

Metallorganische Verbindungen des Iridiums und Rhodiums, XXIII<sup>1)</sup>

## Chelatphosphan-substituierte Iridaheterocyclen des Typs (*chel*-P<sub>3</sub>)IrH[C(O)–C<sub>6</sub>H<sub>4–n</sub>Me<sub>n</sub>–CH<sub>2</sub>–(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)[C<sub>6</sub>H<sub>4–n</sub>Me<sub>n</sub>–CH<sub>3</sub>–(2)](PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> reagieren mit Chelatphosphanen *chel*-P<sub>3</sub> unter PPh<sub>3</sub>-Substitution, CO-Insertion und oxidativer Benzyl-C–H-Addition spontan zu metallaheterocyclischen Iridaindanon-Spezies der Formel *fac*-(*chel*-P<sub>3</sub>)IrH[C(O)–C<sub>6</sub>H<sub>4–n</sub>Me<sub>n</sub>–CH<sub>2</sub>–(2)] (1–4) (C<sub>6</sub>H<sub>4–n</sub>Me<sub>n</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me–(6), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>–(4,6); *chel*-P<sub>3</sub> = PhP[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, MeP[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, PhP[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, MeC(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>). Die cyclischen Iridium(III)-Verbindungen wurden spektroskopisch (IR, <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR) sowie röntgenographisch (*fac*-[PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-IrH[C(O)–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CH<sub>2</sub>–(2)], 1a) untersucht.

### Organometallic Compounds of Iridium and Rhodium, XXIII<sup>1)</sup>

#### Chelate Phosphane-Substituted Iridaheterocycles of the Form (*chel*-P<sub>3</sub>)IrH[C(O)–C<sub>6</sub>H<sub>4–n</sub>Me<sub>n</sub>–CH<sub>2</sub>–(2)]

When treated with chelate phosphanes *chel*-P<sub>3</sub>, aryl iridium(I) compounds of the type Ir(CO)[C<sub>6</sub>H<sub>4–n</sub>Me<sub>n</sub>–CH<sub>3</sub>–(2)](PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> readily undergo PPh<sub>3</sub> substitution, CO insertion, and oxidative benzyl C–H addition to give metallaheterocyclic complexes of formula *fac*-(*chel*-P<sub>3</sub>)IrH[C(O)–C<sub>6</sub>H<sub>4–n</sub>Me<sub>n</sub>–CH<sub>2</sub>–(2)] (1–4) (C<sub>6</sub>H<sub>4–n</sub>Me<sub>n</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me–(6), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>–(4,6); *chel*-P<sub>3</sub> = PhP[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, MeP[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, PhP[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, MeC(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>). The cyclic iridium(III) species have been investigated by IR, <sup>1</sup>H, and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy as well as by a single crystal X-ray diffraction analysis of *fac*-[PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-IrH[C(O)–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CH<sub>2</sub>–(2)] (1a).

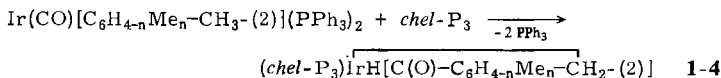
*ortho*-Alkylsubstituierte Aryliridium(I)-Komplexe Ir(CO)[C<sub>6</sub>H<sub>4–n</sub>R<sub>n</sub>–CH<sub>2</sub>R'–(2)](PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R = Me, Et; R' = H, Me) ergeben mit Phosphiten P(OR)<sub>3</sub> sowie mit Phosphoniten PhP(OR)<sub>2</sub> auf dem Wege einer bereits bei Raumtemperatur ablaufenden oxidativen Benzyl-C–H-Addition rasch und irreversibel metallaheterocyclische Tris(P-Ligand)iridium(III)-hydride<sup>2–5)</sup>. Bei diesen zunächst<sup>2)</sup> als Benzo-iridacyclobuten-Spezies L<sub>3</sub>IrH[C<sub>6</sub>H<sub>4–n</sub>R<sub>n</sub>–CHR'–(2)] formulierten Metallierungsprodukten handelt es sich nach strukturanalytischen Resultaten<sup>3,4)</sup> um Aroylderivate L<sub>3</sub>IrH[C(O)–C<sub>6</sub>H<sub>4–n</sub>R<sub>n</sub>–CHR'–(2)] (L = Phosphit, Phosphonit), die Heterofünfring-Strukturelemente des Iridaindanon-Typs enthalten. Der analoge Tris(phosphinit)-Komplex (Ph<sub>2</sub>POMe)<sub>3</sub>IrH[C(O)–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>–(4,6)–CH<sub>2</sub>–(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-Liganden<sup>5)</sup>. Mit monotertiären 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<sup>7,8)</sup>.  $\text{PPh}_3/\text{PR}_3$ -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  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{R}_n-\text{CH}_2\text{R}'-(2)](\text{PR}_3)_2$  ab<sup>2)</sup>.

Kürzlich ist es uns aber gelungen, die für die zum Iridaindanon-Komplex führende Reaktion kritischen fünffach koordinierten 18e-Intermediate in Form stabiler Chelatverbindungen  $(\text{chel-P}_3)\text{Ir}(\text{CO})(\text{X})$  zu isolieren<sup>8,9)</sup>, welche in *chel-P*<sub>3</sub> eines der Trisphosphane  $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  („bPPP“),  $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  („bPPM“),  $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  („bPEP“ oder  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  („tPME“)<sup>10)</sup> 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  $(\text{chel-P}_3)\text{IrH}[\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{R}_n-\text{CHR}'-(2)]$ , 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 tPME<sup>10)</sup> gegenüber den Toly-, 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-P</i> <sub>3</sub>	$\text{C}_6\text{H}_{4-n}\text{Me}_n$	
<b>1a</b>	bPPP	$\text{C}_6\text{H}_4$	bPPP = $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$
<b>1b</b>	bPPP	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}-(6)$	bPPM = $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$
<b>1c</b>	bPPP	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-(4,6)$	bPEP = $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$
<b>2a</b>	bPPM	$\text{C}_6\text{H}_4$	tPME = $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$
<b>2b</b>	bPPM	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-(4,6)$	
<b>3a</b>	bPEP	$\text{C}_6\text{H}_4$	
<b>3b</b>	bPEP	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-(4,6)$	
<b>4</b>	tPME	$\text{C}_6\text{H}_4$	

Die Komplexe **1a–c** entstehen in analytisch und spektroskopisch reiner Form bereits bei Raumtemperatur. Die Bildung einheitlicher Proben des Verbindungstyps **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<sup>-1</sup> 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<sup>8,9)</sup> 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<sup>6,7)</sup> 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<sup>III</sup> 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  $\text{Ir}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2$ -Ringsysteme läßt sich aus folgenden IR- und <sup>1</sup>H-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<sup>-1</sup> auf, welche den C=C–C=O-Valenzschwingungen der mit dem jeweiligen aromatischen System konjugierten C=O-Gruppierung zugeordnet werden können<sup>3)</sup>. (2) Die relative Gesamtintensität der CH<sub>3</sub>-NMR-Singulett der Ausgangsverbindungen ist in den Metallaindanon-Komplexen um das Äquivalent der einen metallierten *ortho*-Methylgruppe gemindert<sup>11)</sup>.

Als Hydridokomplexe geben **1–4** zu mittelstarken IrH-Valenzbanden zwischen 2020 und 2080 cm<sup>-1</sup> Anlaß. Die Kernresonanzsignale des Hydridoliganden erscheinen bei  $\delta \approx -9$  als Dubletts doppelter Dubletts (**1–3**) bzw. als scheinbar einfaches Doppeltriplett (**4**). Aus diesen Mustern lassen sich je eine *trans*-HlrP-Kopplung von ca. 120–130 Hz sowie zwei mit etwa 10–20 Hz erwartungsgemäß deutlich kleinere Aufspaltungen (*cis*-<sup>2</sup>*J*(HlrP)) extrahieren. Daraus folgt zwangsläufig eine faciale Koordination der Phosphoratome, welche für das MeC(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-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 gebunden<sup>12)</sup>.

Die protonenentkoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zeigen entsprechend der facialen Bindungsweise der P<sub>3</sub>-Phosphane ABX-Habitus (*cis*-<sup>2</sup>*J*(PlrP) < 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 C<sub>2</sub>-verknüpften bpep-Liganden zurückgehenden Verbindungen **3a** und **b** um das <sup>31</sup>P-Zentrum eines der beiden endständigen PPh<sub>2</sub>-Substituenten handeln. Beide Komplexe zeigen nämlich im AB-Teil keine und zum X-Kern lediglich eine aufgelöste PP-Kopplung, was durch Löschung der vom Zentralmetall vermittelten Kopplungskonstanten <sup>2</sup>*J*(PlrP) durch zufällig gleich große Kettenbeiträge <sup>3</sup>*J*(PCCP) entgegengesetzten Vorzeichens zu deuten ist<sup>13)</sup>. Weitergehende Folgerungen, welche klären könnten, ob sich das verbrückende P-Atom der offenkettigen ethylen- 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–CH<sub>2</sub>-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**<sup>a)</sup>

Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>44</sub> IrOP <sub>3</sub> (873.96)	Raumgruppe	triklin $P\bar{1}$
<i>a</i> (pm)	1229.9(11)	<i>V</i> (pm <sup>3</sup> )	3696 · 10 <sup>6</sup>
<i>b</i> (pm)	1497.4(13)	<i>Z</i>	4
<i>c</i> (pm)	2111.4(8)	<i>d</i> <sub>ber.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.57
$\alpha$ (°)	88.63(5)	$\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ (pm)	71.069
$\beta$ (°)	82.29(6)	$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (cm <sup>-1</sup> )	39.86
$\gamma$ (°)	73.58(7)	<i>F</i> (000)	1752
Vermessener Bereich	2° ≤ 2 $\Theta$ ≤ 40°		
Anzahl der Reflexe:			
— gesammelt	7467 (teilweise symmetrieabhängig)		
— davon signifikant	5141 mit $I > 2\sigma(I)$		
— davon symmetrieunabh.	4754		
— davon benutzt	4753 (LP-korrigiert, keine Absorptionskorrektur), Reflex 100 wegen $ F_o  \ll  F_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> <sub>w</sub>	0.072		
Gewichtssatzung	$w = 1.696/[\sigma^2(F_o) + 0.00147 \cdot F_o^2]$		

<sup>a)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 51037, 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 C<sub>3</sub>-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°<sup>14–21)</sup> und sollten damit zu merklicher Ringspannung in den Chelatstrukturen führen. Diese manifestiert sich in den sehr unterschiedlichen Abständen *d*(Ir–PPh<sub>2</sub>) ca. 234 pm und *d*(Ir–PPh) ca. 228 pm: für eine ungespannte Struktur hätte man aufgrund des vergleichbaren *trans*-Einflusses von  $\sigma$ -H und  $\sigma$ -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<sup>3,4)</sup>. — Ähnlich wie in den letztgenannten

Tab. 2. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktoren  $U_{30} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$  ( $\times 10^4$  für Ir,  $\times 10^3$  für P) bzw.  $U_{\text{iso}}$  ( $\times 10^3$ ) für **1a** mit Standardabweichungen

Atom	$x/10^4$	$y/10^4$	$z/10^4$	U	Atom	$x/10^4$	$y/10^4$	$z/10^4$	U
Ir-1	1357(1)	2292(1)	3735(1)	377(6)	Ir-2	1419(1)	2112(1)	8734(1)	431(8)
P-1	2189(4)	3517(3)	3598(2)	42(5)	P-2	2036(4)	481(3)	8633(2)	43(5)
P-12	1495(4)	3174(3)	3913(2)	45(5)	P-22	493(5)	2230(3)	8923(3)	58(6)
P-13	1221(4)	1790(3)	2711(2)	46(5)	P-23	318(5)	2703(4)	7704(2)	53(6)
C-10	876(17)	1151(12)	4049(6)	52(5)	C-20	1139(19)	3460(14)	9019(10)	64(6)
O-1	78(12)	1015(8)	4085(6)	62(4)	O-2	192(14)	4047(10)	9121(7)	78(4)
C-11	1795(16)	362(11)	4245(9)	46(5)	C-21	2171(16)	3715(12)	9147(9)	51(5)
C-12	1653(18)	-472(13)	4519(10)	62(6)	C-22	2034(20)	4614(15)	9406(11)	73(7)
C-13	2550(18)	-1129(13)	4739(10)	61(6)	C-23	3014(24)	4801(17)	9515(12)	93(8)
C-14	3812(18)	-952(14)	4711(10)	64(6)	C-24	4099(27)	4140(20)	9359(14)	113(10)
C-15	3812(18)	-952(14)	4711(10)	64(6)	C-25	4200(20)	3248(15)	9117(11)	73(7)
C-16	2875(16)	528(12)	4160(9)	46(5)	C-26	3181(18)	3049(13)	9006(10)	58(6)
C-17	3019(15)	1356(11)	3796(9)	46(5)	C-27	3222(15)	2114(12)	8755(8)	36(4)
C-18	1235(17)	4706(12)	3672(9)	51(5)	C-28	353(17)	1661(12)	8749(9)	54(5)
C-19	23(17)	4836(12)	4081(9)	56(5)	C-29	-235(19)	353(14)	9112(10)	68(6)
C-20	-768(16)	4419(11)	3732(9)	46(5)	C-30	-885(17)	1176(13)	8773(9)	56(5)
C-31	-159(17)	2883(12)	3487(10)	51(5)	C-32	-1156(20)	3182(15)	8496(11)	74(6)
C-32	-1163(17)	2663(12)	2747(9)	53(5)	C-33	-1062(19)	3162(14)	7770(10)	65(6)
C-33	-250(17)	3222(11)	4202(9)	44(5)	C-34	-67(17)	3595(13)	7629(10)	57(5)
C-34	3125(16)	3522(11)	4202(9)	44(5)	C-35	3002(16)	-67(11)	9200(8)	44(5)
C-35	4315(18)	3347(13)	4006(10)	56(6)	C-36	4080(18)	-66(13)	9017(10)	61(6)
C-36	4983(17)	3327(15)	4524(12)	83(7)	C-37	4358(20)	-1080(14)	9491(11)	74(7)
C-37	4515(20)	3457(14)	5166(11)	71(6)	C-38	3283(19)	-895(14)	10131(11)	67(6)
C-38	3345(18)	3584(13)	5330(10)	56(5)	C-39	3283(19)	-895(14)	10131(11)	67(6)
C-39	2832(16)	3650(12)	5580(9)	48(5)	C-40	2597(17)	-53(12)	9855(9)	37(5)
C-40	2832(16)	3650(12)	5580(9)	48(5)	C-41	2671(16)	-53(12)	9855(9)	37(5)
C-41	2832(16)	3650(12)	5580(9)	48(5)	C-42	2485(16)	393(15)	7508(9)	51(7)
C-42	1489(20)	2935(15)	1953(11)	78(7)	C-43	1485(16)	393(15)	7508(9)	51(7)
C-43	1489(20)	2935(15)	1953(11)	78(7)	C-44	4312(21)	-899(16)	6712(12)	83(7)
C-44	1489(20)	2935(15)	1953(11)	78(7)	C-45	4312(21)	-899(16)	6712(12)	83(7)
C-45	1489(20)	2935(15)	1953(11)	78(7)	C-46	3411(21)	-1316(15)	7097(11)	57(6)
C-46	3411(21)	-1316(15)	7097(11)	57(6)	C-47	3411(21)	-1316(15)	7097(11)	57(6)
C-47	3411(21)	-1316(15)	7097(11)	57(6)	C-48	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-48	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-49	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-49	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-50	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-50	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-51	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-51	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-52	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-52	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-53	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-53	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-54	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-54	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-55	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-55	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-56	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-56	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-57	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-57	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-58	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-58	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-59	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-59	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-60	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-60	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-61	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-61	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-62	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-62	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-63	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-63	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-64	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-64	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-65	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-65	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-66	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-66	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-67	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-67	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-68	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-68	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-69	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-69	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-70	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-70	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-71	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-71	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-72	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-72	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-73	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-73	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-74	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-74	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-75	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-75	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-76	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-76	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-77	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-77	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-78	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-78	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-79	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-79	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-80	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-80	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-81	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-81	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-82	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-82	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-83	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-83	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-84	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-84	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-85	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-85	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-86	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-86	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-87	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-87	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-88	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-88	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-89	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-89	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-90	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-90	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-91	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-91	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-92	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-92	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-93	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-93	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-94	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-94	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-95	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-95	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-96	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-96	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-97	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-97	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-98	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-98	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-99	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-99	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-100	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-100	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-101	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-101	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-102	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-102	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-103	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-103	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-104	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-104	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-105	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-105	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-106	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-106	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-107	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-107	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-108	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-108	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-109	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-109	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-110	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-110	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-111	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-111	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-112	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-112	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-113	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-113	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-114	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-114	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-115	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-115	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-116	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-116	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-117	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-117	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-118	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-118	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-119	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-119	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-120	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-120	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-121	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-121	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-122	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-122	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-123	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)
C-123	2814(18)	-980(13)	7705(10)	77(6)	C-124	2814(18)	-980(13)	7705	

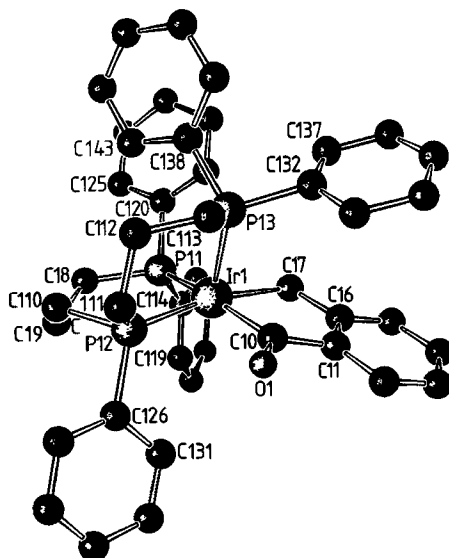


Abb. 1. Ansicht eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1a** (Position des nicht lokalisierten Hydridoliganden: *trans* zu P 13); nicht abgebildetes Molekül 2: gleiche Architektur, entsprechende Atombezeichnung (Ir 2, P 21 ... C 234)

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  $13.7^\circ$  (Molekül 1 aus Abb. 1) bzw.  $5.7^\circ$  (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 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard). — Einkristallstruktur: Syntex P 2; 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  $2\Theta$  ( $\text{Mo-K}\alpha_1$ )  $-1.0^\circ$  bis  $2\Theta$  ( $\text{Mo-K}\alpha_2$ )  $+1.0^\circ$ ; Überprüfung von Kristall- und Instrumentstabilität durch Kontrolle zweier Testreflexe nach jeweils 98 Meßwerten. — Rechenprogramme: SHELX<sup>22)</sup>, XANADU<sup>23)</sup> und SCHAKAL<sup>24)</sup>.

[*Bis*[3-(diphenylphosphino)propyl]phenylphosphan][carbonyl(1,2-phenylen)methylen]-hydrido-iridium(III) (**1a**): Die Lösung von 560 mg (0.67 mmol)  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-(2)}](\text{PPh}_3)_2$ <sup>25)</sup> in 20 ml Toluol wurde mit 1 ml einer 1.13 M Stammlösung des bppp-Liganden<sup>26)</sup> 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%) blaß-gelbes **1a**, wurde abgesaugt, mit  $2 \times 10$  ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. — IR (KBr): 2076 (IrH), 1598, 1564  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.61$  (ddd,  $J_{\text{P,H}} = 121.5, 21.9, 11.8$  Hz; 1H, IrH). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol): ABX-Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -30.8$ ,  $\delta_{\text{B}} = -30.3$ ,  $\delta_{\text{X}} = -13.5$  ( $J_{\text{A,B}} = 9$ ,  $J_{\text{A,X}} = 19$ ,  $J_{\text{B,X}} = 20$  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]phenylphosphan]/[carbonyl(6-methyl-1,2-phenylen)methylen]hydrido-iridium(III) (**1b**): Ansatz: 590 mg (0.69 mmol)  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2(2,6)](\text{PPh}_3)_2^{(2)}$  in 20 ml Toluol und 1 ml 1.13 M bppp in Toluol. Ausb. 0.24 g (39%). — IR (Nujol): 2080 (IrH), 1587, 1562  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\sigma = -9.74$  (ddd,  $J_{\text{P,H}} = 124.4, 20.1, 14.0$  Hz; 1H, IrH), 2.56 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol): ABX-Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -34.1$ ,  $\delta_{\text{B}} = -28.4$ ,  $\delta_{\text{X}} = -20.6$  ( $J_{\text{A,B}} = 8$ ,  $J_{\text{A,X}} = 17$ ,  $J_{\text{B,X}} = 16$  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]phenylphosphan]/[carbonyl(4,6-dimethyl-1,2-phenylen)methylen]hydrido-iridium(III) (**1c**): Ansatz: 620 mg (0.72 mmol)  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3(2,4,6)](\text{PPh}_3)_2^{(2)}$  in 20 ml Toluol und 1.13 mmol bppp in 1 ml Toluol. Ausb. 0.22 g (34%). — IR (Nujol): 2078 (IrH), 1585, 1558  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.54$  (ddd,  $J_{\text{P,H}} = 124.6, 20.0, 14.4$  Hz; 1H, IrH), 2.27, 2.72 (je s; je 3H,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol): ABX-Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -34.0$ ,  $\delta_{\text{B}} = -27.5$ ,  $\delta_{\text{X}} = -20.6$  ( $J_{\text{A,B}} = 7$ ,  $J_{\text{A,X}} = 16$ ,  $J_{\text{B,X}} = 16$  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]methylphosphan]/[carbonyl(1,2-phenylen)methylen]hydrido-iridium(III) (**2a**): Ansatz: 470 mg (0.56 mmol)  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}(2)](\text{PPh}_3)_2$  in 20 ml Toluol und 1 ml einer 0.66 M Lösung von bppm<sup>(26)</sup> in Toluol. Ausb. 0.19 g (42%). — IR (Nujol): 2054 (IrH), 1597, 1563  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.90$  (ddd,  $J_{\text{P,H}} = 120.6, 20.7, 15.5$  Hz; 1H, IrH), 2.00 (d,  $J_{\text{P,H}} = 9.1$  Hz; 3H,  $\text{PCH}_3$ ). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol): ABX-Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -47.4$ ,  $\delta_{\text{B}} = -25.7$ ,  $\delta_{\text{X}} = -13.7$  ( $J_{\text{A,B}} = 10$ ,  $J_{\text{A,X}} = 22$ ,  $J_{\text{B,X}} = 19$  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]methylphosphan]/[carbonyl(4,6-dimethyl-1,2-phenylen)methylen]hydrido-iridium(III) (**2b**): Ansatz: 450 mg (0.52 mmol)  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3(2,4,6)](\text{PPh}_3)_2$  in 20 ml Toluol und 0.66 mmol bppm in 1 ml Toluol. Ausb. 0.28 g (64%). — IR (Nujol): 2041 (IrH), 1578, 1559  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.93$  (ddd,  $J_{\text{P,H}} = 126.0, 20.2, 15.5$  Hz; 1H, IrH), 1.85 (d,  $J_{\text{P,H}} = 8.8$  Hz; 3H,  $\text{PCH}_3$ ), 2.07, 3.15 (je s; je 3H,  $\text{ArCH}_3$ ). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol): ABX-Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -48.9$ ,  $\delta_{\text{B}} = -25.7$ ,  $\delta_{\text{X}} = -13.4$  ( $J_{\text{A,B}} = 8$ ,  $J_{\text{A,X}} = 23$ ,  $J_{\text{B,X}} = 20$  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]phenylphosphan]/[carbonyl(1,2-phenylen)methylen]hydrido-iridium(III) (**3a**): Ansatz: 500 mg (0.59 mmol)  $\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}(2)](\text{PPh}_3)_2$  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  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -8.99$  (ddd,  $J_{\text{P,H}} = 126.0, 18.2, 14.3$  Hz; 1H, IrH). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol): ABX-Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = 20.5$ ,  $\delta_{\text{B}} = 25.7$ ,  $\delta_{\text{X}} = 59.2$  ( $J_{\text{A,B}} \approx J_{\text{B,X}} \approx 0$  Hz,  $J_{\text{A,X}} = 14$  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-phenyl)-methylen]hydridoiridium(III) (3b): Ansatz: 510 mg (0.59 mmol) Ir(CO)[C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>-(2,4,6)]-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 20 ml Toluol und 400 mg (0.75 mmol) festes Trisphosphan. Ausb. 0.33 g (64%). — IR (Nujol): 2019 (IrH), 1578, 1553 cm<sup>-1</sup> (C=C—C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -8.83 (ddd, J<sub>P,H</sub> = 129.0, 17.6, 14.2 Hz; 1H, IrH), 2.16, 3.25 (je s; je 3H, ArCH<sub>3</sub>). — <sup>31</sup>P-NMR (Toluol): ABX-Spektrum, δ<sub>A</sub> = 18.7, δ<sub>B</sub> = 22.0, δ<sub>X</sub> = 57.1 (J<sub>A,B</sub> ≈ J<sub>B,X</sub> ≈ 0 Hz, J<sub>A,X</sub> = 17 Hz).

C<sub>44</sub>H<sub>44</sub>IrOP<sub>3</sub> (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-phenyl)methylen]hydrido[1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]iridium(III) (4): Ansatz: 560 mg (0.67 mmol) Ir(CO)[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-(2)](PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 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<sup>-1</sup> (C=C—C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF): δ = -9.05 (dt, J<sub>P,H</sub> = 129.1, 13.3 Hz; 1H, IrH). — <sup>31</sup>P-NMR (THF): ABX-Spektrum, δ<sub>A</sub> = -34.3, δ<sub>B</sub> = -33.3, δ<sub>X</sub> = -13.7 (J<sub>A,B</sub> ≈ J<sub>A,X</sub> ≈ J<sub>B,X</sub> = 20 Hz).

C<sub>49</sub>H<sub>46</sub>IrOP<sub>3</sub> (936.0) Ber. C 62.88 H 4.95 P 9.93 Gef. C 62.94 H 5.01 P 9.5

- <sup>1)</sup> Früherer Serientitel: Alkyl- und Arylkomplexe des Iridiums und Rhodiums; gleichzeitig Teil X der Reihe: Oligophosphan-Liganden; vorausgehende Mitteil. beider Serien: Lit.<sup>9f</sup>.
- <sup>2)</sup> L. Dahlenburg, V. Sinnwell und D. Thoennes, Chem. Ber. **111**, 3367 (1978).
- <sup>3)</sup> K. von Deuten und L. Dahlenburg, Transition Met. Chem. **5**, 222 (1980).
- <sup>4)</sup> L. Dahlenburg und F. Mirzaei, J. Organomet. Chem. **251**, 103 (1983).
- <sup>5)</sup> L. Dahlenburg, J. Organomet. Chem. **251**, 215 (1983).
- <sup>6)</sup> L. Dahlenburg und F. Mirzaei, J. Organomet. Chem. **251**, 113 (1983).
- <sup>7)</sup> L. Dahlenburg und F. Mirzaei, J. Organomet. Chem. **251**, 123 (1983).
- <sup>8)</sup> E. Arpac und L. Dahlenburg, J. Organomet. Chem. **277**, 127 (1984).
- <sup>9)</sup> L. Dahlenburg und F. Mirzaei, Inorg. Chim. Acta **97**, L1 (1985).
- <sup>10)</sup> „bPPP“ = Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]phenylphosphan; „bPPM“ = Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]methylphosphan; „bPEP“ = Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]phenylphosphan; „tpme“ = 1,1,1-Tris[(diphenylphosphino)methyl]ethan.
- <sup>11)</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der Methylenprotonen des metallaheterocyclischen Fünfrings ließen sich wegen Überlagerung durch die Signale der Methylen-Ketten der Trisphosphan-Liganden nicht zuordnen.
- <sup>12)</sup> R. Mason und D. W. Meek, Angew. Chem. **90**, 195 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 183 (1978).
- <sup>13)</sup> S. O. Grim, R. C. Barth, J. D. Mitchell und L. del Gaudio, Inorg. Chem. **16**, 1776 (1977).
- <sup>14)</sup> T. E. Nappier jr., D. W. Meek, R. M. Kirchner und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4194 (1973).
- <sup>15)</sup> A. P. Gaughan jr., und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **14**, 352 (1975).
- <sup>16)</sup> R. Mason, G. R. Scollary, D. L. DuBois und D. W. Meek, J. Organomet. Chem. **114**, C30 (1976).
- <sup>17)</sup> G. G. Christoph, P. Blum, W.-C. Liu, A. Elia und D. W. Meek, Inorg. Chem. **18**, 894 (1979).
- <sup>18)</sup> P. G. Eller und R. R. Ryan, Inorg. Chem. **19**, 142 (1980).
- <sup>19)</sup> E. Arpac und L. Dahlenburg, J. Organomet. Chem. **241**, 27 (1983).
- <sup>20)</sup> E. Arpac und L. Dahlenburg, J. Organomet. Chem. **251**, 361 (1983).
- <sup>21)</sup> L. Dahlenburg und C. Prengel, Organometallics **3**, 934 (1984).
- <sup>22)</sup> G. Sheldrick, SHELX 97, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, England 1976.
- <sup>23)</sup> P. Roberts und G. Sheldrick, XANADU, Program for Crystallographic Calculations, Cambridge, England 1975.
- <sup>24)</sup> E. Keller, SCHAKAL — ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Freiburg 1981.
- <sup>25)</sup> L. Dahlenburg und R. Nast, J. Organomet. Chem. **110**, 395 (1976).
- <sup>26)</sup> E. Arpac und L. Dahlenburg, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 146 (1980).

[271/84]