

Journal of Organometallic Chemistry, 185 (1980) 251–263
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

π -OLEFIN-IRIDIUM-KOMPLEXE

III *. ÜBER (η^4 -CYCLODIEN)(η^5 -CYCLODIENYL)IRIDIUM- VERBINDUNGEN, EINEN NEUARTIGEN HYDRIDOIRIDIUM-KOMPLEX UND DAS (η^4 -CYCLOOCTADIEN)(η^6 -CYCLOOCTATRIEN)IRIDIUM- KATION

JÖRN MÜLLER *, HELMUTH MENIG,

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse
 des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

GOTTFRIED HUTTNER und ALBIN FRANK

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität Konstanz, Postfach 7733,
 D-7750 Konstanz (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. Juli 1979)

Summary

The complexes $[\text{Ir}(\text{COD})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$ and $[\text{Ir}(\text{COD})(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})]$ are obtained by the isopropyl Grignard synthesis of $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (COD = η^4 -1,5-cyclooctadiene) in the presence of cycloheptatriene and cyclooctatriene, respectively. The latter reaction yields $[\text{IrH}(\text{COD})(\eta^4\text{-1,3,6-C}_8\text{H}_{10})]$ as a by-product which, in contrast to other $[\text{IrH}(\eta^4\text{-cyclooctadiene})_2]$ complexes, does not show H-addition-elimination equilibria. Reduction of $[\text{Ir}(\text{1,3-C}_7\text{H}_{10})_2\text{Cl}]$ with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2\text{CO}_3$ yields $[\text{Ir}(\eta^4\text{-1,3-C}_7\text{H}_{10})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$ which was characterized by X-ray analysis. $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ reacts with $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8$, and after hydrolysis unstable $[\text{Ir}(\text{COD})(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9)]$ is formed which by protonation with HPF_6 is converted into the $[\text{Ir}(\text{COD})(\eta^6\text{-1,3,5-C}_8\text{H}_{10})]^+$ cation. All these compounds are fluxional in solution.

Zusammenfassung

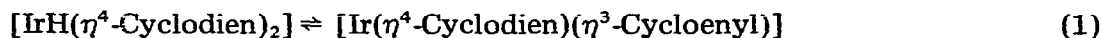
Die Komplexe $[\text{Ir}(\text{COD})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$ und $[\text{Ir}(\text{COD})(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})]$ werden erhalten durch Isopropyl-Grignard-Synthese von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in Gegenwart von Cycloheptatrien bzw. Cyclooctatrien (COD = η^4 -1,5-Cyclooctadien). Bei letzterer Reaktion entsteht als Nebenprodukt $[\text{IrH}(\text{COD})(\eta^4\text{-1,3,6-C}_8\text{H}_{10})]$, welches im Gegensatz zu anderen $[\text{IrH}(\eta^4\text{-Cyclooctadien})_2]$ -Komplexen keine H-Additions-

* II. Mitteilung: siehe Ref. 3.

Eliminierungs-Gleichgewichte zeigt. Die Reduktion von $[\text{Ir}(1,3\text{-C}_7\text{H}_{10})_2\text{Cl}]$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ liefert $[\text{Ir}(\eta^4\text{-}1,3\text{-C}_7\text{H}_{10})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$, welches durch Röntgenbeugungs-Analyse charakterisiert wurde. $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ reagiert mit $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8$, nach Hydrolyse wird instabiles $[\text{Ir}(\text{COD})(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9)]$ gebildet, das sich durch Protonierung mit HPF_6 in das $[\text{Ir}(\text{COD})(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10})]^+$ -Kation überführen lässt. Alle diese Verbindungen fluktuieren in Lösung.

Einleitung

Unsere bisherigen Untersuchungen über neutrale Komplexe des Rhodiums und Iridiums, die ausschliesslich π -gebundene ungesättigte Liganden enthalten, offenbarten einen deutlichen Unterschied zwischen beiden Elementen. Während Rhodium(I) in vielen derartigen Verbindungen lediglich eine 16-Elektronen-Valenzschale erreicht, bevorzugt Iridium(I) eindeutig die Edelgaskonfiguration. So reagieren Rhodiumhalogenide unter reduzierenden Bedingungen mit cyclischen Dienen unter Bildung nicht-fluktuierender $[\text{Rh}(\eta^4\text{-Cyclodien})(\eta^3\text{-Cycloenyl})]$ -Komplexe [1], während das schwerere Homologe auf diesem Wege Hydridobis(η^4 -cyclodien)iridium(I)-Verbindungen liefert [2,3]. Letztere unterliegen zwar in Lösung einem intramolekularen H-Austausch der Art Gl. 1, dabei ist



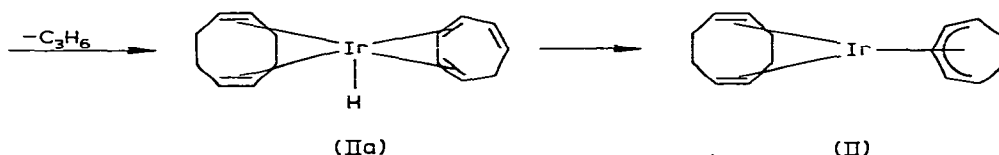
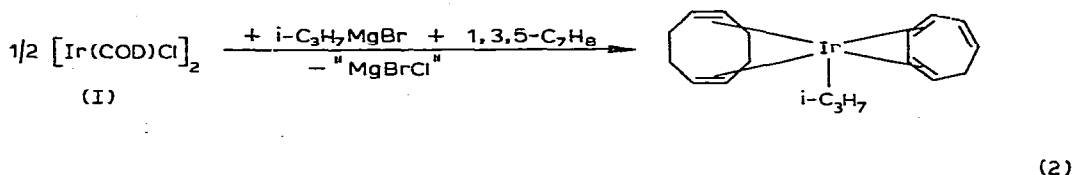
jedoch die 16-Elektronen-Spezies (Dien-Enyl-Form) lediglich als Zwischenstufe anzusehen [3]. Bei den von uns synthetisierten Komplexen $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cyclooctadienyl})]$ [1] und $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cyclooctatrienyl})]$ [4] (COD = 1,5-Cyclooctadien) handelt es sich nur scheinbar um 18-Elektronensysteme; die Verbindungen fluktuieren in Lösung, bei tiefer Temperatur fungiert der C_8H_{11} - bzw. der C_8H_9 -Ligand als Dreielektronendonator. Allerdings hängt es bei $[\text{Rh}(\text{Dien})(\text{Dienyl})]$ -Verbindungen von der Ringgrösse des Dienyl-Liganden ab, ob 16- oder 18-Elektronensysteme gebildet werden; $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{C}_5\text{H}_5)]$ [5] und offensichtlich auch $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{C}_7\text{H}_9)]$ [1] sind edelgaskonfigurierte Verbindungen.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir nun Versuche zur Synthese neutraler $[\text{Ir}(\text{Cyclodien})(\text{Cyclodienyl})]$ - bzw. $[\text{Ir}(\text{Cyclodien})(\text{Cyclotrienyl})]$ -Komplexe, wobei erneut die Frage nach der bevorzugten Elektronenkonfiguration und dem damit im Zusammenhang stehenden fluktuierenden Verhalten der Verbindungen interessierte. Bislang waren nur Cyclopentadienyl- bzw. Pentamethylcyclopentadienyliridium-Komplexe dieses Typs bekannt, z.B. $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_6)]$ [6], $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{COD})]$ [7], $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)(1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10})]$ [8], $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{Me}_5)(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)]$ [9] oder $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{COD})]$ [10].

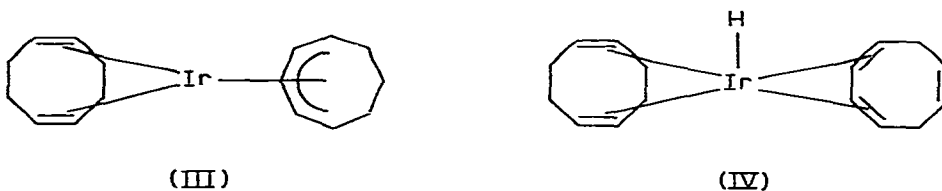
Präparative Ergebnisse

Über die Isopropyl-Grignard-Reaktion von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (I) mit 1,3-Cycloheptadien in Ether hatten wir Hydrido(1,3-cycloheptadien)(1,5-cyclooctadien)iridium(I) erhalten [3]. Setzt man nun 1,3,5-Cycloheptatrien in die Grignard-Reaktion von I ein, so lässt sich der Komplex II isolieren, der auf dem Wege der Gl. 2 gebildet wird. Die durch β -Eliminierung aus der Isopropylzwischen-

stufe gebildete Hydridspezies IIa lagert also quantitativ zu II um. Nach NMR-spektrometrischen Befunden steht II im Gegensatz zum Verhalten der $[\text{IrH}(\eta^4\text{-Cyclodien})_2]$ -Komplexe nicht im Gleichgewicht mit IIa.

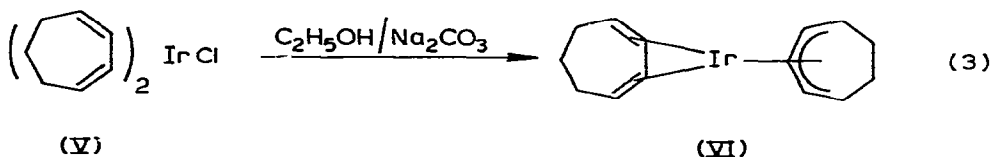


Die Grignard-Reaktion von I mit 1,3,5-Cyclooctatrien nimmt einen analogen Verlauf und liefert als Hauptprodukt III. Bei der chromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches erhält man noch eine rote Fraktion, die neben einem Zweikernkomplex der Zusammensetzung $\text{Ir}_2\text{C}_{24}\text{H}_{36}$ mit bislang unbekannter Struktur die Hydridverbindung IV enthält. Die Bildung von IV ist offensichtlich durch einen gewissen Anteil von 1,3,6-Cyclooctatrien im verwendeten 1,3,5-Isomeren bedingt. Im IR-Spektrum von IV erscheint eine starke $\nu(\text{Ir}-\text{H})$ -Absorption bei 1992 cm^{-1} (KBr); eine für die freie Doppelbindung des 1,3,6- C_8H_{10} -Liganden im Bereich zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} zu erwartende Schwingung wird dagegen nicht beobachtet.



Die Verbindung IV stellt ein interessantes Bindeglied zwischen den $[\text{Ir}(\text{Cyclodien})(\text{Cyclodieryl})]$ - (II, III) und den $[\text{IrH}(\text{Cyclodien})_2]$ -Komplexen [3] dar; im Unterschied zu letzteren unterliegt sie bemerkenswerterweise keinem intramolekularen H-Additions-Eliminierungs-Austausch, was offensichtlich auf Ringspannungseffekte zurückzuführen ist.

Versuche, über die Isopropyl-Grignard-Reaktion von Chlorobis(1,3-cycloheptadien)iridium(I) (V) einen halogenfreien Neutralkomplex mit zwei Siebenring-Liganden zu synthetisieren, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die Reduktion von V mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ brachte dagegen den gewünschten Erfolg gemäss Gl. 3.

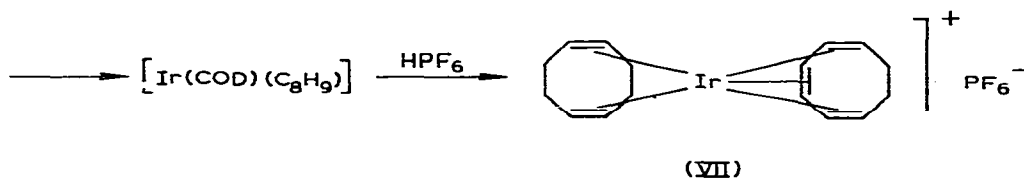
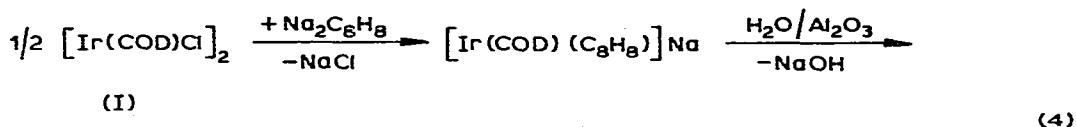


(V)

(VI)

Die Bildung von VI bedarf eines Kommentars. Bereits früher war vermutet worden, dass bei Reduktionen von Halogeniden wie V mit C_2H_5OH/Na_2CO_3 Hydridspezies als Zwischenstufen auftreten können [11]. Wir haben auch in unserem Falle Grund zu der Annahme, dass zunächst Hydridobis(1,3-cycloheptadien)iridium(I) entsteht. Diese Verbindung scheint jedoch unbeständig zu sein und geht unter H_2 -Eliminierung in VI über, obwohl sich andererseits die verwandten Komplexe $[IrH(COD)(1,3-C_7H_{10})]$ bzw. $[IrH(1,3-C_6H_8)_2]$ als durchaus stabil erwiesen [3]. Damit gibt sich erneut der kritische Einfluss zu erkennen, den die Ringgröße und die Lage der Doppelbindungen in den cycloolefinischen Liganden auf die Stabilität der π -Komplexe ausüben.

Während die zu II, III und VI analogen Rh-Verbindungen bereits früher von uns synthetisiert werden konnten [1], gelang es uns andererseits nicht, eine dem $[Rh(COD)(C_8H_9)]$ -Komplex [4] analoge Ir-Verbindung in reiner Form darzustellen. Setzt man I mit Dinatriumcyclooctatetraen um, so erfolgt wie im Falle des Rhodiums Bildung eines pentanunlöslichen Salzes der wahrscheinlichen Zusammensetzung $[Ir(COD)(C_8H_8)]Na$, das nach vorsichtiger Hydrolyse eine pentanlösliche gelbe Verbindung liefert, die sich jedoch relativ leicht zersetzt und nicht kristallisierbar ist. Sie lässt sich dagegen protonieren; nach Zusatz von HPF_6 erhält man das stabile Salz VII (Gl. 4).



Das Kation in VII ist dem bereits bekannten $[Ir(\eta^6-1,3,5\text{-cyclooctatrien})(\eta^4-1,3,5\text{-cyclooctatrien})]^+$ -Ion [12] verwandt.

Die neuen Komplexe sind in kristalliner Form farblos bis gelbbraun und diamagnetisch. Die Lösungen sind luftempfindlich. Die Verbindungen wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch Elementaranalysen charakterisiert. Die ausgeprägteste Kristallisationstendenz zeigt VI, so dass sich in diesem Falle eine zusätzliche Struktursicherung über die Röntgenbeugungs-Analyse anbot.

Röntgenbeugungs-Analyse von VI

Kristalldaten: $C_{14}H_{19}Ir$ (VI), Mol.-Masse 379.52, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; a 1143.3, b 771.9, c 1330.6 pm, $\beta = 92.73^\circ$, $V = 1173.0 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} 2.15 \text{ g cm}^{-3}$. 972 Reflexdaten. R_1 5.7%.

Die Strukturparameter sind in Tabelle 1 enthalten; Fig. 1 gibt eine Ansicht

des Moleküls. Das zentrale Iridiumatom ist von einem Cycloheptadien- [C(8)—C(14)] und einem Cycloheptadienyl-Liganden [C(1)—C(7)] koordiniert. Die vier C-Atome C(8)—C(11) des C₇H₁₀-Ringes sind butadienartig an das Metall gebunden (4-Elektronen-Donor); der Cycloheptadienyl-Ligand ist über fünf C-Atome [C(1)—C(5)] koordiniert und trägt damit formal fünf Elektronen zur Bindung bei. Das Zentralmetall erreicht Edelgaskonfiguration.

Die an der Bindung zum Iridium beteiligten C-Atome C(8)—C(11) des C₇H₁₀-Ringes liegen gut in einer Ebene, während die planare Anordnung bei den C-Atomen C(1)—C(5) des C₇H₉-Liganden nur angenähert erreicht wird; hier bilden die C-Atome C(1)—C(4) und C(2)—C(5) zwei Ebenen, die im Winkel von 5° zueinander stehen. Die mittlere Ebene C(1)—C(5) ist gegen die Ebene C(8)—C(11) um einen Winkel von 25.6° geneigt. Der mittlere Abstand der π -gebundenen C-Atome zum Iridium beträgt beim C₇H₁₀-Ring 214 pm (maximale Abweichung 6 pm), beim C₇H₉-Ring 222 pm (maximale Abweichung 8 pm).

Die Methylen-C-Atome der Ringe sind jeweils aus der Ebene des π -gebundenen Ligandenteils vom Zentralatom weg herausgedreht. Der 1,3-Cycloheptadien-Ring erreicht annähernd C_s-Symmetrie, wobei die H-Atome an C(12)—C(14) gestaffelte Konformation aufweisen. Dagegen weicht der Cycloheptadienyl-Ligand von einer C_s-Symmetrie stärker ab, was vorrangig auf die gegenseitige Abstossung der H-Atome an C(6) und C(7) zurückzuführen ist, die hier ebenfalls gestaffelte Konformation aufweisen. Die C—C-Abstände im π -gebundenen Teil des C₇H₁₀-Ringes liegen im Mittel bei 139 pm (maximale Abweichung 2 pm); im C₇H₉-Ring liegen die Abstände C(1)—C(5) um 145 pm. Die Ungenauigkeit der ermittelten C—C-Abstände lässt eine Interpretation der Einzelwerte nicht

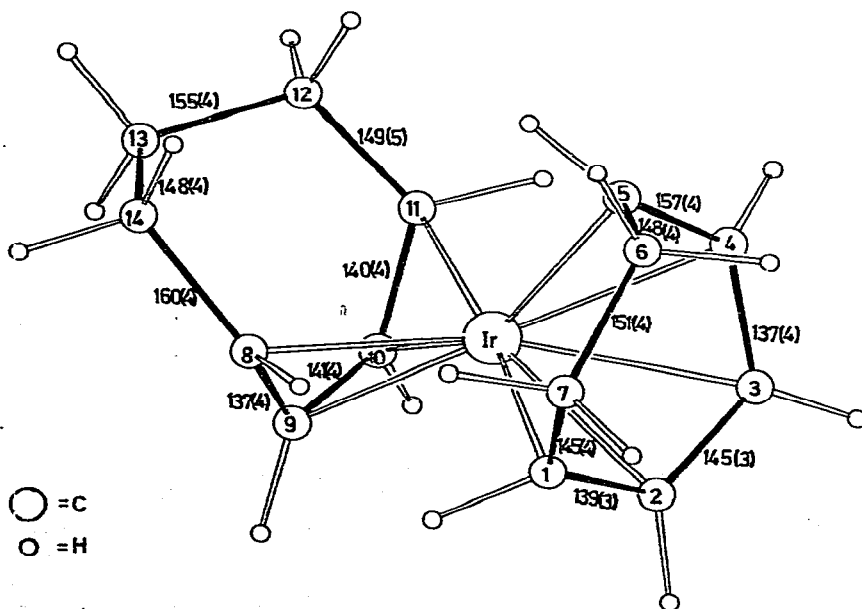


Fig. 1. Ansicht des Moleküls VI. Die Standardabweichungen (in Klammern) der C—C-Abstände beziehen sich jeweils auf die letzte Ziffer.

TABELLE 1
 STRUKTURPARAMETER VON VI^{a, b}

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Ir	0.2083(1)	0.0645(1)	0.1261(1)	2.43(5)	1.01(5)	1.24(5)	-0.09(5)	-0.59(3)	0.21(5)
C(1)	0.090(2)	-0.014(3)	0.246(2)	5.6(15)	1.5(12)	1.1(12)	1.0(11)	0.6(11)	-0.1(10)
C(2)	0.039(2)	-0.063(3)	0.154(2)	1.9(10)	1.5(10)	2.5(12)	-0.6(10)	-0.5(9)	0.4(10)
C(3)	0.092(3)	-0.175(3)	0.080(2)	4.5(16)	1.9(11)	1.2(11)	0.6(11)	-1.0(10)	0.7(10)
C(4)	0.210(3)	-0.211(4)	0.079(2)	4.8(17)	2.4(13)	3.3(14)	-1.4(13)	-0.4(12)	-3.7(13)
C(5)	0.279(2)	-0.182(3)	0.182(2)	2.5(12)	0.9(10)	1.6(10)	0.8(10)	-0.8(9)	1.9(10)
C(6)	0.237(3)	-0.245(4)	0.279(2)	4.5(15)	2.6(16)	2.9(14)	0.9(12)	0.3(12)	2.0(12)
C(7)	0.151(3)	-0.121(4)	0.322(2)	8.2(21)	2.2(12)	2.3(13)	-1.2(12)	0.3(14)	-1.4(10)
C(8)	0.262(2)	0.295(4)	0.197(2)	6.5(17)	2.4(13)	2.6(14)	-1.8(13)	1.2(12)	-1.5(13)
C(9)	0.192(2)	0.335(4)	0.113(2)	3.4(13)	2.0(12)	2.1(15)	-1.7(11)	-0.1(12)	1.3(12)
C(10)	0.220(3)	0.270(4)	0.018(2)	3.4(14)	3.0(15)	5.5(18)	0.4(12)	0.5(12)	2.9(13)
C(11)	0.319(3)	0.164(3)	0.012(2)	4.4(15)	0.9(11)	2.4(13)	-0.4(11)	0.8(11)	0.6(10)
C(12)	0.442(3)	0.216(4)	0.042(3)	3.4(16)	3.0(14)	5.9(18)	-1.2(12)	2.2(13)	0.6(13)
C(13)	0.452(2)	0.372(3)	0.115(2)	1.7(12)	1.2(12)	7.9(20)	1.4(9)	0.1(13)	3.0(13)
C(14)	0.308(3)	0.344(4)	0.213(2)	3.2(14)	4.4(15)	3.0(14)	0.6(12)	-2.0(12)	-0.5(13)
H(1)	0.084	0.125	0.263						
H(2)	-0.049	-0.014	0.134						
H(3)	0.037	-0.233	0.022						
H(4)	0.252	-0.250	0.011						
H(5)	0.361	-0.114	0.182						
H(6)	0.311	-0.265	0.332						
H(7)	0.192	-0.371	0.267						
H(8)	0.198	-0.035	0.377						
H(9)	0.085	-0.193	0.364						
H(10)	0.224	0.215	0.256						
H(11)	0.114	0.416	0.120						
H(12)	0.165	0.302	-0.050						
H(13)	0.306	0.027	-0.015						
H(14)	0.488	0.105	0.076						
H(15)	0.485	0.250	-0.027						
H(16)	0.407	0.481	0.076						
H(17)	0.543	0.401	0.128						
H(18)	0.445	0.245	0.253						
H(19)	0.404	0.467	0.254						

Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
219(2)	C(2)-C(1)-C(7)	128,8
217(2)	C(1)-C(2)-C(3)	125,4
230(3)	C(2)-C(3)-C(4)	125,1
222(3)	C(3)-C(4)-C(5)	114,2
221(2)	C(4)-C(5)-C(6)	123,2
211(3)	C(5)-C(6)-C(7)	111,4
210(3)	C(1)-C(7)-C(6)	113,4
215(3)	C(9)-C(8)-C(14)	125,5
220(3)	C(8)-C(9)-C(10)	119,5
	C(9)-C(10)-C(11)	119,0
	C(10)-C(11)-C(12)	125,1
	C(11)-C(12)-C(13)	114,7
	C(12)-C(13)-C(14)	115,0
	C(8)-C(14)-C(13)	110,7

^a Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n). ^b B_{ij} in 10^4 pm^2 ; der Temperaturfaktor mit den Grössen B_{ij} lautet: $T = \exp[-1/4(B_1 h^2 a^2 + \dots + 2B_{12} h a^* b^* + \dots)]$. Temperaturparameter der H-Atome: $B = 5 \times 10^4 \text{ pm}^2$; die Lageparameter der H-Atome wurden berechnet.

zu. Die Unregelmässigkeit der C—C-Abstände im C_7H_9 -Liganden deutet vielleicht auf eine gewisse Ringspannung hin, wie sie auch in anderen Cycloheptadienyl-Komplexen gefunden wurde [13].

NMR-Spektren

In Tabelle 2 sind die 1H -NMR-Spektren der neuen Komplexe zusammengefasst. Soweit erforderlich (III, IV und VI), wurden die Zuordnungen durch Doppelresonanz-Messungen gestützt. Die bei III, IV und VII getroffenen Zuordnungen von Methylenprotonen-Signalen hinsichtlich ihrer *endo*- oder *exo*-Positionen zum Zentralmetall gründen sich auf Betrachtungen an Modellen. In III tritt das Proton H_e (*exo*) bei ungewöhnlich hohem Feld in Resonanz, da es in starker Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem des C_8H_{11} -Ringes steht. Ein ähnlicher Effekt bedingt die relative Hochfeldverschiebung der Protonen H_d (*exo*) in VII. In IV nehmen die H_c (*exo*)-Protonen äquatoriale Position ein, die H_c (*endo*)-Wasserstoffe liegen axial und geraten damit in den abschirmenden Bereich des Ir-Atoms. Die Lage des Signals der Protonen H_a an der freien Doppelbindung in IV bei relativ hohem Feld lässt sich auf die Wechselwirkung mit den π -Elektronen an C_a und C_b zurückführen.

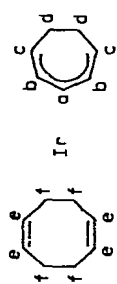
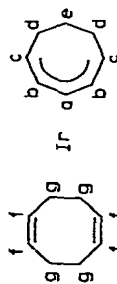
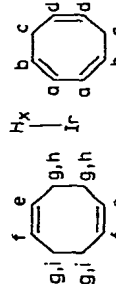
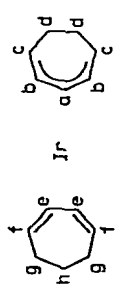
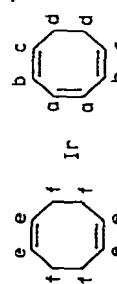
Die 1H -NMR-Befunde beweisen, dass das Zentralmetall in allen Komplexen Edelgaskonfiguration erreicht. In dieser Hinsicht unterscheidet sich etwa das Spektrum von III deutlich von dem der entsprechenden Rhodiumverbindung [1]. In letzterer erscheinen die Signale der olefinischen Protonen am C_8H_{11} -Liganden mit steigendem Feld in der Reihenfolge H_b , H_c , H_a , während bei III die Folge H_a , H_b , H_c beobachtet wird, d.h. in III fungiert der C_8H_{11} -Ring als 5-Elektronendonator, beim Rh-Komplex dagegen als fluktuierender 3-Elektronendonator [1].

Die NMR-Spektren liefern nicht nur eindeutige Beweise für die Konstitutionen der Verbindungen, sie zeigen darüber hinaus, dass die Komplexe in Lösung fluktuieren. Das dynamische Verhalten der Liganden ist dabei unterschiedlich.

Bei den Verbindungen II, III und VII liefert der COD-Ligand jeweils nur ein Signal für die olefinische und eines für die Methylenprotonen, was bereits darauf hindeutet, dass der COD-Ring in Lösung bei Raumtemperatur um die Metall-Ligand-Bindungsachse rotiert. Das Signalmuster der COD-Protonen in IV dagegen entspricht mit insgesamt 5 Resonanzen dem anderer Hydridoridium-Komplexe des Typs $[IrH(COD)(Cyclodien)]$ [3]. Bei IV setzt die Ligandenrotation erst oberhalb Raumtemperatur ein. So beobachtet man im 80 MHz-Spektrum ab ca. 315 K Verbreiterung der Signale H_e und H_f , die schliesslich bei 359 K zu einem breiten Singulett zusammenfallen; ähnliches gilt für die Resonanzen H_g , H_h und H_i . Bei 370 K entspricht das Spektrum des COD-Teiles in IV dem von II, III und VII. Dagegen erfährt weder das Signal H_x noch das Muster des 1,3,6- C_8H_{10} -Liganden im untersuchten Temperaturbereich von 198 bis 370 K irgendwelche Veränderungen, die auf einen intramolekularen H-Austausch ähnlich dem bei den $[IrH(Cyclodien)_2]$ -Komplexen [3] beobachteten schliessen lassen.

Die COD-Rotation in II und III lässt sich bei tiefer Temperatur einfrieren, auch hier sind die 1H -NMR-Spektren temperaturabhängig (bei VII wurde die Temperaturabhängigkeit nicht untersucht). Aus Gründen der besseren Übersicht-

TABELLE 2
 1H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE BEI RAUMTEMPERATUR

Verbindung	δ (ppm)	Inten- sität	Multipli- zität	Zuord- nung	Kopplungskonstanten (Hz)
 (II) ^a	5.56	1	tt	H _a	3J(H _a H _b) 5.9
	4.81	2	dd	H _b	3J(H _b H _c) 7.9
	3.87	2	m	H _c	4J(H _a H _c) 1.2
	3.44	4	s	H _e	
	2.22	8	s	H _f	
	2.04-1.52	4	m	H _d	
	6.08	1	t	H _a	3J(H _a H _b) 6.6
	4.19	2	dd	H _b	3J(H _b H _c) 8.6
 (III) ^a	3.48	2	m	H _c	2J[H _c (exo)H _c (endo)] 12.6
	3.22	4	s	H _f	3J[H _e (exo)H _d (endo)] 12.6
	2.23	8	s	H _g	3J[H _c (exo)H _d (exo)] 3.5
	2.05-1.17	5	m	H _d , H _e (endo)	
	0.56	1	qt	H _c (exo)	
	5.32	2	m	H _a	
	3.90	2	m	H _c	
	3.42	2	m	H _f	
 (IV) ^b	2.80	2	m	H _d	
	2.68	2	m	H _b	
	2.51	2	m	H _h	
	2.23	2	m	H _i	
	1.93	4	m	H _g	
	1.84	2	m	H _c (exo)	
	1.36	2	m	H _c (endo)	
	-11.14	1	s	H _x	
	5.35	1	tt	H _a	3J(H _a H _b) 6.4
	5.08	2	dd	H _b	3J(H _b H _c) 7.7
 (VI) ^a	4.67	2	m	H _c	4J(H _a H _c) 1.5
	4.10	2	m	H _c	
	3.62	2	m	H _f	
	2.29-1.47	10	m	H _d , H _g , H _h	
	7.28	2	m	H _a	
	6.36	2	m	H _b	
	5.65	2	m	H _c	
	4.50	4	s(br)	H _e	
	2.34	8	m	H _f	
	1.74	2	m	H _d (endo)	
1.44	2	m	H _d (exo)		
 (VII) ^c	5.08	2	dd	H _b	
	4.67	2	m	H _c	
	4.10	2	m	H _c	
	3.62	2	m	H _f	
	2.29-1.47	10	m	H _d , H _g , H _h	
	7.28	2	m	H _a	
	6.36	2	m	H _b	
	5.65	2	m	H _c	

^a Bruker WP 80; Benzol-d₆, Lösungsmittel als innerer Standard: δ (C₆D₅H) 7.15 ppm, ^b Bruker WH 270; Solvens und Standard wie bei ^a. ^c Bruker WH 270; Aceton-d₆, Lösungsmittel als innerer Standard: δ (C₃D₃HO) 2.06 ppm.

lichkeit wurden für das Studium des dynamischen Verhaltens insbesondere von II, III und VI die ^{13}C -NMR-Spektren herangezogen (vgl. Tabelle 3). Diesen Untersuchungen werden allerdings dadurch experimentelle Grenzen gesetzt, dass II und VI bei Temperaturerniedrigung auskristallisieren, noch bevor die Ligandenbewegungen zum Stillstand kommen. Lediglich bei III liess sich das Grenzspektrum der Tieftemperaturform erhalten.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von III zeigt bei 308 K 7 Signale, von denen beim Abkühlen nur die Resonanzen für C_a und C_e ständig beobachtbar sind, während alle anderen nacheinander im Untergrund verschwinden. Im Tieftemperaturspektrum erscheinen 16 Signale, d.h. eines für jedes C-Atom; das Molekül zeigt keinerlei Symmetrie mehr. Bei Raumtemperatur tritt demnach zur Rotation des COD-Liganden auch eine Bewegung des C_8H_{11} -Ringes, die in einem vorwiegend den Methylenbereich erfassenden schnellen Konformationswechsel besteht. Die bei Raumtemperatur aus dem ^1H - und dem ^{13}C -NMR-Spektrum abzuleitende lokale C_s -Symmetrie des $\text{IrC}_8\text{H}_{11}$ -Teiles würde eine ekliptische Konformation der CH_2 -Gruppen bedingen; diese stellt jedoch lediglich einen zeitlich gemittelten Zustand dar, bei tiefer Temperatur friert eine unsymmetrische gestaffelte Konformation ein. Eine solche konnten wir auch bei Bis(cyclooctadienyl)-chrom(II) nachweisen [14].

Bei II lässt sich mit Sicherheit nur das Einfrieren der COD-Ligandenrotation bei tiefer Temperatur nachweisen; aus zwei ^{13}C -Resonanzen für den COD-Ring bei 338 K entstehen im Spektrum bei 233 K vier Signale. Die weitere Veränderung des Spektrums bei 203 K weist jedoch darauf hin, dass auch hier bei noch tieferer Temperatur eine zusätzliche lokale Symmetrierniedrigung des IrC_7H_9 -Teils von C_s nach C_1 zu erwarten ist, wiederum bedingt durch das Einfrieren des Konformationswechsels im Methylenbereich zugunsten einer gestaffelten Anordnung, wie sie die Röntgenstruktur-Analyse für den entsprechenden C_7H_9 -Liganden in VI ausweist.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von VI schliesslich geben im experimentell zugänglichen Temperaturbereich zwischen 338 und 198 K lediglich die gegenseitige Verschiebung einiger Signale und bei 198 K zusätzlich eine deutliche Verbreiterung aller Resonanzen mit Ausnahme der von C_a zu erkennen. Die Tieftemperaturform von VI sollte gemäss dem Ergebnis der Röntgenbeugungs-Analyse 14 Signale erwarten lassen.

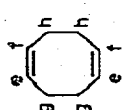
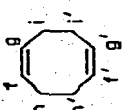
Aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren lässt sich insgesamt ableiten, dass die Aktivierungsenergien für die Ligandenbewegung in den Komplexen in der Reihenfolge IV, III, II, VI abnehmen.

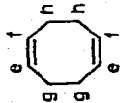
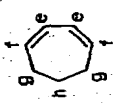
Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Sauerstoffausschluss durchgeführt werden. Die Ausgangsverbindungen $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (I) und $[\text{Ir}(1,3\text{-C}_7\text{H}_{10})_2\text{Cl}]$ (V) wurden gemäss Literaturvorschrift erhalten [15].

(1) (1-5- η -Cycloheptadienyl)(1,2,5,6- η -1,5-cyclooctadien)iridium(I) (II). Zu einer Suspension von 820 mg (1.22 mmol) I in 35 ml Ether fügt man 1.5 ml 1,3,5-Cycloheptatrien und tropft bei 195 K eine Grignard-Lösung, bereitet aus 89 mg (3.66 mmol) Mg und 0.37 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 25 ml Ether, im Verlauf von 10 min zu. Man lässt allmählich auf Raumtemperatur aufwärmen und bestrahlt

TABELLE 3
¹³C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE ^a

Verbindung	T (K)	δ (ppm)	Zuordnung	T (K)	δ (ppm)	Zuordnung	T (K)	δ (ppm)	Zuordnung
 (II)	338	101.60	C _a	233	101.74	C _a	203	101.74	C _a
		91.33	C _b		90.77	C _b		91.0(br)	C _b
		65.34	C _c		64.39(br)	C _c		60.91(br)	C _c
		55.88	C _e , C _f		61.21(br)	C _e		49.1(br)	C _f
		36.20	C _d		49.38 (br)	C _f			
		34.72	C _g , C _h		36.7(br)	C _g			
					35.89(br)	C _d			
					33.4(br)	C _h			
					114.96	C _a			
					84.10	C _b			
 (III)	308	114.04	C _a	198	114.96	C _a			
		84.10	C _b , C _{b'}		84.58	C _b			
		60.3(br)	C _f , C _{g'}		82.41	C _{b'}			
			C _{f'} , C _g		68.57	C _f			
		45.46	C _e , C _{e'}		64.54	C _{f'}			
		35.22	C _h , C _{h'}		56.29	C _g			
			C _{h'} , C _h		48.06	C _{g'}			
			C _d , C _{d'}		47.72	C _g			
			C _e		28.52	C _{g'}			
					21.48	C _e			

308	 (IV)	C _a	87.24	93.56	198	93.76	C _a
		C _b	61.10	87.96		87.89(br)	C _b
338	 (VI)	C _f	60.91	74.33		73.4(br)	C _e
		C _d	54.38	69.52		59.52(br)	C _c
		C _b	43.00	35.81(br)		35.36(br)	C _d
		C _g	34.03	35.38		33.6(br)	C _f
		C _h	33.82	27.83(br)		27.5(br)	C _g
		C _c	29.84	27.11		25.4(br)	C _h
		C _e	93.34				
		C _a	88.17				
		C _b	74.80				
		C _e	60.13				
C _f	37.02						
C _d	35.41						
C _h	28.52						
C _g	27.08						

^a Bruker WP 80; 20.115 MHz; Toluol-d₆ (II, III, VI) bzw. Benzol-d₆ (IV), br = breit.

5 h unter Kühlen des Kolbens mit Leitungswasser mit dem UV-Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Typ Q 81, Fa. Heraeus, Hanau), der ca. 3 cm von der Kolbenwand entfernt ist. Danach werden Solvens und überschüssiges Olefin abgezogen. Den Rückstand eluiert man dreimal mit je 50 ml Hexan und filtriert über Al_2O_3 (Merck; 5% H_2O). Nach Einengen der schwarzbraunen Lösung wird an $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{H}_2\text{O}$ unter Verwendung einer 50 cm langen und 1.5 cm weiten Säule bei 250 K mit Hexan chromatographiert. Aus dem Eluat der ersten Zone kristallisieren bei Tiefkühlung 560 mg (1.42 mmol; 58%) II in gelben Nadeln aus; Schmp. 357.5 K. (Gef.: C, 45.89; H, 5.51; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ^{193}Ir , 394. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Ir}$ ber.: C, 45.78; H, 5.38%; Mol.-Masse, 393.55).

(2) (1,2,5,6- η -1,5-Cyclooctadien)(1-5- η -cyclooctadienyl)iridium(I) (III) und Hydrido(1,2,5,6- η -1,5-cyclooctadien)(1-4- η -1,3,6-cyclooctatrien)iridium(I) (IV). Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 1. Ansatz: 3.0 g (4.47 mmol) I und 4 ml eines Gemisches von 1,3,5- und 1,3,6-Cyclooctatrien in 60 ml Ether; Grignard-Lösung aus 330 mg (13.58 mmol) Mg und 1.4 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 50 ml Ether. Aus dem Eluat der ersten bei der Chromatographie erhaltenen gelben Zone erhält man 2.43 g (5.95 mmol; 67%) II in braunen Drusen; Schmp. 330.5 K. (Gef.: C, 47.35; H, 5.81; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ^{193}Ir , A08. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{Ir}$ ber.: C, 47.15; H, 5.69%; Mol.-Masse, 407.58).

Die zweite, rote Zone der Chromatographie liefert 210 mg IV (Rohausbeute, 5.8%), verunreinigt durch einen roten Zweikernkomplex. Nach mehrfacher Umkristallisation aus Pentan unter Tiefkühlung erhält man IV in nahezu farblosen Blättchen; Zers. ab 331 K. (Gef.: C, 46.72; H, 5.65; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ^{193}Ir , 408. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{Ir}$ ber.: C, 47.15; H, 5.69%; Mol.-Masse, 407.58).

(3) (1-4- η -1,3-Cycloheptadien)(1-5- η -cycloheptadienyl)iridium(I) (VI). Zu einer Suspension von 700 mg (1.68 mmol) V in 20 ml Ethanol gibt man 650 mg Na_2CO_3 (wasserfrei) und rührt 4.5 h bei Raumtemperatur. Das Solvens wird abgezogen, der Rückstand mit insgesamt 150 ml Hexan eluiert und über $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{H}_2\text{O}$ filtriert. Nach Einengen und Abkühlen der gelben Lösung erhält man 150 mg (0.395 mmol; 23.5%) hellgelbes, kristallines VI; Schmp. 308.5 K. (Gef.: C, 44.40; H, 5.10; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ^{193}Ir , 380. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Ir}$ ber.: C, 44.31; H, 5.05%; Mol.-Masse, 379.52).

(4) (1,2,5,6- η -1,5-Cyclooctadien)(1-6- η -1,3,5-cyclooctatrien)iridiumhexafluorophosphat (VII). Zu 230 mg (10 mmol) Na-Staub in 40 ml THF gibt man 520 mg (5 mmol) Cyclooctatetraen und rührt 0.5 h. Sodann wird eine Lösung von 672 mg (1 mmol) I in 30 ml THF innerhalb 30 min zugetropft, wobei die Farbe der Reaktionsmischung rasch von gelb nach braunschwarz umschlägt. Man rührt weitere 2 h, zieht das Solvens ab und trocknet am Hochvakuum. Der Rückstand wird mit Pentan auf eine Fritte gespült, die ca. 30 g $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{H}_2\text{O}$ enthält und mit Eis gekühlt ist. Man eluiert langsam mit kleinen Portionen Pentan unter gelegentlichem Umrühren der Al_2O_3 -Schicht, bis das Filtrat nahezu farblos abläuft. Die gelbe Lösung wird unter starkem Rühren tropfenweise mit HPF_6 versetzt (Überschuss vermeiden). Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen, in Aceton gelöst und durch Eintropfen in Ether wieder ausgefällt. Mehrmaliges Umfällen liefert 290 mg (0.526 mmol; 26.3%) analysenreines Produkt; $\nu(\text{P-F})$, 828 cm^{-1} (KBr). (Gef.: C, 34.79; H,

4.36; Mol.-Masse des Kations $[C_{16}H_{22}Ir]^+$ massenspektrometr. durch Felddesorption, bezogen auf ^{193}Ir , 407. $C_{16}H_{22}F_6IrP$ ber.: C, 34.84; H, 4.02%; Mol.-Masse des Kations, 406.57).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Müller, H.-O. Stühler und W. Goll, Chem. Ber., 108 (1975) 1074.
- 2 J. Müller, W. Holzinger und H. Menig, Angew. Chem., 88 (1976) 768; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 702.
- 3 J. Müller und H. Menig, J. Organometal. Chem., 181 (1979) 387.
- 4 J. Müller, H.-O. Stühler, G. Huttner und K. Scherzer, Chem. Ber., 109 (1976) 1211.
- 5 J. Chatt und L.M. Venanzi, J. Chem. Soc., (1957) 4735.
- 6 E.O. Fischer und U. Zahn, Chem. Ber., 92 (1959) 1624.
- 7 S.D. Robinson und B.L. Shaw, Tetrahedron Lett., (1964) 1301.
- 8 J. Evans, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 2668.
- 9 K. Moseley und P.M. Maitlis, J. Chem. Soc. A, (1970) 2884.
- 10 K. Moseley, J.W. Kang und P.M. Maitlis, Chem. Commun., (1969) 1155.
- 11 K. Moseley, J.W. Kang und P.M. Maitlis, J. Chem. Soc. A, (1970) 2875.
- 12 P.T. Draggett, M. Green und S.F.W. Lowrie, J. Organometal. Chem., 135 (1977) C60.
- 13 H. Schmid und M.L. Ziegler, Chem. Ber., 109 (1976) 125.
- 14 J. Müller, W. Holzinger und F.H. Köhler, Chem. Ber., 109 (1976) 1222.
- 15 G. Winkhaus und H. Singer, Chem. Ber., 99 (1966) 3610.