H-NMR-Resonanzen der Methylenprotonen des metallaheterocyclischen Fünfrings ließen sich wegen Überlagerung durch die Signale der Methylen-Ketten der Trisphosphan-Liganden nicht zuordnen.
- ¹²⁾ R. Mason und D. W. Meek, Angew. Chem. **90**, 195 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 183 (1978).
- ¹³⁾ S. O. Grim, R. C. Barth, J. D. Mitchell und L. del Gaudio, Inorg. Chem. **16**, 1776 (1977).
- ¹⁴⁾ T. E. Nappier jr., D. W. Meek, R. M. Kirchner und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4194 (1973).
- ¹⁵⁾ A. P. Gaughan jr., und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **14**, 352 (1975).
- ¹⁶⁾ R. Mason, G. R. Scollary, D. L. DuBois und D. W. Meek, J. Organomet. Chem. **114**, C 30 (1976).
- ¹⁷⁾ G. G. Christoph, P. Blum, W.-C. Liu, A. Elia und D. W. Meek, Inorg. Chem. **18**, 894 (1979).
- ¹⁸⁾ P. G. Eller und R. R. Ryan, Inorg. Chem. **19**, 142 (1980).
- ¹⁹⁾ E. Arpac und L. Dahlenburg, J. Organomet. Chem. **241**, 27 (1983).
- ²⁰⁾ E. Arpac und L. Dahlenburg, J. Organomet. Chem. **251**, 361 (1983).
- ²¹⁾ L. Dahlenburg und C. Prengel, Organometallics **3**, 934 (1984).
- ²²⁾ G. Sheldrick, SHELLX 97, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, England 1976.
- ²³⁾ P. Roberts und G. Sheldrick, XANADU, Program for Crystallographic Calculations, Cambridge, England 1975.
- ²⁴⁾ E. Keller, SCHAKAL — ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmödellen, Freiburg 1981.
- ²⁵⁾ L. Dahlenburg und R. Nast, J. Organomet. Chem. **110**, 395 (1976).
- ²⁶⁾ E. Arpac und L. Dahlenburg, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 146 (1980).

[271/84]