

π -Olefin–Iridium-Komplexe XXIV¹ Photoreaktionen von $[\text{CpM}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit Alkinen — Fundgrube für neue π -Komplexe

Jörn Müller^{*}, Talaat Akhnoukh, Petra Escarpa Gaede, Ao-ling Guo, Paul Moran, Ke Qiao

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

Eingegangen 3 Januar 1997

Abstract

UV irradiation of $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in pentane in the presence of alkynes C_2R_2 [$\text{R} = \text{Me}$ (**a**); Et (**b**)] gives a variety of products, and several compounds have been isolated by chromatography. The η^4 -benzene complexes $[\text{CpRhC}_6\text{R}_6]$ (**2a,b**) and the rhodacyclopentadienyl species $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2\text{C}_4\text{R}_4]$ (**3a,b**) were obtained as main products. The isolable but highly reactive complexes $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{R}_2)]$ (**1a,b**) act as precursors for **3** and for hexaalkylbenzene, and by hydrolysis during chromatography also give the 1-rhoda-2-oxa-cyclohexa-3,5-diene compounds $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2\text{C}_4\text{R}_4\text{O}]$ (**6a,b**). Further isolated products are the bis(μ -vinyl) compound $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{C}_2\text{HMe}_2)]$ (**4a**) as well as the η^4 -butadiene species $[\text{CpRh}\{\text{C}_4\text{HR}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}]$ (**5a**) the formation of which involves the unusual C–H activation of a Cp moiety. From the reaction mixture formed by UV irradiation of $[\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in hexane only the μ -vinyl species $[\text{Cp}_2\text{Ir}_2(\text{C}_2\text{H}_3)_2]$ (**7**) was isolated, while irradiation in the presence of butyne-2 yielded the η^4 -hexamethylbenzene complex $[\text{CpIrC}_6\text{Me}_6]$ (**8**). The compounds **2b**, **3b**, **5a**, and **8** were characterised by X-ray crystal analysis.

Zusammenfassung

UV-Bestrahlung von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in Pentan in Gegenwart von Alkinen C_2R_2 [$\text{R} = \text{Me}$ (**a**); Et (**b**)] ergibt eine Vielfalt von Produkten, und diverse Verbindungen wurden chromatographisch isoliert. Die η^4 -Benzolkomplexe $[\text{CpRhC}_6\text{R}_6]$ (**2a,b**) und die Rhodacyclopentadienyl-Spezies $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2\text{C}_4\text{R}_4]$ (**3a,b**) wurden als Hauptprodukte erhalten. Die isolierbaren aber hochreaktiven Komplexe $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{R}_2)]$ (**1a,b**) fungieren als Vorläufer für **3** und für Hexaalkylbenzol und ergeben durch Hydrolyse bei der Chromatographie auch die 1-Rhoda-2-oxa-cyclohexa-3,5-dien-Verbindungen $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2\text{C}_4\text{R}_4\text{O}]$ (**6a,b**). Weitere isolierte Produkte sind die Bis(μ -vinyl)-Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{C}_2\text{HMe}_2)]$ (**4a**) sowie die η^4 -Butadien-Spezies $[\text{CpRh}\{\text{C}_4\text{HR}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}]$ (**5a**), deren Bildung die ungewöhnliche C–H-Aktivierung einer Cp-Einheit einschließt. Aus dem bei der UV-Bestrahlung von $[\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ gebildeten Reaktionsgemisch wurde lediglich die μ -Vinyl-Spezies $[\text{Cp}_2\text{Ir}_2(\text{C}_2\text{H}_3)_2]$ (**7**) isoliert, während die Bestrahlung in Gegenwart von Butin-2 den η^4 -Hexamethylbenzol-Komplex $[\text{CpIrC}_6\text{Me}_6]$ (**8**) liefert. Die Verbindungen **2b**, **3b**, **5a** und **8** wurden durch Röntgenkristallanalyse charakterisiert. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Rhodium; Iridium; Alkynes; Photochemistry; X-ray crystallography

1. Einleitung

Im Gegensatz zur analogen Cobaltverbindung ist Cyclopentadienylbis(ethen)-rhodium thermisch weitgehend inert. Unter UV-Bestrahlung spaltet der Komplex jedoch leicht zunächst einen Ethenliganden ab. Wie

^{*} Corresponding author.

¹ Herrn Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet.
Für XXIII. Mitteilung, siehe Ref. [1].

eingehende Untersuchungen in Lösung und Matrix-isolierungsexperimente ergaben, entstehen dabei primär die hochreaktive Spezies $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ bzw. das Solvensaddukt $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{S}]$ [2,3], die ihrerseits mit weiteren Liganden L unter Bildung von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}]$ oder $[\text{CpRhL}_2]$ abreagieren können [4]. Die entsprechende Iridiumverbindung verhält sich ähnlich, allerdings kann bei der UV-Photolyse als Primärprodukt neben $[\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ durch C–H-Aktivierung eines Ethenliganden auch der kurzlebige Hydridovinyl-Komplex $\text{CpIrH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_3)$ gebildet werden [5].

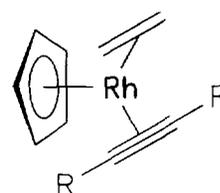
In vorangegangenen Arbeiten hatten wir photochemische Umsetzungen von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ und von silylenverbrückten zweikernigen Komplexen dieses Typs in Gegenwart verschiedener Arene durchgeführt, wobei je nach Natur des Arens Verbindungen der Art $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\eta^2\text{-aren})]$ [6], $[\text{CpRh}(\eta^4\text{-aren})]$ [6,7], $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-aren})]$ [6,8–10] oder $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-aren})]$ [6,8] gebildet wurden. Der entscheidende einleitende Schritt bei all diesen Reaktionen ist sicherlich der Angriff des primären Photolyseintermediates $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ auf das aromatische System unter η^2 -Koordination [4,11], der mit dem Verlust der Resonanzenergie des Arens verbunden ist und folglich hohe Aktivierungsenergie erfordert. Setzt man anstelle von Arenen Alkine ein, so sollte die Aktivierungsenergie für den primären Angriff des 16 VE-Fragmentes $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ auf das Substrat deutlich niedriger liegen. Zudem zeigen Alkine eine breite und interessante Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten mit koordinativ ungesättigten Komplexfragmenten; besonders hervorzuheben sind die in der Literatur zahlreich beschriebenen Cyclisierungen, wie wir sie auch selbst in einigen Fällen am Rhodium und Iridium beobachten konnten [12–14,1].

Diese Überlegungen veranlaßten uns dazu, photochemische Umsetzungen von $[\text{CpM}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit den einfachen Alkinen Butin-2 und Hexin-3 durchzuführen, über die im folgenden berichtet sei.

2. Ergebnisse und Diskussion

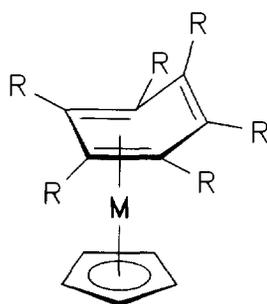
Die Photoreaktionen wurden bei -15°C mittels einer Fallfilmapparatur durchgeführt. Bei der UV-Bestrahlung von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in Pentan in Gegenwart von überschüssigem Butin-2 verfärbt sich die anfänglich gelbe Lösung zunehmend orange. Wie die massenspektrometrische Verfolgung der Umsetzung zeigt, verlangsamt sich die Abnahme des Eduktanteils während der Reaktion, da die gebildeten Komplexe ihrerseits Licht absorbieren. Aus dem nach 2 h erhaltenen Produktgemisch wurde chromatographisch neben Hexamethylbenzol eine Reihe von Verbindungen abgetrennt, die im folgenden diskutiert seien.

Eine wichtige Rolle im Reaktionsablauf nimmt offensichtlich der Komplex **1a** ein, in dem unseres Wissens erstmalig ein Alken- und ein Alkinmolekül gemeinsam an ein Rh-Atom koordiniert sind. Dagegen finden sich im Produktgemisch keine Anzeichen für eine Verbindung, in der Substitution beider Ethenliganden im Edukt durch Butin erfolgt wäre; eine derartige Spezies sollte sofort weiterreagieren. Das Massenspektrum von **1a** zeigt neben dem Molekül-Ion bei m/z 250 (5.3) (in Klammern jeweils die relative Intensität) im wesentlichen Fragmente, die durch aufeinanderfolgenden Verlust von Ethen und Butin entstehen bei m/z 222 (50) und 168 (100). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen neben dem Cp-Signal bei 4.99 [5 H; d; $J(\text{Rh-H}) = 0.7$ Hz] die Methylprotonen des Butins bei 2.04 [6 H; d; $J(\text{Rh-H}) = 1.1$ Hz] sowie zwei verbreiterte Multipletts für die Ethenprotonen bei 2.95 [2 H; m; $^3J = 11.8$ Hz; $J(\text{Rh-H}) = 2.4$ Hz] und 0.98 ppm [2 H; m; $J(\text{Rh-H}) = 1.6$ Hz], deren Erscheinungsbild auf die bekannte Rotation des Ethens um die Metall-Ligand-Bindungsachse hindeutet [15,16].



Ein weiterer einkerniger Komplex ist die durch Butincyclotrimerisierung an einem CpRh-Fragment gebildete neue Verbindung **2a**, die bei kürzeren Bestrahlungszeiten als Hauptprodukt entsteht, deren Anteil jedoch mit zunehmender Reaktionszeit deutlich abnimmt. Ein Grund hierfür dürfte die im Sechsring von **2a** enthaltene freie Doppelbindung sein, die den Angriff weiterer CpRh-Fragmente unter Bildung höherkerniger Komplexe erlaubt [9]. Kationische Vertreter des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Rh}(\eta^6\text{-C}_6\text{R}_6)]^{2+}$ sind lange bekannt [17,18]; durch elektrochemische Reduktion lassen sie sich in die Neutralkomplexe überführen, wobei Haptizitätswechsel des Arenliganden von η^6 nach η^4 erfolgt [19]. Während jedoch das unsubstituierte Dikation $[\text{CpRhC}_6\text{H}_6]^{2+}$ präparativ zugänglich ist [17], scheint die betreffende Neutralverbindung nicht stabil zu sein, vielmehr muß mindestens einer der beiden Ringe substituiert vor-

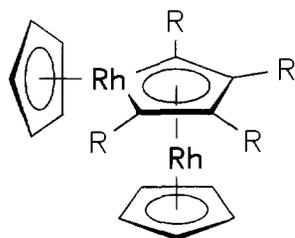
liegen, wie etwa die Existenz von **2a**, $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhC}_6\text{Me}_6]$ [19] oder $[\text{CpRhC}_6\text{Ph}_3(\text{CO}_2\text{Me})_3]$ [20] beweist.



- 2a:** M = Rh; R = CH₃
2b: M = Rh; R = C₂H₅
8: M = Ir; R = CH₃

Charakteristische Ionen im Massenspektrum von **2a** erscheinen bei m/z 330 (100; M⁺), 315 (51; [M - CH₃]⁺), 168 (17; CpRh⁺) und 165 (16; M²⁺). Der η^4 -Charakter des Arenringes folgt eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum, das neben dem Cp-Signal bei 4.84 [5 H; d; $J(\text{Rh}-\text{H}) = 1 \text{ Hz}$] drei Signale (je 6 H) für die Methylprotonen bei 1.39 (s), 1.48 (s) und 2.22 ppm [d; $J(\text{Rh}-\text{H}) = 1 \text{ Hz}$] aufweist, wobei letzteres den CH₃-Gruppen an der nichtkoordinierten Doppelbindung zuzuordnen ist.

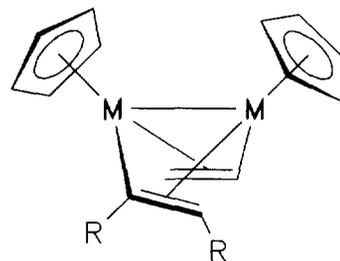
Als Hauptprodukt nach 2 h Bestrahlung tritt der Komplex **3a** in Erscheinung. Eine analoge Rhodacyclopentadienyl-Verbindung mit R = Ph wurde bereits 1973 beschrieben [21]; sie bildet sich neben anderen Spezies bei der thermischen Reaktion von $[\text{CpRh}(\text{CO})_2]$ mit Diphenylacetylen. Als ein unmittelbarer Vorläufer von **3a** kommt der Komplex **1a** in Betracht, denn wie sich NMR-spektroskopisch gut verfolgen läßt, wandelt sich letzterer in Lösung bereits bei Raumtemperatur langsam, schneller beim Erwärmen in **3a** um, wobei in einer Nebenreaktion auch Hexamethylbenzol entsteht. Aus diesem Grunde läßt sich übrigens **1a** nicht völlig rein isolieren.



- 3a:** R = CH₃
3b: R = C₂H₅

Das Molekül-Ion im Massenspektrum von **3a** bei m/z 444 (100) zerfällt im wesentlichen durch Verlust mehrerer H₂-Moleküle sowie alternativ unter Abspaltung von C₅H₆Rh zum Fragment bei m/z 275 (51) bzw. unter Eliminierung des Tetramethylrhodacyclopentadienyl-Teils zum Ion Cp₂Rh⁺ bei m/z 233 (66). Die Struktur von **3a** wird ansonsten durch das ¹H-NMR-Spektrum belegt, in dem zwei Signale (je 5 H) für die nicht äquivalenten Cp-Ringe bei 5.23 [d; $J(\text{Rh}-\text{H}) = 0.7 \text{ Hz}$; Cp am Rhodacyclus] und 4.81 [d; $J(\text{Rh}-\text{H}) = 0.9 \text{ Hz}$] sowie zwei Signale (je 6 H) für die Methylprotonen bei 2.52 (s) und 1.82 ppm [d; $J(\text{Rh}-\text{H}) = 0.5 \text{ Hz}$] auftreten.

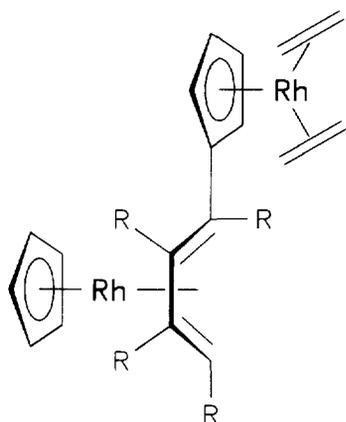
Die Struktur der ebenfalls chromatographisch abgetrennten Verbindung **4a**, deren Ausbeute mit steigender Bestrahlungszeit deutlich zunimmt, läßt darauf schließen, daß im Primärschritt der Bestrahlung von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ auch das bislang nicht nachgewiesene Hydridovinyl-Intermediat $[\text{CpRhH}(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_3)]$ auftritt; seine Reaktion mit **1a** sollte unter Ethenabspaltung und H-Wanderung unmittelbar zu **4a** führen. Dieser Komplex stellt eines der wenigen bekannten Beispiele für eine Bis($\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-vinyl}$)-Verbindung dar.



- 4a:** M = Rh; R = CH₃
7: M = Ir; R = H

Im Massenspektrum von **4a** tritt das Molekül-Ion bei m/z 418 (12) auf; wesentliche Fragmente erscheinen bei m/z 416 (19; [M - H₂]⁺), 388 (31; [M - H₂ - C₂H₄]⁺), 336 (6.7; Cp₂Rh₂⁺) und 233 (100; Cp₂Rh⁺). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale [je 5 H; d; $J(\text{Rh}-\text{H}) = 0.7 \text{ Hz}$] für die Cp-Ringe bei 4.97 und 5.04 ppm. Die unsubstituierte Vinylbrücke liefert drei dddd-Muster (je 1 H) bei 9.17 [³ $J(\text{H}-\text{H}) = 12$ (*trans*) und 7 Hz (*cis*); $J(\text{Rh}-\text{H}) = 3.25$ und 1.7 Hz], 3.27 [² $J(\text{H}-\text{H}) = 1.8 \text{ Hz}$; $J(\text{Rh}-\text{H}) = 2.46$ und 1.75 Hz] und 1.99 ppm [$J(\text{Rh}-\text{H}) = 2.46$ und 0.74 Hz]. Die Signale des $\mu\text{-}1,2\text{-Dimethylvinyl}$ -Liganden erscheinen bei 2.65 (3 H; s), 1.48 [3 H; dd; ³ $J(\text{H}-\text{H}) = 6.1 \text{ Hz}$; $J(\text{Rh}-\text{H}) = 1.6 \text{ Hz}$] und 2.24 ppm [1 H; qdd; $J(\text{Rh}-\text{H}) = 1.6$ und 0.9 Hz].

Recht ungewöhnlich ist die Bildung des in geringer Ausbeute isolierten und durch Röntgenbeugungsanalyse charakterisierten Komplexes **5a**. Hier wurden — wahrscheinlich über das Intermediat **1a** — in einem ersten Schritt zwei Buteneinheiten in der Koordinationssphäre eines CpRh-Fragmentes durch eine Einfachbindung verknüpft, sodann erfolgte Angriff am Cp-Ring eines $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ -Moleküls unter C-H-Aktivierung, und nach H-Wanderung entstand ein substituiertes $[\text{CpRh}(\eta^4\text{-butadien})]$ -Derivat. Unseres Wissens existiert bislang kein Beispiel für einen derartigen Reaktionsverlauf.

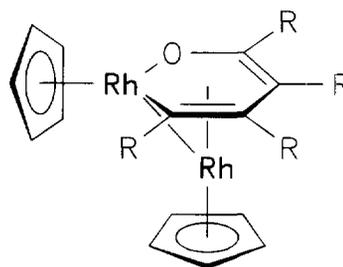


5a: R = CH₃

Das Molekül-Ion im Massenspektrum von **5a** bei m/z 500 (17) spaltet zunächst schrittweise beide Ethenliganden ab; das entstandene Fragment m/z 444 (35) zeigt zahlreiche H₂-Eliminierungen mit dem Basispeak bei 440. Wie bei den anderen Zweikernkomplexen tritt auch hier das Ion Cp₂Rh⁺ bei m/z 233 (24) auf. Das ¹H-NMR-Spektrum steht im Einklang mit dem Ergebnis der Strukturanalyse. Der unsubstituierte Cp-Ring liefert ein Dublett bei 4.73 [5 H; $J(\text{Rh-H}) = 0.9 \text{ Hz}$], der substituierte vier Multipletts (je 1 H) bei 5.21, 5.13, 4.93 und 4.48 ppm. Die beiden breiten Multipletts für die Ethenprotonen bei 2.82 und 1.31 ppm (je 4 H) weisen analog zum Verhalten von **1a** auf Ligandenrotation hin. Die Signale der Methylsubstituenten (je 3 H) an der Butadieneinheit erscheinen bei 2.51 (s), 1.88 (s), 1.39 [d; $^3J(\text{H-H}) = 6.1 \text{ Hz}$] und 0.83 [d; $J(\text{Rh-H}) = 0.7 \text{ Hz}$], während das verbleibende Proton bei 2.57 ppm [qd; $J(\text{Rh-H}) = 2.5 \text{ Hz}$] in Resonanz tritt.

Der Komplex **6a** läßt sich massenspektrometrisch im Produktgemisch der Bestrahlung von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ mit Butin-2 nicht nachweisen; er bildet sich vielmehr erst bei der chromatographischen Aufarbeitung durch Reaktion zumindest einer der Gemischkomponenten mit

dem im Adsorbens Al₂O₃ enthaltenen Wasser. Nach bisherigen Befunden kommen als Vorläufer für **6a** die Verbindungen **1a** und **3a** in Betracht, doch bedarf es zur Klärung dieser Frage weiterer Untersuchungen. Leider konnten bislang keine für eine Strukturanalyse geeigneten Kristalle gewonnen werden, doch die spektroskopischen Daten sprechen für das Vorliegen des neuartigen 1-Rhoda-2-oxa-cyclohexa-3,5-dien-Systems. Es besteht Grund zu der Annahme einer Rh-Rh-Bindung, da das Rh-Atom im Rhodacyclus eine 16 VE-, das an das Diensystem π -gebundene Rh-Atom eine 18 VE-Konfiguration aufweist.



6a: R = CH₃
6b: R = C₂H₅

Im Massenspektrum von **6a** erscheint das Molekül-Ion bei m/z 460 (65); zweimalige H₂-Eliminierung führt zu Fragmenten bei 458 (21) und 456 (16) und anschließende C₂H₂-Eliminierung zu m/z 430 (28). Den Basispeak bildet Cp₂Rh⁺ bei m/z 233. Die Signale für die Protonen der Cp-Ringe im ¹H-NMR-Spektrum sind gegenüber denen von **3a** etwas hochfeldverschoben und liegen bei 5.10 [d; $J(\text{Rh-H}) = 0.8 \text{ Hz}$; Cp am Rhodacyclus] und 4.73 ppm [d; $J(\text{Rh-H}) = 0.8 \text{ Hz}$]. Die nicht äquivalenten Methylgruppen liefern vier Signale (je 3 H) bei 2.64 (s; 3-Position), 2.27 (s; 4-Position), 1.79 (s; 5-Position) und 1.53 ppm [d; $J(\text{Rh-H}) = 1.3 \text{ Hz}$; 6-Position]. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **6a** zeigt neben den Cp-Signalen bei 87.1 [d; $J(\text{Rh-C}) = 5 \text{ Hz}$] und 83.8 ppm [d; $J(\text{Rh-C}) = 5.3 \text{ Hz}$] ebenfalls vier Resonanzen für die Methylsubstituenten, von denen drei durch Kopplung mit einem Rh-Atom als Dubletts bei 32.4 ($J = 0.6 \text{ Hz}$), 25.9 ($J = 1.2 \text{ Hz}$) und 19.8 ($J = 1.51 \text{ Hz}$) erscheinen, während die CH₃-Gruppe in 6-Position durch Wechselwirkung mit beiden Rh-Atomen als Dublett von Dubletts bei 15.1 ppm ($J = 1.62$ und 0.84 Hz) auftritt. Die Signale der C-Atome im Sechsring sind aufgrund sehr niedriger Intensitäten nicht eindeutig zuzuordnen.

Die ebenfalls bei -15°C durchgeführte Photoreaktion von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in Gegenwart von Hexin-3

nimmt einen prinzipiell ähnlichen Verlauf wie im Falle von Butin-2, die gebildeten Komplexe sind jedoch teilweise reaktiver, wie bereits am Auftreten unlöslicher Zersetzungsprodukte erkennbar ist. So konnten hier nach 2 h Bestrahlung chromatographisch nur drei Komplexe rein isoliert und charakterisiert werden.

In der ersten Fraktion der Chromatographie finden sich neben anderen Produkten geringe Mengen der Verbindung **1b**, die sich allerdings in Lösung wesentlich schneller als **1a** umwandelt, wobei in Analogie zu letzterem **3b** und Hexaethylbenzol gebildet werden. Die kurze Lebensdauer von **1b** dürfte auch der wesentliche Grund dafür sein, daß im Produktgemisch keine nennenswerten Mengen der zu **4a** und **5a** analogen Ethylverbindungen gefunden wurden, was erneut als Hinweis darauf zu werten ist, daß **1a** bzw. **1b** eine wichtige Rolle als Intermediat zukommt.

Im Massenspektrum von **1b** tritt das Molekül-Ion bei m/z 278 (14) auf; Abspaltung des Ethenliganden führt zu m/z 250 (53), den Basispeak bildet das Ion CpRh^+ bei 168. Das Cp-Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt bei 5.02, die Ethenprotonen erscheinen bei 2.92 und bei ca. 0.9 ppm; die Signale der Ethylgruppen des Hexinliganden werden durch in der Probe vorhandenes Hexamethylbenzol bzw. **3b** teilweise überdeckt.

Als Hauptprodukt der Reaktion konnte **2b** isoliert und überdies durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Wie bei **2a** bildet auch hier das Molekül-Ion im Massenspektrum den Basispeak (m/z 414); ebenso erscheint M^{2+} bei m/z 207 (15). Fragment-Ionen werden u.a. bei m/z 399 (24; $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 385 (27; $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$), 370 (13; $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_8]^+$) und 356 (11; $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_{10}]^+$) beobachtet. Das Cp-Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt bei 5.09 ppm [5 H; d; $J(\text{Rh-H}) = 0.9$ Hz] auf. Die Ethylsubstituenten am η^4 -Benzolliganden liefern aufgrund der Diastereotopie der Methylenprotonen ein kompliziertes Signalmuster, wobei die CH_2 -Signale jeweils als Dubletts von Quartetts, die CH_3 -Gruppen als Triplets erscheinen mit 2J -von 13 bis 14 Hz und 3J -Werten von 7.0 bis 7.6 Hz. So finden sich die CH_2 -Signale an der freien $\text{C}=\text{C}$ -Bindung bei 2.70 (2 H) und 2.39 (2 H) und die zugehörigen CH_3 -Gruppen bei 1.22 ppm (6 H). Das Paar der benachbarten Ethylsubstituenten tritt bei 2.13 (2 H) und 1.86 (2 H) sowie 0.79 (6 H) in Resonanz. Die verbleibenden C_2H_5 -Signale erscheinen bei 1.90 (2 H) und 1.45 (2 H) sowie bei 1.30 ppm (6 H). Die Zuordnungen wurden durch Doppelresonanzexperimente belegt.

Am Beispiel der Verbindung **2b** wurde auch das fluktuierende Verhalten des Benzolringes in Lösung durch temperaturabhängige NMR-Messungen demonstriert. Die bei Raumtemperatur noch scharfen Signale verbreitern sich beim Erwärmen zunehmend, und oberhalb von 80 °C tritt sowohl für die CH_2 - als auch für die CH_3 -Gruppen je ein breites Signal bei ca. 2.1 (12 H) bzw. 1.1 ppm (18 H) in Erscheinung (beim weiteren

Aufwärmen erfolgt Zersetzung). Demnach findet bei höherer Temperatur ein ständiger Wechsel zwischen den η^4 -gebundenen Doppelbindungen und der freien $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Benzolringes statt, möglicherweise über eine η^6 -Zwischenstufe. Das Verhalten von **2a** sollte analog sein.

Des Weiteren wurde der Komplex **3b** erhalten, dessen Struktur ebenfalls durch Röntgenbeugung belegt werden konnte. Auch hier erscheint das Molekül-Ion im Massenspektrum bei m/z 500 als Basispeak und zeigt mehrere H_2 -Eliminierungen. Fragmente treten u.a. bei m/z 432 (26; $[\text{M} - \text{H}_2 - \text{CpH}]^+$), 331 (39; $[\text{M} - \text{CpHRh}]^+$) und 233 (72; Cp_2Rh^+) auf. Die Cp-Protonen (je 5 H) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten bei 5.28 [d; $J(\text{Rh-H}) = 0.9$ Hz; Cp am Rhodacyclus] und 4.97 ppm [d; $J(\text{Rh-H}) = 1.1$ Hz] in Resonanz. Die diastereotopen CH_2 -Protonen der beiden dem Rh-Atom des Metallacyclus benachbarten Ethylsubstituenten liefern Signale bei 2.73 (2 H; dq) und 2.54 [2 H; dqd; $J(\text{Rh-H}) = 1$ Hz] mit geminalen Kopplungen von 13 Hz, die zugehörigen CH_3 -Gruppen erscheinen bei 1.32 ppm (6 H; t). In den verbleibenden C_2H_5 -Substituenten fallen die diastereotopen CH_2 -Protonen in einem Signal bei 2.16 (4 H; q) zusammen, während die Methylprotonen bei 1.09 ppm (6 H; t) in Resonanz treten. Die 3J -Werte aller Ethylprotonen betragen 7.5 Hz.

Schließlich wurde bei der Chromatographie des aus der Bestrahlung von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ mit Hexin-3 resultierenden Produktgemisches durch Hydrolyse auch der Komplex **6b** gebildet und im Vergleich zu **6a** höherer Ausbeute isoliert. Das Massenspektrum zeigt im wesentlichen Ionen bei m/z 516 (40; M^+), 512 (25; $[\text{M} - 2\text{H}_2]^+$), 486 (7; $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_6]^+$), 459 (13; $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$), 336 (7; Cp_2Rh_2^+) und 233 (100; Cp_2Rh^+). Die Cp-Liganden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten bei 5.14 [5 H; d; $J(\text{Rh-H}) = 0.89$ Hz; Cp am Rhodacyclus] und 4.77 [5 H; d; $J(\text{Rh-H}) = 0.84$ Hz], die Methylgruppen der Ethylsubstituenten als Triplets (je 3 H) bei 1.34, 1.24, 1.06 und 0.95 ppm mit 3J -Werten um 7.5 Hz in Resonanz. Die Signale der diastereotopen CH_2 -Protonen sind teilweise überlagert und erscheinen bei 2.63 (3 H; m), 2.41 (1 H; dq), 2.01 (1 H; dq), 1.87 (2 H; m) und 1.58 ppm (1 H; dq) mit geminalen Kopplungen um 16 Hz.

Abschließend seien Photolysereaktionen mit $[\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ als Edukt beschrieben. In Vorversuchen wurde zunächst die UV-Bestrahlung dieses Komplexes in Hexan ohne Gegenwart eines weiteren Substrates studiert. Geht man von 1 mmol des Eduktes aus, so ist dieses nach 3 h vollständig umgesetzt, wobei sich die Lösung von farblos nach gelbbraun verfärbt. Es resultiert ein komplexes Produktgemisch, das chromatographisch nur sehr unvollständig trennbar ist. In den erhaltenen Eluaten ließen sich durch fraktionierte Verdampfung im Massenspektrometer Verbindungen folgender Zusammensetzungen nachweisen (in Klammern

mern die m/z -Werte der jeweiligen Molekül-Ionen, bezogen auf ^{193}Ir : $[\text{CpIrC}_6\text{H}_{10}]$ (340); $[\text{Cp}_2\text{Ir}_2\text{C}_4\text{H}_6]$ (570); $[\text{Cp}_2\text{Ir}_2\text{C}_6\text{H}_8]$ (596); $[\text{Cp}_2\text{Ir}_2\text{C}_8\text{H}_{12}]$ (624); $[\text{Cp}_2\text{Ir}_2\text{C}_{12}\text{H}_{20}]$ (680); $[\text{Cp}_3\text{Ir}_3\text{C}_6\text{H}_8]$ (854); $[\text{Cp}_3\text{Ir}_3\text{C}_8\text{H}_{10}]$ (880); $[\text{Cp}_4\text{Ir}_4\text{C}_2\text{H}_2]$ (1058); $[\text{Cp}_4\text{Ir}_4\text{C}_6\text{H}_{10}]$ (1114). Die Gegenwart von Benzol oder Hexamethylbenzol bei der Bestrahlung hat keinerlei Änderung der Produktzusammensetzung zur Folge, d.h. im Gegensatz zum Fall des Rhodiums [8] findet kein Angriff von CpIr-Fragmenten am Aren statt. Durch Filtration des Produktgemisches über Al_2O_3 und Gradientensublimation der erhaltenen Hexanfraktion im Hochvakuum konnten schließlich bei 150°C geringe Mengen eines gelben Öls erhalten werden, das als Bis(cyclopentadienyl- μ - η^1 : η^2 -vinyl-iridium) (**7**) identifiziert wurde. Auf anderem Wege erhaltene zweifach Vinyl-verbrückte Ir_2 -Komplexe wurden bereits 1991 beschrieben [22].

Das aus dem Molekül-Ion (m/z 570) durch H_2 -Eliminierung entstandene Fragment (568) bildet den Basispeak im Massenspektrum von **7**. Abspaltungen der Vinylgruppen sind nur in sehr untergeordnetem Maße beobachtbar. Ferner erscheint das wenig charakteris-

tische Fragment Cp_2Ir^+ (323). Das relativ einfache ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Cp-Protonen bei 5.03 ppm (10 H; s) sowie drei Dubletts von Dubletts (je 2 H) bei 9.10 ($^3J_{cis} = 7\text{ Hz}$; $^3J_{trans} = 10\text{ Hz}$), 3.81 ($^3J_{cis} = 7\text{ Hz}$; $^2J = 1.5\text{ Hz}$) und 1.88 ppm für die μ -Vinylgruppen.

Bei der UV-Bestrahlung von 1 mmol $[\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in Hexan in Gegenwart von Butin-2 ist ebenfalls nach 3 h kein Edukt mehr vorhanden. Erneut tritt ein sehr kompliziertes Produktgemisch auf, in dem zusätzlich zu den bereits bei Abwesenheit von Butin erhaltenen Verbindungen Komplexe folgender formaler Zusammensetzungen massenspektrometrisch nachgewiesen wurden (in Klammern wieder die m/z -Werte, bezogen auf ^{193}Ir): $[\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{butin})]$ (340); $[\text{CpIr}(\text{butin})_2]$ (366); $[\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{butin})_2]$ (394); $[\text{CpIr}(\text{butin})_3]$ (420); $[\text{Cp}_2\text{Ir}_2(\text{butin})_2]$ (624); $[\text{Cp}_2\text{Ir}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{butin})_2]$ (652). Dabei ist nicht auszuschließen, daß sich hinter einer formalen Zusammensetzung mehrere isomere Verbindungen verbergen. Diesen können wiederum die gleichen oder ähnliche Strukturen zugeordnet werden, wie sie für die analoge Reaktion im Falle des Rhodiums ermittelt worden waren. Durch Vorfraktionierung und anschließende Gradientensublimation konnte als einzige

Tabelle 1
Zellparameter und Meßbedingungen für **2b**, **3b**, **5a** und **8**

	2b	3b	5a	8
Molare Masse (g mol^{-1})	414.44	500.29	500.29	419.59
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Gitterparameter				
a (Å)	8.861(2)	9.611(3)	11.408(3)	8.890(5)
b (Å)	14.025(4)	15.441(2)	11.929(3)	15.446(4)
c (Å)	16.503(4)	14.096(3)	7.992(9)	11.429(3)
α (°)	90	90	105.42(5)	90
β (°)	92.92(2)	107.59(2)	103.75(5)	109.95(3)
γ (°)	90	90	68.37(2)	90
Zellvolumen (Å ³)	2048.26	1994.02	962.71	1475.2(9)
Dichte (berechnet) (g cm^{-3})	1.344	1.666	1.726	1.889
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	4	2	4
$F(000)$	872	1008	504	808
Abtastmodus	(θ - 2θ)-Scan	(θ - 2θ)-Scan	(θ - 2θ)-Scan	ω -Scan
2θ -Bereich (°)	$1 \leq 2\theta \leq 55$	$2 \leq 2\theta \leq 50$	$2 \leq 2\theta \leq 50$	$3 \leq 2\theta \leq 50$
Temperatur (K)	140(5)	140(5)	173(5)	298(5)
Decay-Korrektur				
min. Korrekturfaktor	1.00002	0.99736	1.00002	
max. Korrekturfaktor	1.03309	1.00000	1.02679	
Absorptionskorrektur (DIFABS) min., max.		0.902, 1.19	0.865, 1.126	0.827, 1.17
Empirische Absorptionskorrektur min., max. Transmission (%)	67.41, 99.49			
Linearer Absorptionskoeff. (cm^{-1})	7.45	15.01	15.54	90.0
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	5364	3969	3757	2911
Davon symmetrieunabhängig	4188	3272	3130	2344
Für die Verfeinerung verwendet: $F_o > 4\sigma(F_o)$	3548	2939	2609	1784
Parameterzahl	217	217	217	163
Max. Shift/Error im letzten Verfeinerungszyclus	0.002	0.013	0.001	0.001
Max. Restelektronendichte ($\text{e}^- \text{Å}^{-3}$)	1.77	0.61	0.98	1.42
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0504	0.0249	0.0312	0.0498

Komponente der zu **2a** analoge η^4 -Hexamethylbenzol-iridium-Komplex **8** in geringer Ausbeute rein isoliert werden.

Die Verbindung **8** ließ sich ebenfalls röntgenstrukturanalytisch charakterisieren. Im Massenspektrum sind neben dem Molekül-Ion bei m/z 420 kaum Fragmente vorhanden, lediglich der Verlust einer Methylgruppe und mehrerer H-Atome sind zu beobachten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ähnlich wie **2a** neben dem Cp-Signal bei 4.76 (5 H; s) drei Singulets (je 6 H) für die CH_3 -Protonen am Benzolring bei 2.28, 1.73 und 1.59 ppm, die weitgehend denen im analogen Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex entsprechen [23].

3. Röntgenstrukturanalysen von **2b**, **3b**, **5a** und **8**

Die Messungen wurden an den Vierkreisdiffraktometern Enraf-Nonius CAD-4 (**2b**, **3b**, **5a**) und Syntex P2₁ (**8**) jeweils mit Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator) durchgeführt. Kristalldaten und Meßbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Koordinaten der Schweratome wurde jeweils durch dreidimensionale Patterson-Synthese, die Positionen aller fehlenden Nichtwasserstoffatome durch eine Reihe von Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die H-Atome wurden den Strukturmodellen auf berechneten, idealen Positionen mit konstantem Temperaturfaktor hinzugefügt. Auswerteprogramme SHELX 76 und SHELXS 86. Die Atomparameter sind in den Tabelle 2–5, ORTEP-Ansichten der Moleküle nebst wichtigen Daten in Abb. 1–4 wiedergegeben.² Nachfolgend seien einige wesentliche Struktur Aspekte herausgegriffen.

In den analogen Molekülen **2b** und **8** fällt insbesondere die starke Faltung des η^4 -Benzolliganden ins Auge; so beträgt der Winkel zwischen den Ebenen [C6–C9] und [C6–C9–C10–C11] bei **2b** 44.8°, im Falle von **8** sogar 47.9°. Die Bindungslängen innerhalb der Sechsringe zeigen charakteristische Unterschiede, die auch in anderen η^4 -Arenkomplexen anzutreffen sind. Die C–C-Abstände der inneren Kohlenstoffatome des η^4 -gebundenen Teils (C10–C11 bei **2b**; C7–C8 bei **8**) sind stets kürzer als die der äußeren. Die C–C-Bindungen, die die koordinierten und nichtkoordinierten Arenteile verknüpfen, sind mit 148.5 (**2b**) bzw. 151 pm (**8**) länger als die übrigen, was aus der Verminderung der π -Elektronendelokalisation resultiert. Die kurzen Abstände zwischen den nichtkoordinierten C-Atomen (**2b**, 134.5; **8**, 132.4 pm) entsprechen dagegen denen einer freien

Tabelle 2

Atomparameter von **2b**

Atom	x	y	z	B_{eq}
Rh	0.21915(5)	0.37608(3)	0.88317(3)	1.71
C1	0.1796(9)	0.5350(5)	0.9121(5)	3.18
C2	0.0411(8)	0.4944(5)	0.8874(5)	3.19
C3	0.0513(8)	0.4596(5)	0.8082(5)	3.94
C4	0.1973(9)	0.4783(5)	0.7801(5)	4.09
C5	0.2769(8)	0.5231(5)	0.8437(6)	4.25
C6	0.1663(6)	0.2285(4)	0.8644(4)	1.78
C7	0.3011(6)	0.1757(4)	0.8364(4)	1.89
C8	0.4351(6)	0.2132(4)	0.8616(4)	2.02
C9	0.4248(6)	0.2992(4)	0.9120(4)	2.09
C10	0.3185(7)	0.2947(4)	0.9778(4)	2.06
C11	0.1746(6)	0.2555(4)	0.9506(3)	1.84
C12	0.0129(7)	0.2064(5)	0.8237(4)	2.46
C13	0.0041(8)	0.2262(5)	0.7327(4)	3.24
C14	0.2824(7)	0.0795(4)	0.7970(4)	2.26
C15	0.2577(10)	0.0000(5)	0.8558(5)	3.98
C16	0.5849(7)	0.1628(5)	0.8554(5)	3.08
C17	0.6357(9)	0.1086(6)	0.9307(6)	4.91
C18	0.5654(6)	0.3613(5)	0.9239(5)	3.07
C19	0.6243(8)	0.3987(6)	0.8447(6)	5.01
C20	0.3521(8)	0.3291(5)	1.0633(4)	2.74
C21	0.4369(11)	0.2557(6)	1.1143(5)	4.56
C22	0.0470(7)	0.2423(5)	1.0056(4)	2.79
C23	0.0422(10)	0.1427(6)	1.0398(5)	4.65

C=C-Bindung. Auch hinsichtlich der M–C-Abstände zum koordinierten Arenteil existieren Unterschiede, wie sie nicht nur bei η^4 -Aren-, sondern auch in η^4 -Dienkomplexen beobachtet werden können; zu den termi-

Tabelle 3

Atomparameter von **3b**

Atom	x	y	z	B_{eq}
Rh1	0.94896(3)	0.70372(2)	0.32606(2)	1.46
Rh2	0.75060(3)	0.65149(2)	0.40696(2)	1.78
C1	1.1169(4)	0.7903(2)	0.3000(3)	2.55
C2	1.1159(4)	0.7112(3)	0.2484(3)	2.98
C3	1.1632(4)	0.6447(3)	0.3215(3)	2.90
C4	1.1888(4)	0.6824(3)	0.4158(3)	2.87
C5	1.1626(4)	0.7728(3)	0.4036(3)	2.65
C6	0.6308(5)	0.6321(4)	0.5165(3)	4.16
C7	0.7610(6)	0.6760(3)	0.5630(3)	4.05
C8	0.8785(6)	0.6220(3)	0.5618(3)	4.14
C9	0.8192(6)	0.5445(3)	0.5138(3)	3.91
C10	0.6672(6)	0.5506(3)	0.4861(3)	4.01
C11	0.7874(4)	0.6222(2)	0.2647(2)	1.62
C12	0.8186(4)	0.5333(2)	0.2301(2)	2.10
C13	0.8467(5)	0.5383(3)	0.1287(3)	3.01
C14	0.6409(4)	0.6507(2)	0.2502(2)	1.93
C15	0.5061(4)	0.5968(3)	0.2034(3)	2.88
C16	0.4593(5)	0.5993(3)	0.0902(3)	4.23
C17	0.6355(4)	0.7369(2)	0.2895(2)	1.88
C18	0.4940(4)	0.7806(3)	0.2897(3)	2.63
C19	0.4183(4)	0.8252(3)	0.1915(3)	3.19
C20	0.7790(4)	0.7716(2)	0.3344(2)	1.77
C21	0.7984(4)	0.8608(2)	0.3826(3)	2.56
C22	0.7919(5)	0.9326(3)	0.3069(3)	3.25

² Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59397, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 4
Atomparameter von **5a**

Atom	x	y	z	B_{eq}
Rh1	0.29697(3)	0.28319(3)	0.08751(4)	1.44
Rh2	0.75559(3)	0.18462(3)	0.44592(5)	1.82
C1	0.1730(5)	0.3458(6)	-0.1524(7)	3.18
C2	0.2887(7)	0.2601(6)	-0.1977(7)	3.71
C3	0.3849(6)	0.3080(8)	-0.1111(9)	4.62
C4	0.3287(7)	0.4244(7)	-0.0192(9)	4.81
C5	0.1991(6)	0.4505(5)	-0.0439(8)	3.32
C6	0.5731(4)	0.1966(4)	0.2444(6)	1.64
C7	0.6055(5)	0.3057(5)	0.2675(7)	2.35
C8	0.7269(5)	0.2712(5)	0.2207(7)	2.89
C9	0.7694(5)	0.1399(5)	0.1582(7)	2.77
C10	0.6773(4)	0.0953(4)	0.1757(6)	1.93
C11	0.0639(5)	0.1991(5)	0.0842(8)	3.02
C12	0.1231(5)	0.3851(5)	0.3943(7)	2.67
C13	0.2003(4)	0.1900(5)	0.1669(6)	2.07
C14	0.2269(4)	0.2824(4)	0.3084(6)	1.80
C15	0.3579(4)	0.2841(4)	0.3574(6)	1.56
C16	0.4529(4)	0.1824(4)	0.2636(6)	1.53
C17	0.4725(4)	0.0499(4)	0.2705(6)	1.88
C18	0.3887(5)	0.3882(4)	0.4948(6)	2.40
C19	0.6813(5)	0.1614(5)	0.6480(7)	2.88
C20	0.7848(5)	0.0559(5)	0.6029(8)	3.17
C21	0.8567(5)	0.2858(5)	0.6448(8)	3.38
C22	0.9451(5)	0.1852(5)	0.5533(8)	3.00

nalenen Atomen C6 und C9 weist das Metall deutlich größere Abstände auf als zu den inneren (C10 und C11 bei **2b**; C7 und C8 bei **8**). Die einander entsprechenden M–C-Bindungsabstände sind übrigens bei Rh und Ir praktisch gleich (sie finden sich z.B. auch in $[C_5Me_5RhC_6Me_6]$ [24]), was auf die nahezu identischen kovalenten Radien der Metallatome zurückzuführen ist. Die mittleren M–C(Cp)-Abstände liegen bei 225.6 (**2b**) bzw. 224.6 pm (**8**), während die

Tabelle 5
Atomparameter von **8**

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ir	0.23042(8)	0.19914(4)	0.32865(5)	2.28
C1	0.2260(27)	0.3431(8)	0.3238(19)	4.46
C2	0.1191(20)	0.3110(10)	0.2078(14)	3.63
C3	-0.0001(24)	0.2624(11)	0.2296(16)	4.49
C4	0.0155(23)	0.2673(10)	0.3558(18)	4.88
C5	0.1500(25)	0.3187(11)	0.4094(16)	5.08
C6	0.4733(18)	0.1640(8)	0.3595(12)	2.50
C7	0.4088(19)	0.1220(8)	0.4460(11)	2.41
C8	0.2755(20)	0.0686(9)	0.3892(14)	2.91
C9	0.2202(18)	0.0721(9)	0.2519(14)	2.45
C10	0.3569(20)	0.0587(8)	0.2016(11)	2.46
C11	0.4840(19)	0.1076(9)	0.2557(12)	2.52
C12	0.6033(19)	0.2301(8)	0.4073(12)	3.49
C13	0.4895(20)	0.1270(10)	0.5897(11)	4.11
C14	0.1842(22)	0.0172(9)	0.4591(14)	4.76
C15	0.0589(20)	0.0360(10)	0.1757(14)	4.55
C16	0.3410(22)	-0.0102(9)	0.1060(12)	4.20
C17	0.6357(20)	0.1040(11)	0.2290(14)	4.45

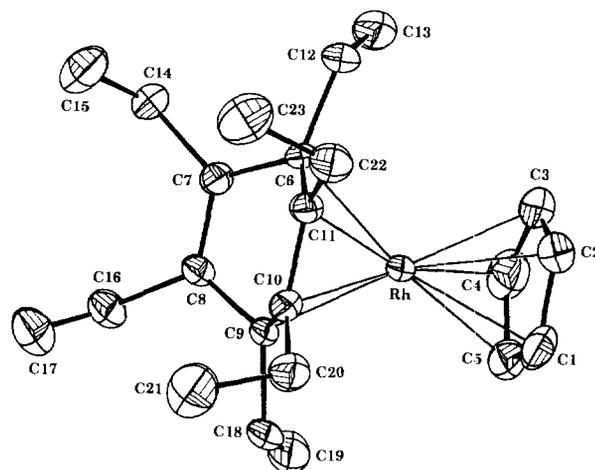


Fig. 1. ORTEP-Ansicht des Moleküls **2b** ohne H-Atome. Ausgewählte Bindungsabstände (pm): Rh–C6, 214.2(5); Rh–C9, 215.0(5); Rh–C10, 209.2(6); Rh–C11, 207.3(6); C6–C7, 149.9(8); C7–C8, 134.5(8); C8–C9, 147.1(8); C9–C10, 147.4(8); C10–C11, 143.9(8); C11–C6, 147.1(8). Ausgewählte Bindungswinkel (°): C6–C7–C8, 114.6(5); C7–C8–C9, 114.6(5); C8–C9–C10, 116.2(5); C9–C10–C11, 112.1(5); C6–C11–C10, 113.6(5); C7–C6–C11, 115.1(5).

mittleren C–C-Bindungsabstände innerhalb der Cp-Ringe 141.4 (**2b**) bzw. 140.6 pm (**8**) betragen.

Im Komplex **3b** liegt ein fast planares Rhodacyclopentadienyl-System vor; der Winkel zwischen den Ebenen [C11–Rh1–C20] und [C11–C14–C17–C20] beträgt lediglich 4.4°. Auch die C–C-Abstände innerhalb des Rhodacyclus sind nahezu ausgeglichen; im Gegensatz zu **2b** und **8** mit der ausgeprägten lang–kurz–lang–

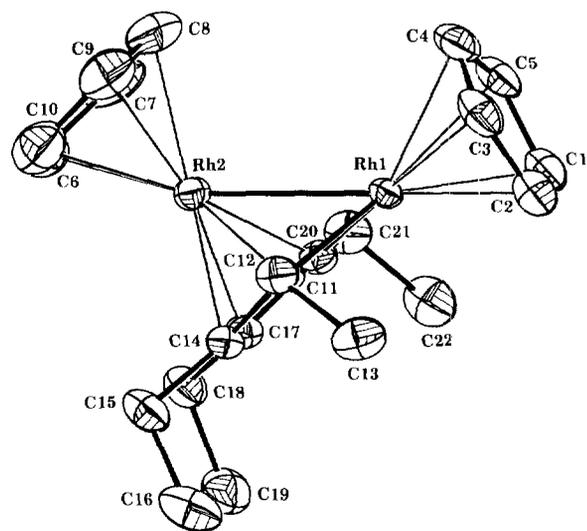


Fig. 2. ORTEP-Ansicht des Moleküls **3b** ohne H-Atome. Ausgewählte Bindungsabstände (pm): Rh1–Rh2, 262.7(0); Rh1–C11, 198.3(3); Rh1–C20, 197.5(3); Rh2–C11, 218.6(3); Rh2–C14, 214.2(3); Rh2–C17, 214.4(3); Rh2–C20, 217.5(3); C11–C14, 143.0(5); C14–C17, 144.8(5); C17–C20, 143.6(5). Ausgewählte Bindungswinkel (°): C11–Rh1–C20, 79.1(1); Rh1–C11–C14, 118.3(2); C11–C14–C17, 112.1(3); C14–C17–C20, 111.8(3); C17–C20–Rh1, 118.5(2).

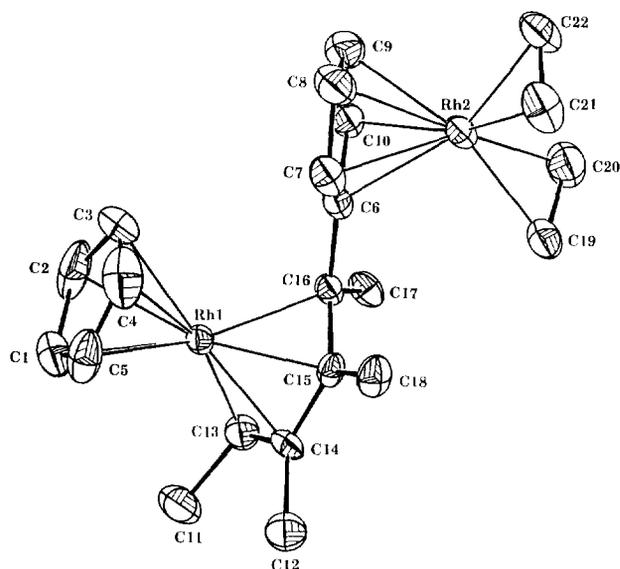


Fig. 3. ORTEP-Ansicht des Moleküls **5a** ohne H-Atome. Ausgewählte Bindungsabstände (pm): Rh1–C13, 211.4(5); Rh1–C14, 210.7(5); Rh1–C15, 210.2(4); Rh1–C16, 217.4(4); Rh2–C19, 211.3(5); Rh2–C20, 211.9(5); Rh2–C21, 211.0(5); Rh2–C22, 212.9(5); C13–C14, 141.7(7); C14–C15, 145.8(6); C15–C16, 146.4(6); C6–C16, 149.0(6); C19–C20, 140.5(8); C21–C22, 140.8(8). Ausgewählte Bindungswinkel (°): C13–C14–C15, 118.3(4); C14–C15–C16, 116.1(4); C6–C16–C17, 111.5(4).

Bindungsfolge innerhalb des η^4 -koordinierten Arenteils findet sich bei **3b** andeutungsweise eine kurz–lang–kurz-Sequenz. Für eine weitgehende π -Elektronendelokalisation innerhalb des Metallacyclus sprechen auch die ungewöhnlich kurzen Abstände Rh1–C11 und Rh1–C20, die im Vergleich zu üblichen Rh–C-

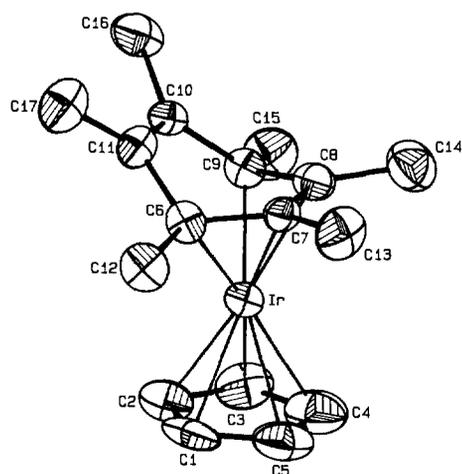


Fig. 4. ORTEP-Ansicht des Moleküls **8** ohne H-Atome. Ausgewählte Bindungsabstände (pm): Ir–C6, 213.5(15); Ir–C7, 207.0(13); Ir–C8, 212.5(14); Ir–C9, 213.8(14); C6–C7, 145.4(18); C7–C8, 140.8(19); C8–C9, 147.6(18); C9–C10, 152.5(20); C10–C11, 132.4(19); C11–C6, 150.1(18). Ausgewählte Bindungswinkel (°): C6–C7–C8, 114.4(11); C7–C8–C9, 113.0(12); C8–C9–C10, 112.1(12); C9–C10–C11, 114.1(12); C10–C11–C6, 115.2(13); C11–C6–C7, 115.1(11).

Einfachbindungen (209 bis 211 pm) ausgeprägten Doppelbindungscharakter belegen. Als weiterer Hinweis für die Inanspruchnahme von Metallorbitalen mit π -Symmetrie durch das Rhodacyclopentadienylsystem kann auch der Umstand gewertet werden, daß der mittlere Abstand von Rh1 zu den Cp–C-Atomen (225.1 pm) um ca. 5 pm länger ist als im Falle von Rh2 (220.3 pm).

In **5a** sind ein $[\text{CpRh}(\eta^4\text{-butadien})]$ - und ein $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ -Strukturelement über eine C–C-Einfachbindung miteinander verknüpft. Die Atome C13–C16 des Butadienteils liegen nahezu in einer Ebene, die mit der Cp-Ebene [C1–C5] einen Winkel von 11.8° einschließt. Aufgrund der unsymmetrischen Substitution am Butadiengerüst treten die typischen strukturellen Merkmale einer $M(\eta^4\text{-dien})$ -Einheit nicht sehr deutlich in Erscheinung, insbesondere nicht hinsichtlich der C–C-Bindungslängen. Andererseits entspricht die Koordinationsgeometrie um Rh2 weitgehend der für $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{F}_4)]$ beschriebenen [25]. Die mittleren Abstände Rh–C(Cp) liegen für Rh1 bei 223.2, für Rh2 bei 225.9 pm. Die Mittelwerte der C–C-Bindungslängen innerhalb der Cp-Liganden betragen 138.6 (C1–C5) bzw. 142.2 pm (C6–C10).

4. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter Inertgas-Atmosphäre und in getrockneten, luftfreien Lösemitteln durchgeführt werden. Als Adsorbens wurde neutrales oder basisches Al_2O_3 (Körnung 63–200 μm) mit unterschiedlichem Wassergehalt eingesetzt. Die Bestrahlungen erfolgten in einer Fallfilm-Apparatur; zum Umpumpen der Lösung diente eine magnetisch an einen Rührmotor gekoppelte Teflonturbine. Es wurde eine Hg-Hochdrucklampe TQ 150, Heraeus Instruments, mit Quarzmantel verwendet. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem modifizierten (AMD) Gerät Varian MAT 311A unter Elektronenstoß-Ionisation (70 eV). Die NMR-Untersuchungen wurden wahlweise mit den Geräten Bruker ARX 200 und ARX 400 in C_6D_6 durchgeführt. Die Edukte $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ [26,27] und $[\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ [28] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

4.1. Photochemische Umsetzung von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ mit Butin-2

Eine Lösung von 1.09 g (4.86 mmol) $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in 200 ml Pentan wird mit 3.5 ml Butin-2 versetzt und 2 h bei -15°C bestrahlt. Nach Einengen auf wenige ml wird die Reaktionsmischung über eine 3 cm hohe Schicht neutrales Al_2O_3 (7.5% H_2O) filtriert und mit Pentan, Ether und THF eluiert. Die vereinigten und eingengten Filtrate werden anschließend bei -15°C an neutralem

Al_2O_3 (7.5% H_2O) unter Verwendung einer 50 cm langen und 2 cm weiten Säule chromatographiert. Mit reinem Pentan werden nacheinander zunächst die Verbindungen **1a** und **2a** sowie nicht umgesetztes Edukt und Hexamethylbenzol eluiert. Nach Zusatz von 2% Ether zum Laufmittel erscheint **3a**, mit 5% Ether **4a**, mit 25% Ether **5a**. Schließlich wird **6a** mit reinem THF eluiert. Die Chromatographie erstreckt sich über 20 bis 24 h. Aus der **2a** enthaltenden und der nachfolgenden Fraktion werden durch Sublimation im Hochvakuum 92 mg (0.41 mmol) Edukt zurückgewonnen; die nachfolgend angegebenen Ausbeuten der Komplexe sind auf umgesetztes Edukt (4.45 mmol) bezogen. Aus der **3a** enthaltenden Fraktion werden Beimengungen von C_6Me_6 durch Hochvakuum-Sublimation entfernt. Die Verbindungen **2a** bis **5a** werden sodann durch Kristallisation aus Pentan bei -78°C gereinigt. Im Falle von **1a** gelingt weiteres Reinigen wegen der Reaktivität des Komplexes nicht. Ähnliches gilt für **6a** wegen der Unlöslichkeit in Pentan und der Zersetzlichkeit in polaren Solventien.

η^2 -Butin-2- η^5 -cyclopentadienyl- η^2 -ethen-rhodium (**1a**). Ausbeute 181 mg (0.72 mmol; 16.3%); hellgelbe Kristalle, die sich bereits bei Raumtemperatur allmählich zersetzen, gut löslich in allen organischen Solventien. MS-Hochauflösung gef.: 250.0220. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Rh}$ ber.: 250.0229.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^4 -hexamethylbenzol-rhodium (**2a**). Ausbeute 74 mg (0.22 mmol; 5%). Rotbraune Kristalle, gut löslich in allen organischen Solventien, Fp. 120°C . Gef.: C, 61.71; H, 6.89; Mol.-Masse (MS), 330. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{Rh}$ ber.: C, 61.82; H, 7.02%; Mol.-Masse, 330.28.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^5 -[1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetramethylrhodacyclopentadienyl]-rhodium (**3a**). Ausbeute 216 mg (0.49 mmol; 22%). Dunkelrote Kristalle, gut löslich in allen organischen Solventien, Fp. 158 – 165°C (Zers. ab 180°C). Gef.: C, 48.84; H, 5.07; Mol.-Masse (MS), 444. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Rh}_2$ ber.: C, 48.67; H, 4.99%; Mol.-Masse, 444.18.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl-rhodium)- μ - η^1 : η^2 -vinyl- μ - η^1 : η^2 -2-buten-2-yl (**4a**). Ausbeute 142 mg (0.34 mmol; 15.3%). Dunkelorange Öl, mäßig löslich in unpolaren, gut in polaren organischen Solventien. MS-Hochauflösung gef.: 417.9674. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Rh}_2$ ber.: 417.9675.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^4 -[1-(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(η^2 -ethen)-rhodium]-1,2,3,4-tetramethyl-buta-1,3-dien]-rhodium (**5a**). Ausbeute 67 mg (0.13 mmol; 6%). Gelborange Kristalle, löslich in allen organischen Solventien, Zers. ab 120°C . Gef.: C, 53.06; H, 5.95; Mol.-Masse (MS), 500. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Rh}_2$ ber.: C, 52.82; H, 6.04%; Mol.-Masse, 500.29.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^4 -[1-(η^5 -cyclopentadienyl)-3,4,5,6-tetramethyl-1-rhoda-2-oxacyclohexa-3,5-dien]-rhodium (**6a**). Ausbeute 41 mg (0.09 mmol; 4%).

Dunkelrotes, zersetzliches Öl, schwer löslich in unpolaren, gut löslich in polaren Solventien. MS-Hochauflösung gef.: 459.9782. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ORh}_2$ ber.: 459.9781.

4.2. Photochemische Umsetzung von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ mit Hexin-3

Eine Lösung von 1.055 g (4.71 mmol) $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in 160 ml Pentan wird mit 3.5 ml Hexin-3 versetzt und 2 h bei -15°C bestrahlt. Aufarbeitung wie unter Sektion 4.1; als Adsorbens wird hier basisches Al_2O_3 (7.5% H_2O) verwendet. Bereits vor der Chromatographie werden aus dem Rohprodukt 107 mg (0.48 mmol) Edukt im Hochvakuum absublimiert; die nachfolgend angegebenen Ausbeuten sind auf umgesetztes Edukt (4.23 mmol) bezogen. Bei der Chromatographie wird mit reinem Pentan zunächst eine sehr geringe Menge an **1b**, sodann **2b**, nach Zusatz eines Anteils von 45% Ether **3b** und mit reinem THF **6b** eluiert. Die Komplexe **2b**, **3b** und **6b** werden durch Kristallisation aus Pentan bei -78°C gereinigt.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -ethen- η^2 -hexin-3-rhodium (**1b**). Gelbes Öl, das sich bei Raumtemperatur rasch zersetzt, gut löslich in organischen Solventien. MS-Hochauflösung gef.: 278.0550. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Rh}$ ber.: 278.0542.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^4 -hexaethylbenzol-rhodium (**2b**). Ausbeute 191 mg (0.46 mmol; 10.9%). Braune Kristalle, gut löslich in organischen Solventien, Zers. ab 108°C . Gef.: C, 66.50; H, 8.34; Mol.-Masse (MS), 414. $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{Rh}$ ber.: C, 66.66; H, 8.51; Mol.-Masse, 414.44.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^5 -[1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethylrhodacyclopentadienyl]-rhodium (**3b**). Ausbeute 53 mg (0.11 mmol; 5%). Dunkelrote Kristalle, gut löslich in organischen Solventien, Fp. 106°C . Gef.: C, 53.03; H, 6.21; Mol.-Masse (MS), 500. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Rh}_2$ ber.: C, 52.82; H, 6.04%; Mol.-Masse, 500.29.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^4 -[1-(η^5 -cyclopentadienyl)-3,4,5,6-tetraethyl-1-rhoda-2-oxacyclohexa-3,5-dien]-rhodium (**6b**). Ausbeute 98 mg (0.19 mmol; 9%). Dunkelrotes, zersetzliches Öl, schwer löslich in unpolaren, gut löslich in polaren Solventien. MS-Hochauflösung gef.: 516.0394. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{ORh}_2$ ber.: 516.0407.

4.3. Photoreaktion von $[\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ mit Butin-2

Eine Lösung von 476 mg (1.52 mmol) $[\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in 200 ml Hexan wird mit 2 ml Butin-2 versetzt und 2.5 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Anschließend wird die Lösung über eine 8 cm hohe Schicht Al_2O_3 (neutral, 5% H_2O) unter Nachwaschen mit wenig Hexan filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der gelbe, ölige Rückstand einer Gradientensublimation im Hochvakuum unterworfen. Hierzu wird ein 35 cm langes, 2 cm weites

Schlenkrohr verwendet, das mit einem Kupfermantel umgeben ist, der unten in das Heizbad eintaucht, am oberen Ende mit Wasser gekühlt wird. Bei 60 °C sublimieren zunächst leicht flüchtige Iridiumverbindungen sowie Hexamethylbenzol. Bei Erhöhung der Temperatur auf 110–160 °C erhält man 30 mg (0.07 mmol; 4.7%) gelbe Nadeln von η^5 -Cyclopentadienyl- η^4 -hexamethylbenzol-iridium (**8**), Fp. 113 °C (Zers.). Gef.: C, 48.58; H, 5.66; Mol.-Masse (MS, bezogen auf ^{193}Ir), 420. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{Ir}$ ber.: C, 48.66; H, 5.53; Mol.-Masse, 419.59.

Dank

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

Literaturverzeichnis

- [1] J. Müller, R. Schubert, M. Tschampel, J. Pickardt, J. Organomet. Chem. 502 (1995) 53.
- [2] D.M. Haddleton, R.N. Perutz, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1985) 1372.
- [3] S.T. Belt, D.M. Haddleton, R.N. Perutz, B.P.H. Smith, A.J. Dixon, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1986) 1347.
- [4] S.T. Belt, S.B. Duckett, D.M. Haddleton, R.N. Perutz, Organometallics 8 (1989) 748.
- [5] D.M. Haddleton, R.N. Perutz, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1986) 1734.
- [6] J. Müller, C. Hirsch, K. Qiao, K. Ha, Z. Anorg. Allg. Chem. 622 (1996) 1441.
- [7] J. Müller, P. Escarpa Gaede, C. Hirsch, K. Qiao, J. Organomet. Chem. 472 (1994) 329.
- [8] J. Müller, P. Escarpa Gaede, K. Qiao, Angew. Chem. 105 (1993) 1809; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 1697.
- [9] J. Müller, P. Escarpa Gaede, K. Qiao, J. Organomet. Chem. 480 (1994) 213.
- [10] J. Müller, K. Qiao, Z. Anorg. Allg. Chem. 621 (1995) 1293.
- [11] S.T. Belt, S.B. Duckett, M. Helliwell, R.N. Perutz, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1989) 928.
- [12] J. Müller, M. Tschampel, J. Pickardt, Z. Naturforsch. Teil B: 41 (1986) 76.
- [13] J. Müller, M. Tschampel, C. Krüger, Z. Naturforsch. Teil B: 43 (1988) 1519.
- [14] J. Müller, K. Qiao, R. Schubert, M. Tschampel, Z. Naturforsch. Teil B: 48 (1993) 1558.
- [15] R. Cramer, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 217.
- [16] R. Cramer, J.B. Kline, J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 2519.
- [17] B.F.G. Johnson, J. Lewis, D.J. Yarrow, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1972) 2084.
- [18] M.I. Rybinskaya, A.R. Kudinov, V.S. Kaganovich, J. Organomet. Chem. 246 (1983) 279.
- [19] J. Merkert, R.M. Nielson, M.J. Weaver, W.E. Geiger, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7084 und dort weitere Zitate.
- [20] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. 64 (1974) 393.
- [21] S.A. Gardner, P.S. Andrews, M.D. Rausch, Inorg. Chem. 12 (1973) 2396.
- [22] A. Nessel, O. Nürnberg, J. Wolf, H. Werner, Angew. Chem. 103 (1991) 999; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 1006.
- [23] W.J. Bowyer, W.E. Geiger, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 5657.
- [24] W.J. Bowyer, J.W. Merkert, W.E. Geiger, A.L. Rheingold, Organometallics 8 (1989) 191.
- [25] L.J. Guggenberger, R. Cramer, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 3779.
- [26] R. Cramer, Inorg. Chem. 1 (1962) 722.
- [27] R.B. King, Inorg. Chem. 2 (1963) 528.
- [28] A.L. Onderdelinden, A. van der Ent, Inorg. Chim. Acta 6 (1972) 420.