

## $\pi$ -Olefin-Iridium-Komplexe

### XXI\*. Synthese und Kristallstrukturen heterobinuclearer Komplexe mit wannenförmiger, synfacial gebundener $\eta^3 : \eta^3$ -Benzolbrücke

Jörn Müller, Petra Escarpa Gaede und Ke Qiao

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (Deutschland)  
(Eingegangen den 20. Dezember 1993)

#### Abstract

CpIr( $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (2) has been obtained in high yield by a four-step synthesis. Thermal reaction of 2 with CpCo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and photochemical reaction of 2 with CpRh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> or Cp\*Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> give the compounds  $\mu$ -( $\eta^3 : \eta^3$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)CoIrCp<sub>2</sub> (3),  $\mu$ -( $\eta^3 : \eta^3$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RhIrCp<sub>2</sub> (4), and  $\mu$ -( $\eta^3 : \eta^3$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(RhCp\*)(IrCp) (5), respectively. The X-ray crystallography data of 3 and 4 reveal a boat-shaped conformation of the synfacially bridging benzene ligand with a rather long Co–Ir bond distance in 3 and a relatively short Rh–Ir bond length in 4 which are caused by almost constant folding angles of the benzene unit. The dynamic behaviour of the benzene bridge was investigated by NMR spectrometry.

#### Zusammenfassung

CpIr( $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (2) wurde in hoher Ausbeute durch vierstufige Synthese erhalten. Die thermische Reaktion von 2 mit CpCo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und die photochemische Umsetzung von 2 mit CpRh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oder Cp\*Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> liefern die Verbindungen  $\mu$ -( $\eta^3 : \eta^3$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)CoIrCp<sub>2</sub> (3),  $\mu$ -( $\eta^3 : \eta^3$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RhIrCp<sub>2</sub> (4) bzw.  $\mu$ -( $\eta^3 : \eta^3$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(RhCp\*)(IrCp) (5). Die Röntgen-Kristallstrukturdaten von 3 und 4 belegen eine wannenförmige Konformation des synfacial verbrückenden Benzolliganden mit einem recht langen Co–Ir-Bindungsabstand in 3 und einer relativ kurzen Rh–Ir-Bindungslänge in 4, was auf nahezu konstante Faltungswinkel der Benzoleinheit zurückzuführen ist. Das dynamische Verhalten der Benzolbrücke wurde NMR-spektrometrisch untersucht.

*Key words:* Cobalt; Iridium; Rhodium; X-ray crystallography

#### 1. Einleitung

Komplexe mit verbrückenden  $\pi$ -gebundenen Arenliganden sind in den letzten Jahren in den Blickpunkt des Interesses gerückt, nachdem eine ständig steigende Zahl von Beispielen bekannt wurde [2]. In einer vorangegangenen Arbeit haben wir mit  $\mu$ -( $\eta^3 : \eta^3$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(RhCp)<sub>2</sub> (1) (Cp =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) die erste Verbindung mit einer wannenförmigen, synfacial gebundenen Benzolbrücke vorgestellt und damit die strukturelle Vielfalt

verbrückter Arenkomplexe um einen weiteren Bindungstyp bereichert [3].

Der Komplex 1 entstand neben  $\mu$ -( $\eta^2 : \eta^2 : \eta^2$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(RhCp)<sub>3</sub> in geringen Ausbeuten bei der UV-Bestrahlung von CpRh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in Hexan in Gegenwart von Benzol. Der entscheidende Schritt der Reaktion ist der Angriff des durch Spaltung von photolabilem [4] CpRh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> erzeugten CpRh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)- bzw. CpRh-Fragments am Benzol unter Verlust der Aromatizität und Bildung von CpRh( $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), dessen Nachweis lediglich massenspektrometrisch gelang. Dieses Zwischenprodukt tritt in sehr geringer stationärer Konzentration auf und reagiert durch Aufnahme eines weite-

\* XX. Mitteilung, siehe Lit. 1.

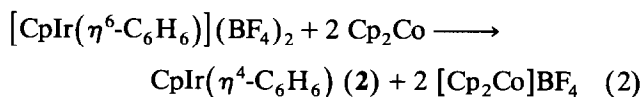
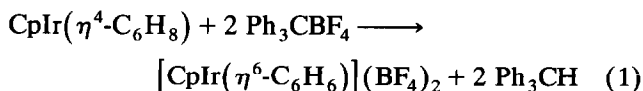
Correspondence to: Prof. Dr. J. Müller.

ren CpRh-Fragments rasch zu **1** ab. Dieser zweite Teilschritt konnte durch photochemische Reaktion von auf anderem Wege synthetisiertem CpRh( $\eta^4$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>) mit CpRh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> verifiziert werden, wobei in wesentlich besserer Ausbeute der zu **1** analoge Hexamethylbenzol-Komplex entstand [5]. Damit schien ein allgemein gangbarer Weg zur gezielten Synthese von Verbindungen des Typs **1** eröffnet, der es erlauben sollte, auch heterobimetallische Komplexe mit Arenbrücken aufzubauen, die bislang noch zu den Raritäten der Organometallchemie zählen. Die vorliegende Arbeit beschreibt einige erfolgreiche Versuche in dieser Richtung.

## 2. Präparative Ergebnisse

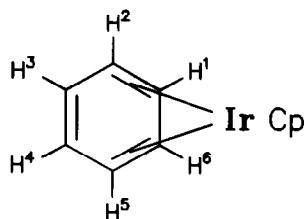
In der Triade Co–Rh–Ir existieren mit den CpM(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Verbindungen geeignete Quellen für CpM-Bausteine, so daß die Verwirklichung des einleitend genannten Synthesepinzips an der Verfügbarkeit von CpM( $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)-Spezies hängt, die bislang nur für Rh und Ir und lediglich in Form der an einem Ring permethylierten Derivate beschrieben worden sind. Da im Falle der unsubstituierten Stammverbindungen mit einer Stabilitätszunahme von Co zu Ir zu rechnen ist, entschieden wir uns im Rahmen dieser Arbeit dafür, CpIr( $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (**2**) zu synthetisieren und als Edukt einzusetzen.

Die Darstellung von **2** gelang in Anlehnung an das von Bowyer *et al.* für CpRh( $\eta^4$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>) [6] beschriebene Verfahren in einer vierstufigen Synthese ausgehend von Na<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, das zunächst zu ( $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>IrCl [7] (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> = Cyclohexa-1,3-dien) umgesetzt wurde; dabei konnte die Ausbeute von 70% (Literaturangabe) auf 98% optimiert werden. Durch nachfolgende Reaktion mit TICp erhaltenes CpIr( $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>) [8] wurde sodann in zwei praktisch quantitativ verlaufenden Teilschritten gemäß Gln. (1) und (2) in orangegelbes, stabiles **2** überführt.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [CpIr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zeigt in CDCl<sub>3</sub> lediglich zwei Singulets bei 3.38 (6H) und 3.66 ppm (5H). Dagegen wird der  $\eta^4$ -gebundene Charakter des Benzolliganden in **2** durch das typische Signalmuster eines AA'MM'XX'-Systems belegt mit Resonanzen bei 3.90 (m, H<sup>2,5</sup>), 5.49 (t, H<sup>1,6</sup>) und 6.25 ppm (dd, H<sup>3,4</sup>) mit <sup>3</sup>J(H<sup>1,2</sup>) = 3.5 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>2,3</sup>) = 3.2 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>1,5</sup>) = -3.2 Hz und <sup>4</sup>J(H<sup>2,4</sup>) = -1.8 Hz; die Cp-

Protonen erscheinen bei 4.89 ppm als Singulett. Im Massenspektrum von **2** bildet das Molekül-Ion (*m/z* 336) den Basispeak; neben stark ausgeprägtem Verlust von einem bzw. zwei H<sub>2</sub>-Molekülen wird C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Eliminierung (*m/z* 258, 32%) beobachtet, während die Abspaltung eines Cp-Radikals vernachlässigbar ist.



**2**

Die Umsetzung von **2** in Toluol mit dem Jonas-Reagenz CpCo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [9] verläuft bereits bei 0°C vollständig zu dem gemischt kernigen CoIr-Komplex **3**. Auch bei Anwesenheit von überschüssigem CpCo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ergaben sich keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung eines dreikernigen Komplexes der Art  $\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ : $\eta^2$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(CoCp)<sub>2</sub>(IrCp). Die in kristalliner Form schwarze Verbindung **3** ist thermisch und gegenüber Luft stabil. Die dunkelgrünen Lösungen zersetzen sich dagegen selbst bei tiefen Temperaturen relativ rasch, wobei ein braunes, unlösliches Produkt ausfällt und **2** zurückgebildet wird. Diese Zersetzungserscheinungen verhindern auch die quantitative Isolierung von **3** (Ausbeute 74%).

Die Reaktion von **2** mit CpRh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [10] (1:1) wurde in Hexan unter UV-Bestrahlung (Hg-Hochdrucklampe mit Quarzmantel) in einer Fallfilm-Apparatur durchgeführt und durch massenspektrometrische Analyse verfolgt. Bereits nach 0.5 h waren merkliche Mengen der heterobimetallischen Verbindung **4** entstanden. Nach 2.5 h erfolgte kein weiterer Umsatz mehr, obwohl beide Edukte im Reaktionsgemisch noch vorhanden waren. Dennoch betrug die Ausbeute an **4** auch hier 77% (bezogen auf verbrauchtes **2**) und lag damit wesentlich höher als bei der einstufigen Synthese von **1** aus CpRh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Benzol. Neben **4** konnte auch der dreikernige Komplex  $\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ : $\eta^2$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(IrCp)(RhCp)<sub>2</sub> nachgewiesen, aufgrund der sehr geringen Mengen jedoch nicht isoliert werden. Auch durch Erhöhung der Konzentration von CpRh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ließ sich keine Steigerung des Anteils der Dreikernspezies erzielen. Die rote Verbindung **4** ist im Gegensatz zu **3** auch in Lösung stabil.

Analog zur Synthese von **4** wurde die Umsetzung von **2** mit Cp<sup>\*</sup>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [11] (Cp<sup>\*</sup> =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) durchgeführt, bei der neben Spuren von  $\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ : $\eta^2$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(IrCp)(RhCp<sup>\*</sup>)<sub>2</sub> der Komplex **5** entstand. Auch

TABELLE 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der  $\mu$ -( $\eta^3$ : $\eta^3$ - $\text{C}_6\text{H}_6$ )-Komplexe <sup>a</sup>

	<i>T</i> (°C)	Cp(M <sup>1</sup> )	Cp(M <sup>2</sup> )	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	<i>T</i> <sub>c</sub> (°C)
<b>1</b>	-80	5.17	5.17	3.30	4.00	4.00	3.30	-10
<b>3</b>	-50	4.70	5.10	2.86	4.12	4.12	2.86	-5
<b>4</b>	-50	5.24	5.07	3.02	4.15	4.15	3.16	10
<b>5</b>	-65	1.82 (Cp*)	5.24	2.09	3.61	4.40	3.02	0

<sup>a</sup> 80 MHz; D<sub>8</sub>-Toluol;  $\delta$  in ppm.

hier läßt sich durch längere Bestrahlungsdauer keine Ausbeutesteigerung erzielen; die Ausbeute an isoliertem Produkt ist zudem merklich geringer als im Falle von **4**, da bei der Abtrennung von den Edukten durch Filtration über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deutliche Verluste auftreten. Die im Vergleich zu **4** höhere Zeretzlichkeit von **5** beruht wahrscheinlich auf der sterischen Hinderung durch die Methylsubstituenten, die entweder eine stärkere Abwinkelung des Cp\*-Liganden oder eine ungünstigere Faltung des  $\mu$ -( $\eta^3$ : $\eta^3$ - $\text{C}_6\text{H}_6$ )-Ringes zur

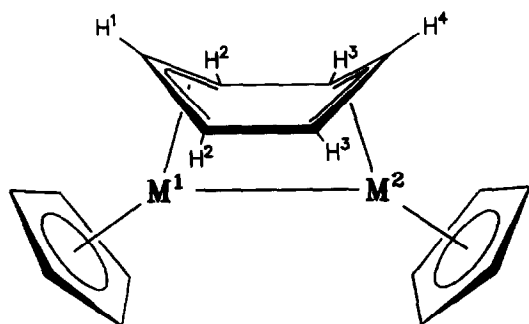
Folge hat. Dieser Komplex konnte nicht kristallisiert werden.

Versuche, einen zu **1** analogen Komplex mit zwei Ir-Atomen durch Bestrahlung von **2** mit  $\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  zu synthetisieren, scheiterten, da letzteres unter diesen Bedingungen bevorzugt mit sich selbst zu einer Vielzahl von Verbindungen abreagiert.

In den Massenspektren von **3** und **4** äußert sich jeweils das gleiche, bereits für **1** [3] beschriebene Fragmentierungsverhalten. Es ist stets die für die synfaciale

TABELLE 2. Zellparameter und Meßbedingungen für **3** und **4**

	<b>3</b>	<b>4</b>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	459.46	503.43
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter <i>a</i> [Å]	7.452(3)	7.586(1)
<i>b</i> [Å]	9.055(6)	9.230(2)
<i>c</i> [Å]	11.359(8)	11.180(3)
$\alpha$ [°]	67.23(5)	67.41(2)
$\beta$ [°]	70.58(4)	70.10(2)
$\gamma$ [°]	69.24(5)	68.96(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	643.7(9)	655.7(3)
Dichte (berechnet) [g cm <sup>-3</sup> ]	2.370	2.550
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2	2
<i>F</i> (000)	432	468
Diffraktometer: Syntex <i>P2</i> <sub>1</sub>		
Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochr.) $\lambda$ [Å]	0.71069	0.71069
Abtastmodus	$\omega$ -Scan	$\omega$ -Scan
$2\theta$ -Bereich [°]	$3 \leq 2\theta \leq 55$	$3 \leq 2\theta \leq 55$
Temperatur [K]	298(5)	298(5)
Auswertungsprogramme	SHELXS86 SHELX76	SHELXS86 SHELX76
Absorptionskorrektur (DIFABS.), min., max. Absorptionskorrektur	0.713, 1.601	0.741, 1.755
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	115.6	113.2
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	3199	3183
davon symmetrieunabhängig	2828	2884
für die Verfeinerung verwendet:	2215 $F_o > 6\sigma(F_o)$	2441 $F_o > 4\sigma(F_o)$
Parameterzahl	200	200
max. Shift/Error im letzten Verfeinerungszyclus	0.007	0.006
max. Restelextronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.76	1.22
<i>R</i>	0.0337	0.0363
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.0299	0.0333



- 1:  $M^1 = M^2 = \text{Rh}$   
 3:  $M^1 = \text{Co}, M^2 = \text{Ir}$   
 4:  $M^1 = \text{Rh}, M^2 = \text{Ir}$   
 5:  $M^1 = \text{Rh}$  (mit  $\text{Cp}^+$ ),  $M^2 = \text{Ir}$

Anordnung der Benzolbrücke und das Vorliegen der M–M-Bindung typische primäre Abspaltung des Arens zu beobachten und nicht etwa Verlust einer CpM-Einheit, wie er als erster Zerfallsschritt bei antifacialer Geometrie zu erwarten wäre. Das entstandene Fragment-Ion  $[\text{Cp}_2\text{M}^1\text{M}^2]^+$  spaltet anschließend ein Metallatom ab unter Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{M}^1]^+$  bzw.  $[\text{Cp}_2\text{M}^2]^+$ , deren sehr unterschiedliche Intensitäten die relativen Stabilitäten der Metallocenium-Ionen widerspiegeln. So bildet bei 3 und 4 das  $[\text{Cp}_2\text{Ir}]^+$ -Ion den Basispeak, während die Fragmente  $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$  (3) bzw.  $[\text{Cp}_2\text{Rh}]^+$  (4) nur mit Häufigkeiten um 3% erscheinen. Im Falle von 5 wird primär anstelle von Benzol durch  $\text{H}_2$ -Transfer aus dem  $\text{Cp}^+$ -Liganden entstandenes Cy-

TABELLE 3. Atomparameter von 3

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Ir1 <sup>a</sup>	0.02082(5)	0.39680(5)	0.26578(3)	2.15
Co2 <sup>a</sup>	0.02082(5)	0.39680(5)	0.26578(3)	5.07
Co1 <sup>a</sup>	0.20895(6)	0.11074(6)	0.22931(4)	1.87
Ir2 <sup>a</sup>	0.20895(6)	0.11074(6)	0.22931(4)	3.07
C1	0.0287(8)	0.0738(8)	0.1363(6)	4.22
C2	0.2193(9)	-0.0213(8)	0.1022(7)	4.95
C3	0.2727(9)	-0.1337(8)	0.2161(7)	5.31
C4	0.1131(9)	-0.1150(8)	0.3259(6)	4.94
C5	-0.0383(8)	0.0149(8)	0.2761(6)	4.17
C6	-0.2527(8)	0.5231(8)	0.3725(6)	4.78
C7	-0.2900(8)	0.3973(8)	0.3497(6)	4.22
C8	-0.2523(7)	0.4349(8)	0.2104(6)	3.98
C9	-0.1936(8)	0.5807(8)	0.1504(6)	3.91
C10	-0.1942(8)	0.6389(8)	0.2483(7)	5.48
C11	0.3393(8)	0.1248(8)	0.3615(6)	4.16
C12	0.4689(8)	0.1216(8)	0.2366(6)	4.11
C13	0.4102(8)	0.2593(8)	0.1305(6)	3.81
C14	0.3064(8)	0.4191(8)	0.1522(6)	3.67
C15	0.2640(8)	0.4335(8)	0.2805(6)	4.15
C16	0.2340(8)	0.2814(8)	0.3832(5)	4.02

<sup>a</sup> Die Schwermetalle sind fehlgeordnet; die Besetzungsparameter für Ir1 und Co1 betragen 0.61947, bzw. 0.38053 für Co2 und Ir2.

TABELLE 4. Atomparameter 4

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Ir1 <sup>a</sup>	0.01746(5)	0.40242(4)	0.26667(4)	1.58
Rh2 <sup>a</sup>	0.01746(5)	0.40242(4)	0.26667(4)	3.93
Rh1 <sup>a</sup>	0.22076(6)	0.11058(5)	0.22990(4)	2.51
Ir2 <sup>a</sup>	0.22076(6)	0.11058(5)	0.22990(4)	1.94
C1	0.0446(10)	0.0654(9)	0.1302(8)	4.10
C2	0.2289(10)	-0.0251(9)	0.0966(9)	4.34
C3	0.2801(10)	-0.1376(8)	0.2106(10)	5.02
C4	0.1212(10)	-0.1172(8)	0.3198(9)	4.40
C5	-0.0268(10)	0.0100(9)	0.2722(8)	3.81
C6	-0.2710(10)	0.5256(9)	0.3723(8)	4.34
C7	-0.2934(9)	0.3949(9)	0.3484(8)	3.51
C8	-0.2493(9)	0.4353(8)	0.2052(8)	3.46
C9	-0.2002(9)	0.5780(8)	0.1490(8)	3.47
C10	-0.2119(10)	0.6347(8)	0.2510(9)	4.36
C11	0.3346(9)	0.1381(8)	0.3686(7)	3.41
C12	0.4722(9)	0.1319(8)	0.2437(8)	3.60
C13	0.4161(8)	0.2667(8)	0.1354(7)	2.94
C14	0.3074(9)	0.4232(8)	0.1554(7)	2.80
C15	0.2595(9)	0.4404(8)	0.2851(8)	3.48
C16	0.2234(9)	0.2962(8)	0.3906(7)	3.09

<sup>a</sup> Die Schwermetalle sind fehlgeordnet; die Besetzungsparameter für Ir1 und Rh1 betragen 0.58389, bzw. 0.41611 für Rh2 und Ir2.

clohexadien abgespalten; das resultierende Fragment-Ion eliminiert bis zu 5  $\text{H}_2$ -Moleküle und zeigt ansonsten keine weiteren nennenswerten Zerfallsprozesse.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tabelle 1) beweisen dynamisches Verhalten der Benzolbrücke. Bei Raumtemperatur rotiert das Aren über den Metallatomen, so daß nur ein relativ breites Signal zu beobachten ist. Dieses spaltet beim Abkühlen in bis zu vier Einzelsignale auf, wobei die Koaleszenztemperaturen  $T_c$  für alle vier Komplexe in einem schmalen Bereich auftreten. Die Hochfeldverschiebung der Ringprotonen ist ein Indiz für die stark eingeschränkte Aromatizität des Arenliganden. Der im Vergleich zu  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$  stärkere Hochfeldshift von  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^4$  ist auf die geringere Entfernung zu den elektronenreichen Metallatomen zurückzuführen; normalerweise erscheinen diese Protonen in Allylkomplexen bei tieferem Feld als die terminalen. Im Tieftemperatur-Spektrum von 5 ist eine durch den elektronenreichen  $\text{Cp}^+$ -Liganden bedingte zusätzliche Verschiebung der Signale von  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$  nach höherem Feld zu erkennen. Die Kopplungskonstanten der Benzolprotonen betragen 4.5–5 Hz; bei 1, 4 und 5 sind zusätzlich Kopplungen zum Rh-Kern von 1–2 Hz zu beobachten.

### 3. Kristallstrukturanalysen von 3 und 4

Von 3 und 4 konnten durch Abkühlen der THF-Lösungen geeignete Einkristalle für die Röntgenbeugungsanalyse gewonnen werden. In beiden Verbindungen sind die Metallatome statistisch fehlgeordnet, da

TABELLE 5. Wichtige Bindungsabstände [pm] in **3** und **4**

	<b>3</b>	<b>4</b>
Ir1-M1	259.2(1)	269.1(1)
M1-C1	213.7(6)	223.0(8)
M1-C2	217.2(7)	226.0(9)
M1-C3	214.8(7)	225.1(8)
M1-C4	216.1(6)	223.6(7)
M1-C5	213.4(6)	221.9(7)
M1-C11	210.2(6)	214.1(7)
M1-C12	200.4(5)	204.8(7)
M1-C13	211.2(6)	216.5(6)
Ir1-C6	217.0(6)	222.7(7)
Ir1-C7	219.1(6)	223.7(6)
Ir1-C8	220.1(5)	223.7(7)
Ir1-C9	220.5(5)	223.7(6)
Ir1-C10	219.0(6)	221.2(6)
Ir1-C14	212.4(5)	216.3(6)
Ir1-C15	202.3(6)	207.7(6)
Ir1-C16	213.3(5)	215.7(6)
C1-C2	139.1(8)	135.6(9)
C2-C3	138.0(9)	137.2(11)
C3-C4	142.7(9)	141.1(11)
C4-C5	139.5(8)	137.9(9)
C5-C1	143.6(8)	143.6(11)
C6-C7	139.4(9)	140.7(12)
C7-C8	143.4(8)	144.2(11)
C8-C9	138.3(9)	135.1(10)
C9-C10	140.2(9)	139.3(12)
C10-C6	143.1(9)	138.4(11)
C11-C12	143.0(8)	143.8(11)
C12-C13	141.4(8)	141.7(9)
C13-C14	145.2(9)	144.4(10)
C14-C15	143.2(8)	142.7(11)
C15-C16	145.3(8)	144.0(9)
C16-C11	142.9(9)	146.7(10)

ihre jeweils nahezu identischen Koordinationssphären keinen bestimmenden Einfluß auf die Orientierung der Moleküle im Kristall ausüben. Die Lagen aller C-Atome sowie der H-Atome am Benzolring wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2–6 sowie in Abbn. 1 und 2 zusammengestellt [12\*].

Wie bereits zuvor von uns für **1** gezeigt [3], sind die Metallatome in **3** und **4** jeweils synfacial  $\eta^3$  an das Aren und  $\eta^5$  an den Cp-Ring gebunden und erreichen durch die Intermetallbindung eine 18VE-Konfiguration. Der Benzolring liegt in Wannenform vor und kann als Bis(enyl)-System bezeichnet werden.

Als Maß für die Abweichung der  $C_6H_6$ -Brücke von

der Planarität kann der Winkel zwischen den Ebenen 2 und 3 (vgl. Tabelle 6) herangezogen werden. Er beträgt  $123.8^\circ$  für **4**,  $125.7^\circ$  für **3** und  $127^\circ$  für **1**. Ebene 2 und 3 knicken jeweils um *ca.*  $27^\circ$  von Ebene 1 ab. Die synfaciale Benzolbrücke ist damit stärker verzerrt als die antifacial  $\eta^3 : \eta^3$ -gebundenen  $C_6R_6$ -Ringe in  $\{[(i-C_3H_7)_2P(CH_2)_2P(i-C_3H_7)_2]Co\}_2(\mu-C_6H_6)$  ( $22.6^\circ$  [13]) und  $\{[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_2P(C_6H_{11})_2]Co\}_2(\mu-C_6H_4Me_2)$  ( $23.5^\circ$  [14]).

Während der Rh–Rh-Abstand in **1** mit 266.8 pm im normalen Bereich von Rh–Rh-Einfachbindungen liegt, ist die Co–Ir-Bindungslänge in **3** mit 259.2 pm größer und der Rh–Ir-Abstand in **4** mit 269.1 pm kleiner als die Durchschnittswerte der betreffenden M–M-Bindungen ( $d_{Co-Ir} = 253.4$ ,  $d_{Rh-Ir} = 279.6$  pm). Diese Abweichungen beruhen offensichtlich auf den relativ engen Toleranzgrenzen der Faltungswinkel der synfacialen Benzolbrücke. Daraus läßt sich die Folgerung ableiten, daß die entsprechenden Heterobimetall-Komplexe mit Co–Co- bzw. mit Ir–Ir-Bindung wegen zu langer bzw. zu kurzer M–M-Abstände sehr instabil sein sollten; in der Tat konnten sie bislang nicht synthetisiert werden.

Die in **1** beobachteten Unterschiede der C–C-Abstände im Aren (lange Bindungen in der Ebene 1 und kurze in den Enylebenen) sind in **3** und **4** weniger

TABELLE 6. Wichtige Bindungswinkel [°] in **3** und **4**

	<b>3</b>	<b>4</b>
C1–C2–C3	107.8(6)	108.5(7)
C2–C3–C4	109.9(5)	108.4(6)
C3–C4–C5	106.3(6)	108.1(7)
C4–C5–C1	108.0(5)	106.0(7)
C5–C1–C2	108.0(5)	108.9(7)
C6–C7–C8	106.9(6)	104.8(7)
C7–C8–C9	108.9(6)	109.7(8)
C8–C9–C10	108.3(6)	108.0(7)
C9–C10–C6	107.7(6)	108.9(7)
C10–C6–C7	108.1(6)	108.6(8)
C11–C12–C13	114.3(5)	112.6(6)
C12–C13–C14	119.1(6)	120.2(7)
C13–C14–C15	119.4(5)	119.1(6)
C14–C15–C16	112.2(5)	113.1(7)
C15–C16–C11	119.8(5)	117.9(6)
C16–C11–C12	118.9(6)	119.6(6)
Ebene(1)–Ebene(2)	27.2(7)	27.1(8)
Ebene(1)–Ebene(3)	27.1(7)	29.1(8)
Ebene(2)–Ebene(4)	12.0(7)	10.3(8)
Ebene(3)–Ebene(5)	13.8(7)	10.5(8)

Ebene(1) = [C11–C13–C14–C16]

Ebene(2) = [C11–C12–C13]

Ebene(3) = [C14–C15–C16]

Ebene(4) = [C1–C2–C3–C4–C5]

Ebene(5) = [C6–C7–C8–C9–C10].

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

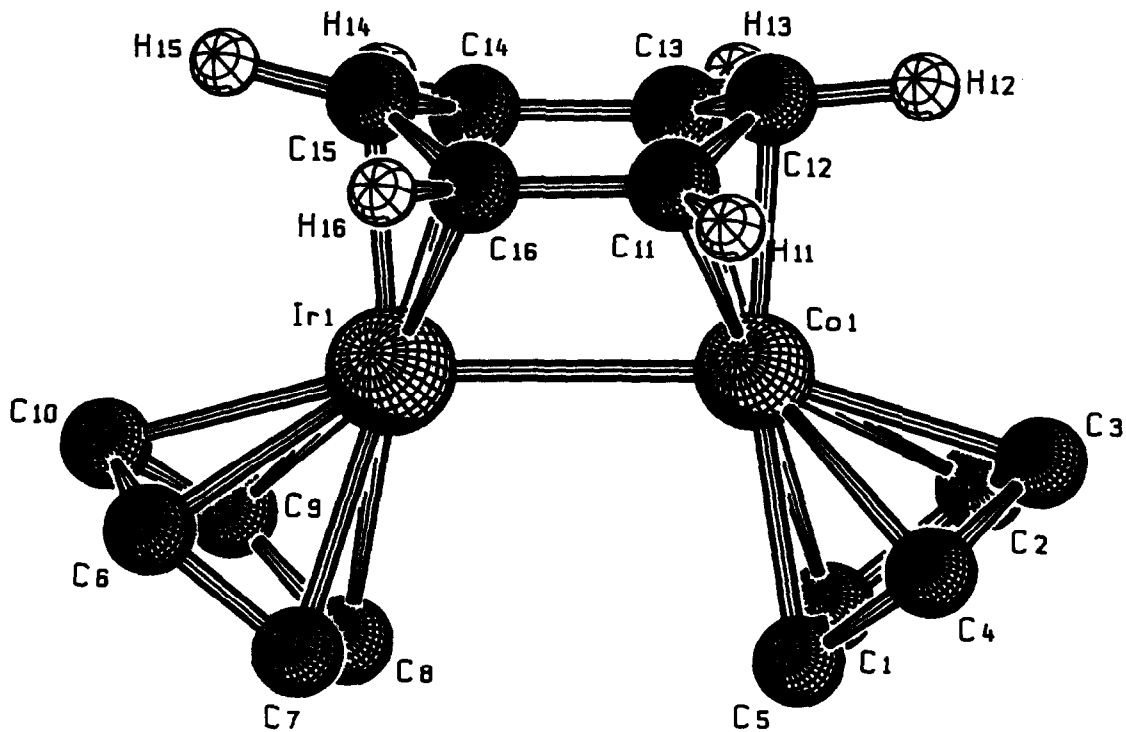


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung des Moleküls 3.

stark ausgeprägt; wahrscheinlich wird dieser Effekt durch die Fehlordnung aufgehoben.

Bei den fehlgeordneten Strukturen 3 und 4 wurden für die Berechnung der M-C-Abstände die gemittelten

Formfaktoren der Metalle nach ihren Besetzungsparametern herangezogen. Interessanterweise ist bei allen drei Molekülen zu erkennen, daß sich die Abstände vom Metall zu den gebundenen Aren-C-Atomen ver-

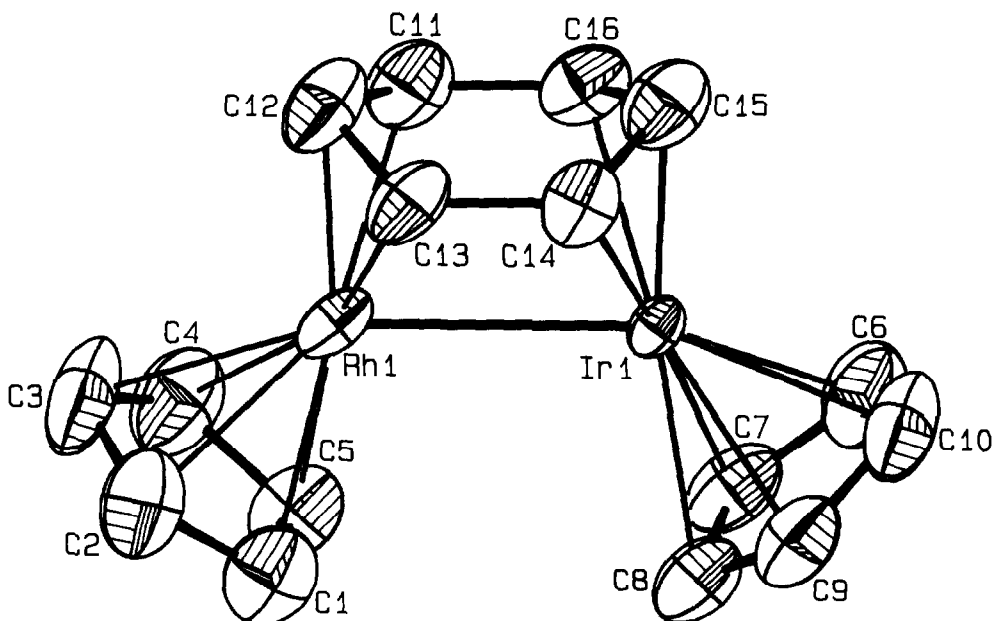


Abb. 2. ORTEP-Ansicht des Moleküls 4 ohne H-Atome.

schiedener Positionen deutlich unterscheiden. Zur Brückenmitte C11, C13, C14 und C16 weist das Metall um ca. 10 pm längere Abstände auf als zu den äußeren Atomen C12 und C15, was auch im Einklang mit den NMR-Daten steht.

Die H-Atome an C12 und C15 liegen praktisch innerhalb der Enylebenen 2 bzw. 3; dagegen sind die H-Atome an den C-Atomen der Ebene 1 aus dieser von den Metallatomen weggedreht. Demnach liegt an C12 und C15 ausgeprägter  $sp^2$ -Charakter vor, während die übrigen C-Atome des Arens eine gewisse Rehybridisierung zu  $sp^3$  erfahren haben.

Die Cp-Ebene bildet mit der am selben Metallatom gebundenen Enylebene jeweils einen Winkel von ca.  $10^\circ$ . Der Schnittpunkt der Achsen von den Zentren der Cp-Ringe durch die M-Atome liegt übrigens nahezu im Zentrum von Ebene 1.

#### 4. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter Inertgas und mit absoluten und luftfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die Bestrahlungen erfolgten in einer Fallfilm-Apparatur unter Verwendung einer Hg-Hochdrucklampe (TQ 150, Heraeus Instruments) mit Quarzmantel. Als Trennmittel wurde neutrales  $Al_2O_3$  (63–200  $\mu m$ ) mit 5%  $H_2O$ -Gehalt eingesetzt. Die Edukte  $CpIr(\eta^4-C_6H_8)$  [8],  $CpCo(C_2H_4)_2$  [9],  $CpRh(C_2H_4)_2$  [10] und  $Cp^*Rh(C_2H_4)_2$  [11] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die angegebenen Mol.-Massen wurden massenspektrometrisch bestimmt und beziehen sich jeweils auf das  $^{193}Ir$ -Isotop.

##### 4.1. Verbesserte Synthese von $Bis(\eta^4-cyclohexa-1,3-dien)-chloroiridium$

5.62 g (10 mmol)  $Na_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$  werden in einem Gemisch aus 80 ml Ethanol, 40 ml Wasser und 8 ml Cyclohexa-1,3-dien 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach setzt man dem Reaktionsgemisch 1 ml  $C_6H_8$  zu. Nach dem Abkühlen wird der gebildete weiße Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wird nochmals 0.5 h erhitzt. Nach mehrmaliger Zugabe von 1 ml  $C_6H_8$  wird der neugebildete Niederschlag abermals abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält insgesamt 3.8 g (9.8 mmol; 98%) Produkt.

##### 4.2. $\eta^6-Benzol-\eta^5-cyclopentadienyliridium-bis(tetrafluoroborat)$

Zu einer Lösung von 338 mg (1 mmol)  $CpIr(\eta^4-C_6H_8)$  in 5 ml  $CH_2Cl_2$  tropft man eine Suspension von 660 mg (2 mmol)  $Ph_3CBF_4$  in 10 ml  $CH_2Cl_2$ . Nach 15 min wird durch Zugabe von 50 ml Ether weißes  $[CpIr(\eta^6-C_6H_6)](BF_4)_2$  (509 mg; 1 mmol; 100%) ausgefällt, abfiltriert, mit wenig Aceton und anschließend

mit Ether gewaschen und getrocknet. Gef.: C, 25.92; H, 2.17.  $C_{11}H_{11}B_2F_8Ir$  ber.: C, 25.96; H, 2.18%. MS (FAB, Sulfolan-Matrix):  $C_{11}H_{11}Ir^+$  ( $m/z$  336);  $C_{11}H_{12}Ir^+$  ( $m/z$  337);  $C_{11}H_{11}IrF^+$  ( $m/z$  355);  $C_{11}H_{11}IrBF_4^+$  ( $m/z$  423).

##### 4.3. $\eta^4-Benzol-\eta^5-cyclopentadienyliridium$ (2)

509 mg (1 mmol)  $[CpIr(\eta^6-C_6H_6)](BF_4)_2$  werden in 10 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert. Hierzu tropft man 378 mg (2 mmol) frisch sublimiertes und in  $CH_2Cl_2$  gelöstes Cobaltocen. Nach 10 min Rühren gibt man 30 ml Ether hinzu und filtriert den gelben Niederschlag ab. Aus dem Filtrat gewinnt man 336 mg (1 mmol; 100%) organgegelbes 2, Fp.  $77^\circ C$ . Eventuell vorhandenes überschüssiges Cobaltocen kann durch Umkristallisation aus Hexan oder durch Sublimation entfernt werden. Gef.: 39.86; H, 3.34; Mol.-Masse, 336.  $C_{11}H_{11}Ir$  ber.: C 39.39; H, 3.31%; Mol.-Masse, 335.43.

##### 4.4. $\mu-(\eta^3:\eta^3-Benzol)-bis(\eta^5-cyclopentadienyl)-cobaltiridium$ (3)

142 mg (0.42 mmol) 2 werden mit 73 mg (0.4 mmol)  $CpCo(C_2H_4)_2$  bei Raumtemperatur 0.5 h in Ether gerührt. Danach wird das Solvens abgezogen, das Reaktionsgemisch erneut in Hexan aufgenommen und über wenig  $Al_2O_3$  filtriert. Die Hexanphase enthält etwas Edukt, aus der mit Ether oder THF eluierten grünen Phase werden 142 mg (0.31 mmol; 74%) 3 gewonnen, Fp.  $> 330^\circ C$ . Gef.: C, 41.69; H, 3.49; Mol.-Masse, 460.  $C_{16}H_{16}CoIr$  ber.: C, 41.83; H, 3.51%; Mol.-Masse, 459.46.

##### 4.5. $\mu-(\eta^3:\eta^3-Benzol)-bis(\eta^5-cyclopentadienyl)-iridiumrhodium$ (4)

253 mg (0.75 mmol) 2 werden mit 164 mg (0.73 mmol)  $CpRh(C_2H_4)_2$  2.5 h in Hexan bestrahlt. Das eingeeengte Reaktionsgemisch wird über eine 6 cm hohe  $Al_2O_3$ -Schicht filtriert. Mit Hexan wird zunächst überschüssiges  $CpRh(C_2H_4)_2$  (49 mg; 0.22 mmol) und anschließend unumgesetztes 2 (118 mg; 0.35 mmol) eluiert. Mittels Ether erhält man 156 mg (0.31 mmol; 77%, bezogen auf umgesetztes 2) rotes 4, Zers. bei  $200^\circ C$ . Gef.: C, 37.73; H, 3.27; Mol.-Masse, 504.  $C_{16}H_{16}IrRh$  ber.: C, 38.17; H, 3.20%; Mol.-Masse, 503.43.

##### 4.6. $\mu-(\eta^3:\eta^3-Benzol)-\eta^5-cyclopentadienyliridium-\eta^5-pentamethylcyclopentadienylrhodium$ (5)

113 mg (0.34 mmol) 2 werden mit 101 mg (0.34 mmol)  $Cp^*Rh(C_2H_4)_2$  3 h in Hexan bestrahlt. Das eingeeengte Reaktionsgemisch wird über eine 6 cm hohe  $Al_2O_3$ -Schicht filtriert. Mit Hexan wird überschüssiges  $Cp^*Rh(C_2H_4)_2$  (55 mg; 0.19 mmol) und sodann unumgesetztes 2 (54 mg; 0.16 mmol) eluiert. Mit Ether erhält

man 31 mg (0.054 mmol; 30%, bezogen auf umgesetztes 2) rotes 5 als öliges Produkt. Gef.: MS Hochauflösung  $m/z$  574, 574.0728.  $C_{21}H_{26}^{193}IrRh$  ber.: 574.0719.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung, der Firma Degussa AG für wertvolle Sachspenden.

### Literatur und Bemerkungen

- 1 J. Müller, C. Friedrich, T. Akhnouk und K. Qiao, *J. Organomet. Chem.*, 476 (1994) 93.
- 2 H. Wadepohl, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 253; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 31 (1992) 247.
- 3 J. Müller, P. Escarpa Gaede und K. Qiao, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1809; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 32 (1993) 1697.
- 4 D.M. Haddleton und R.N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1372.
- 5 J. Müller, A. Guo und T. Akhnouk, unveröffentlicht.
- 6 W.J. Bowyer, J.W. Merkert, W.E. Geiger und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 8 (1989) 191.
- 7 G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3610.
- 8 B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.J. Yarrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2084.
- 9 K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 729; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 22 (1983) 716; *Angew. Chem., Suppl.*, (1983) 1005.
- 10 R. Cramer, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 722.
- 11 P.M. Maitlis, K. Moseley und J.W. Kang, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 2875.
- 12 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57934, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 13 K. Jonas, *J. Organomet. Chem.*, 400 (1990) 165.
- 14 K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 637; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 22 (1983) 620.