

ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

LXIV *. MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN VERSCHIEDENARTIGEN ÜBERGANGSMETALLEN: DIE ELEMENTKOMBINATIONEN COBALT / IRIDIUM UND RHODIUM / IRIDIUM SOWIE IHRE ORGANISCHE UND METALLORGANISCHE "CYCLOPROPANIERUNG"

ROLF HÖRLEIN **, WOLFGANG A. HERRMANN*, CRAIG E. BARNES, CORNELIA WEBER,
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
 D-8046 Garching (Deutschland)*

CARL KRÜGER,

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim / Ruhr (Deutschland)

MANFRED L. ZIEGLER und THOMAS ZAHN

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 29. September 1986)

Summary

The metal combinations, cobalt/iridium and rhodium/iridium, exhibiting formal double bonds, are readily and cleanly obtained as the heterodinuclear organometallic compounds $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{M}'(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)$ (**1–4**; R = H, CH₃; M/M' = Co/Ir and Rh/Ir, respectively). By the well-established cyclopropanation reaction with diazoalkanes, compounds **1–4** yield their μ -alkylidene derivatives **5**, **6**, **7** and **8a–e**, of which the formal M/M' bond order is reduced to 1. Sulfur dioxide and **4** analogously produce the cyclic RhIrS compound **9**. The heterotrinary complexes **10–12** are examples of 46e- and 48e-cluster molecules and result either from side-reactions in the synthesis of **1** and **4**, or from a straightforward synthesis. The structural details of the reported complexes **1** (metal combination Co/Ir), **5** (Co/Ir), **8a** (Rh/Ir), **10** (Rh₂/Ir) and **12** (Co₂/Ir) have been determined.

Zusammenfassung

Über formale Doppelbindungen verknüpft, sind die Elementkombinationen Cobalt/Iridium und Rhodium/Iridium in den heterodinuclearen Organometall-

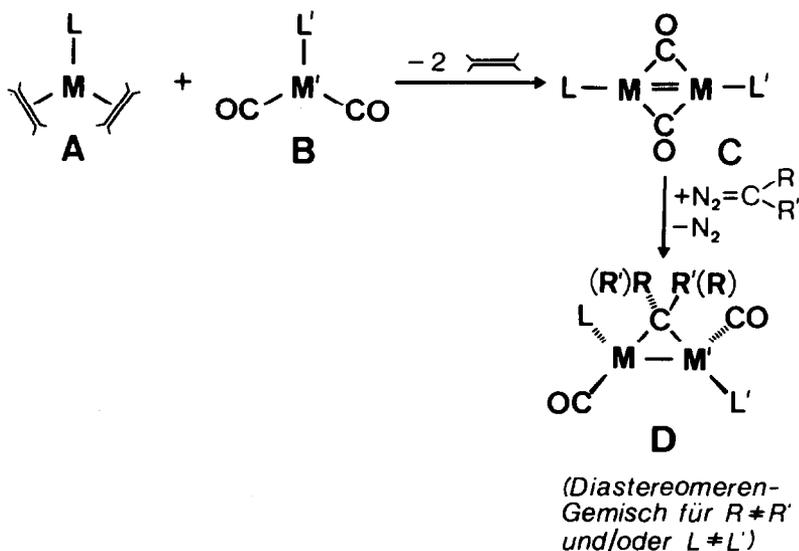
* Auszug aus der Dissertation R. Hörlein, Technische Universität München 1986. LXIII. Mitteil. vgl. Ref. 1.

** Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie (1984–1986).

Komplexen der Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{M}'(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)$ (**1–4**; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M}/\text{M}' = \text{Co}/\text{Ir}$ bzw. Rh/Ir) präparativ bequem und übersichtlich realisierbar. In Cyclopropanierungsreaktionen mit Diazoalkanen ergeben sie nach bekanntem Muster unter Erniedrigung der M/M' -Bindungsordnung auf 1 die μ -Alkyliden-Derivate **5, 6, 7** und **8a–e**. Aus Schwefeldioxid und **4** erhält man sinngemäss den cyclischen RhIrS -Komplex **9**. Entweder Nebenprodukte der Synthesen von **1** und **4** oder auch gezielt darstellbar, präsentieren sich die heterotrinnuclearen Komplexe **10–12** als Beispiele von 46e- bzw. 48e-Clustermolekülen. Strukturchemisch sind die hier beschriebenen Komplexe **1** (Elementkombination Co/Ir), **5** (Co/Ir), **8a** (Rh/Ir), **10** (Rh_2/Ir) und **12** (Co_2/Ir) erfasst.

Einleitung

Bei der Synthese von μ -Alkyliden-Komplexen der Übergangsmetalle haben sich Metall–Metall-Doppelbindungen enthaltende Ausgangsverbindungen in hervorragender Weise bewährt. Wegen ihrer Isolobal-Stellung zu Olefinen eröffnen sie nämlich eine metallorganische Variante der Cyclopropanierungsreaktion mit Diazoalkanen [2a–c]. So stellte sich auch die wichtige präparative Aufgabe, für heterometallische Varianten der Verbindungsklasse **C** übersichtliche Syntheserouten zu gestalten. Nachfolgend berichten wir nunmehr ausführlicher über Synthese, Reaktivität und Struktur von Mehrfachbindungssystemen der allgemeinen Konstitutionsformel **C**, die nach Stone et al. sowie zeitgleichen Untersuchungen in unserem Laboratorium zugänglich sind [3a–f]. Das Syntheseprinzip besteht nach Schema 1 in der Kombination von substitutionslabilen π -Ethylen-Komplexen vom Typ **A** mit substitutionsresistenten Metallcarbonyl-Verbindungen **B**.

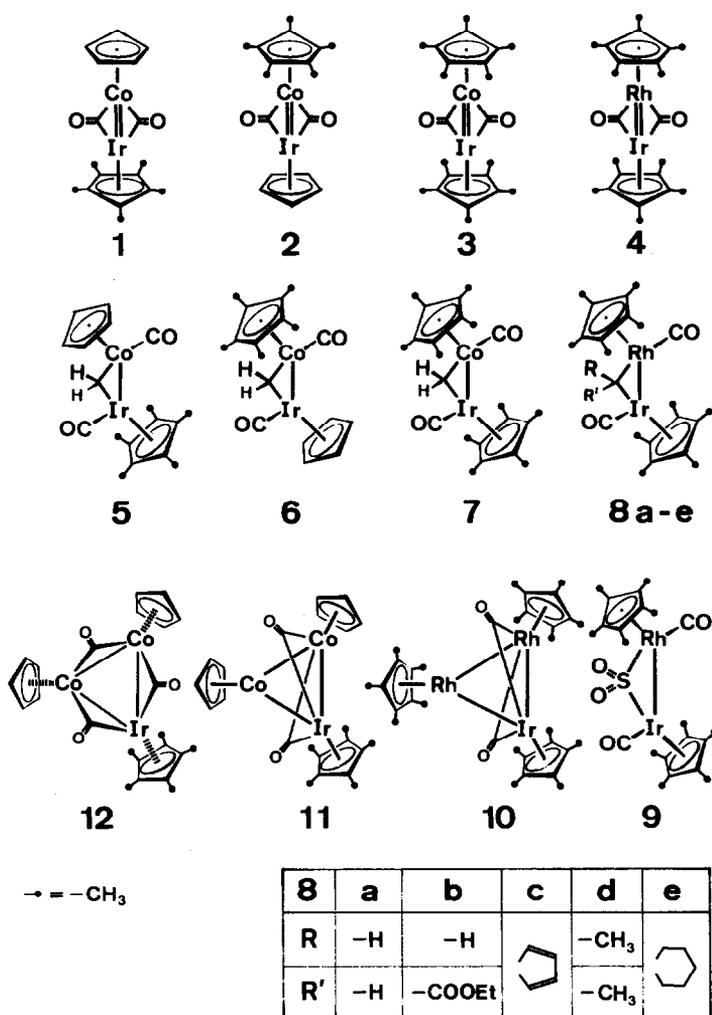


SCHEMA 1

Ergebnisse und Diskussion

Diesem zunächst frei variierbar erscheinenden Aufbauprinzip sind infolge der unterschiedlichen Reaktivität der π -Ethylen-Komplexe Beschränkungen auferlegt: Die Derivate 1–4 aus der Konstitutionsreihe C lassen sich nicht durch Umsetzung des π -Ethylen-Iridium-Komplexes (Typ A; $M = \text{Ir}$) mit den Carbonyl-Bausteinen der Formel B ($M' = \text{Co}, \text{Rh}$) erhalten, doch führt die inverse Kombination ($M = \text{Co}, \text{Rh}; M' = \text{Ir}$) in glatter Reaktion zu den gewünschten Produkten.

Diese Mehrfachbindungssysteme sind dann besonders stabil, wenn sie die permethylierten Ringliganden C_5Me_5 tragen ($\text{Me} = \text{CH}_3$). So erweisen sich die Verbindungen 1 und 2 mit der Kombination aus Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden in Lösung als extrem luftempfindlich, während die



SCHEMA 2

TABELLE 1

EXPERIMENTELL ERMITTELTE METALL-METALL-ABSTÄNDE (pm) FÜR "EINFACHBINDUNGEN" IN KOMPLEXEN VOM TYP D

M/M'	d(M-M')	Ref.	Summe der Kovalenzradien nach Ref. 7
Co/Co	247-250	3b	250
Rh/Rh	261-267	3b	268
Ir/Ir	266-291	6a,b	272
Co/Ir (5)	262.4	diese Arbeit	261
Rh/Ir (8a)	268.9	diese Arbeit	270

Lösungen der an beiden Ringliganden permethylierten Systeme 3 und 4 nur schwach luftempfindlich sind (Schema 2).

Die Umsetzung homodinuclearer Metall-Metall-Mehrfachbindungen mit geeigneten Carbovorstufen (z.B. Diazoalkanen) erwies sich in der Vergangenheit als leistungsfähige Methode zur Synthese von Dimetallacyclopropanen [2a-c]. Auch die heterodinuclearen Systeme 1-4 ergeben übersichtlich die Dreiringverbindungen 5-7 und 8a-e (Schema 2); in methodischer Anlehnung an die vorhergehenden Reaktionen ergibt Schwefeldioxid die RhIrS-Dreiringstruktur 9 [4a,b].

Die Synthese der Mehrfachbindungssysteme 1 und 4 endet nicht auf dieser Stufe, sondern führt unter Addition eines weiteren ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)M-Fragments (R = H, CH₃; M = Co, Rh) zu den dreikernigen Clustermolekülen 10 und 11 [3b,d]. In einer mechanistisch ungeklärten Nebenreaktion erhält man bei der Synthese von 1 auch die Verbindung 12 [3c], die sich in ihren Eigenschaften der bekannten Referenzverbindung [($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Rh($\mu\text{-CO}$)]₃ [5] anschliesst.

Das Verbindungspaar 1/5 bietet die Möglichkeit zum strukturellen Vergleich einer zweifach carbonylverbrückten Metall-Metall-Doppelbindung mit der zugehörigen methylenverbrückten Metall-Metall-Einfachbindung, der sich die methylenverbrückte Metall-Metall-Einfachbindung im Komplex 8a in struktureller Hinsicht anschliesst*. Wenngleich die Zuordnung von Metall-Metall-Bindungsordnungen aufgrund von experimentell ermittelten Bindungsabständen nicht immer schlüssig ist [6], so stehen die gefundenen Strukturdaten der Komplexe 1, 5 und 8a mit den qualitativen Voraussagen der Edelgasregel in Einklang. Für Dimetallacyclopropane der allgemeinen Struktur D (Schema 1) erwartet man nämlich Metall-Metall-Einfachbindungen.

In grösserer Zahl vorliegende Strukturanalysen bestätigen diesen Sachverhalt insofern, als die Metall-Metall-Abstände für die hier in Betracht kommenden Derivate der Cobalt-, Rhodium- und Iridium-Reihen nach Tab. 1 nur wenig kürzer als die Summe der Kovalenzradien sind.

Die CoIr-Bindung im Edukt 1 sollte formal einer Doppelbindung entsprechen und deshalb wegen der sonst gleichen Stützliganden deutlich kürzer sein als jene im Methylen-Addukt 5, zumal sich die doppelte Metall-Metall-Verbrückung auf die Bindungsverkürzung zu kaum mehr als 5 pm niederschlagen dürfte (vgl. die Struktur

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung (vgl. Tab. 7-11) der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen 1, 5, 8a, 10 und 12 können bei den Autoren (C.K. und M.L.Z.) angefordert werden.

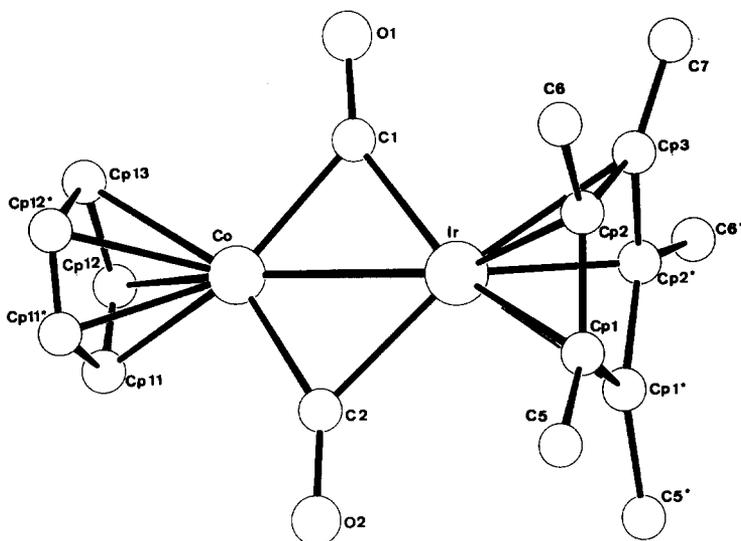


Fig. 1. Molekülstruktur des CoIr-Komplexes 1. In der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige Moleküle, von denen hier Molekül 1 gezeigt ist.

von $(\mu\text{-C}_5\text{Br}_4)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$: $d(\text{Rh}-\text{Rh})$ 261.2(2) pm [8]). Akzeptiert man den für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ mit 232.0(1) pm gefundenen Metall-Metall-Abstand als vorläufigen Orientierungswert für CoCo-Doppelbindungen [9], so erwartet man für strukturanaloge RhRh- und IrIr-Systeme Werte um 248 bzw. 250 pm; für CoIr-Verbindungen interpoliert man 241 pm. Der experimentell ermittelte CoIr-Abstand des Dimetallacyclopropan-Vorläufers 1 beträgt 245 pm und befriedigt somit

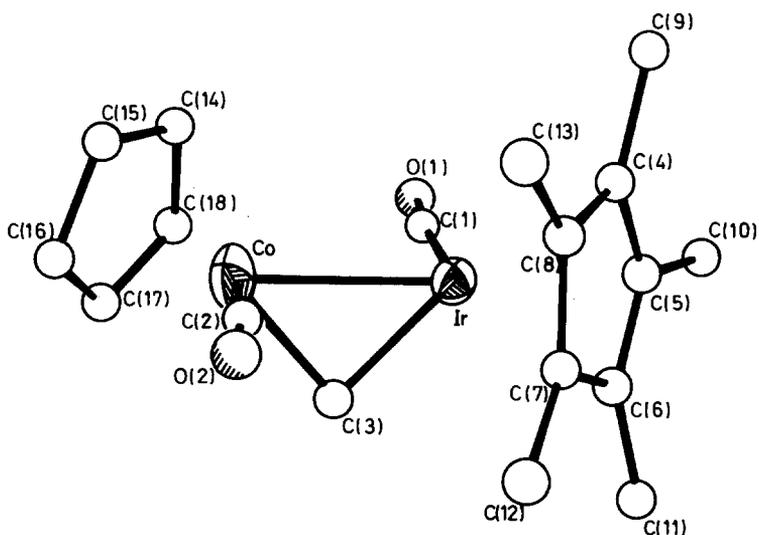


Fig. 2. Molekülstruktur des heterodinuclearen μ -Methylen-Komplexes 5.

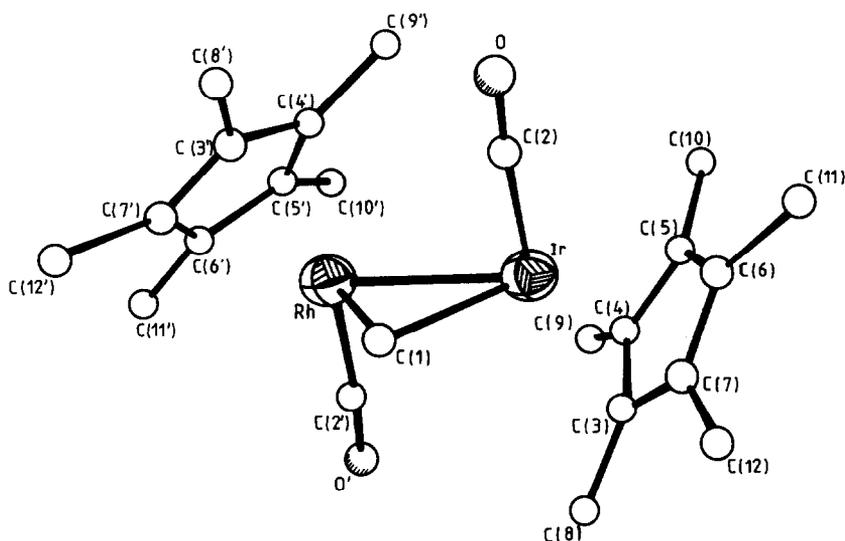


Fig. 3. Molekülstruktur des heterodinuclearen μ -Methylen-Komplexes **8a**.

die hier vorgenommene grobe Abschätzung von Metall–Metall-Bindungslängen innerhalb einer gegebenen Verbindungsklasse (Tab. 4).

Bindungstheoretische Betrachtungen am hypothetischen Molekül $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3^-$

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER DER VERBINDUNG 1 (Mittelwerte aus den beiden unabhängigen Molekülen)

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (°)	
Co–Ir	245(2)	Co–C(1)–Ir	82(2)
Co–C(1)	183(8)	Co–C(2)–Ir	81(2)
Co–C(2)	186(4)	C(1)–Co–C(2)	102(6)
		C(1)–Ir–C(2)	96(2)

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER DES HETERODINUCLEAREN μ -METHYLEN-KOMPLEXES 5

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (°)	
Co–Ir	262.4(1)	Co–C(3)–Ir	81.7(3)
Co–C(2)	174.9(11)	C(3)–Ir–Co	48.3(2)
Co–C(3)	197.8(7)	Ir–Co–C(3)	50.0(2)
Ir–C(1)	179.9(8)	Ir–Co–C(2)	92.2(3)
Ir–C(3)	203.1(8)	C(3)–Co–C(2)	95.2(4)
		Co–C(2)–O(2)	173.7(9)
		Co–Ir–C(1)	88.0(2)
		C(3)–Ir–C(1)	90.8(4)
		Ir–C(1)–O(1)	173.0(7)

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER DES HETERODINUCLEAREN μ -METHYLEN-KOMPLEXES **8a**^a

Bindungsabstände (pm) ^a		Bindungswinkel (°)	
Rh-Ir	268.9(1)	Rh-C(1)-Ir	81.2(3)
		Ir-Rh-C(1)	49.4(2)
		Rh-Ir-C(2)	93.9(2)
		C(1)-Ir-C(2)	90.3(3)
		Ir-C(2)-O	176.1(8)

^a Die Lage Ir ist statistisch von Ir und Rh im Verhältnis 1/1 besetzt. Weitere Abstandsangaben sind daher nicht sinnvoll.

$\text{Rh}_3(\mu_3\text{-CO})_2$, die sich auf die Kombination der Fragmente $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}$ stützen, führten zur Voraussage, dass die Carbonyl-Liganden das Metall-Dreiecksgerüst asymmetrisch überbrücken [10]. Dies konnte unabhängig voneinander in der Arbeitsgruppe von Stone am Beispiel des isolierbaren, homotrinnuclearen Rh_3 -Derivats $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-CO})_2$ [3b] und in unserer Arbeitsgruppe anhand des heterotrinnuclearen Co_2Ir -Systems $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\mu_3\text{-CO})_2$ (**11**) [3d] belegt werden.

Die neue Rh_2Ir -Verbindung **10** schliesst sich diesem Strukturtypus an (Fig. 4, Tab. 5). Die beiden Carbonylgruppen nehmen allerdings eine geometrische Mittelstellung zwischen einer μ_2 - und einer μ_3 -Koordination ein: Die Atome C(1) und C(2) sind nahezu äquidistant zu den Metallatomen Rh(1) und Ir (204 pm, Mittelwert), die Abstände zu Rh(2) jedoch sehr viel länger (219 pm, Mittelwert). Die RhRh- und RhIr-Abstände liegen alle im Bereich von Metall-Metall-Einfachbin-

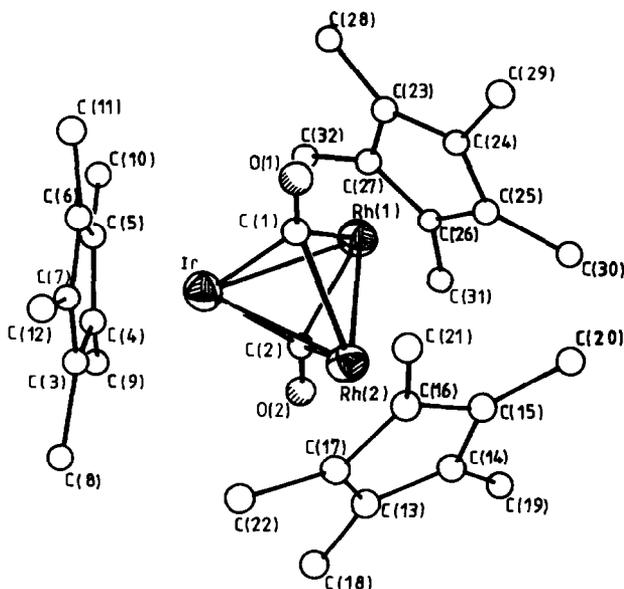


Fig. 4. Molekülstruktur des dreikernigen Clustermoleküls **10**.

TABELLE 5

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER DES DREIKERNIGEN Rh₂Ir-CLUSTERMOLEKÜLS 10^a

<i>Bindungslängen (pm)</i>			
Rh(1)–Rh(2)	258.9(1)	Rh(1)–C(1)	205(1)
Rh(1)–Ir	263.2(1)	Rh(1)–C(2)	205(1)
Rh(2)–Ir	260.8(1)	Rh(2)–C(1)	217(1)
Ir–C(1)	201 (2)	Rh(2)–C(2)	221(1)
Ir–C(2)	205 (1)		
C(1)–O(1)	121 (2)		
C(2)–O(2)	118 (2)		
Rh(1)–C(23...27)	219.4–227.5 ^b		
Rh(2)–C(13...17)	219.1–224.0 ^b		
Ir–C(3...7)	220.7–223.2 ^b		
<i>Bindungswinkel (°)</i>			
Rh(1)–Rh(2)–Ir	60.8(0)	Rh(2)–C(2)–Ir	75.4(0)
Rh(1)–Ir–Rh(2)	59.2(0)	Rh(1)–C(1)–O(1)	133.8(8)
Rh(2)–Rh(1)–Ir	59.9(0)	Rh(2)–C(1)–O(1)	130.2(7)
Rh(1)–C(1)–Ir	80.9(0)	Ir–C(1)–O(1)	135.7(9)
Rh(1)–C(2)–Ir	80.0(0)	Rh(1)–C(2)–O(2)	135.2(9)
Rh(1)–C(1)–Rh(2)	75.5(0)	Rh(2)–C(2)–O(2)	130.0(8)
Rh(1)–C(2)–Rh(2)	74.7(0)	Ir–C(2)–O(2)	136.6(9)
Rh(2)–C(1)–O(1)	133.8(8)		

^a Die Lage Ir ist statistisch von Ir und Rh im Verhältnis 1/1 besetzt. Rh(1) hat ein Ir/Rh-Verhältnis von 1/2, Rh(2) hat ein Ir/Rh-Verhältnis von 1/3. ^b Fehlerabweichung ca. ±1.0 pm.

dungen (Tab. 1, Tab. 5). Die Kristallstruktur lässt sich somit formal in die heterodinucleare Vorläuferkomponente 4 und das (η^5 -C₅Me₅)Rh-Fragment zerlegen, womit die Synthese gedanklich nachvollziehbar ist.

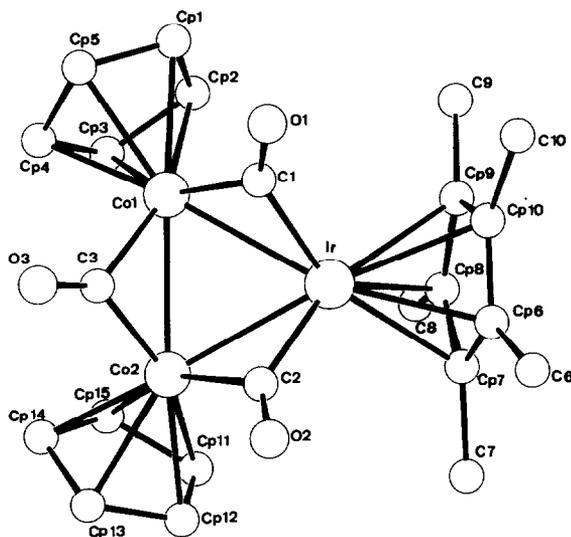
Fig. 5. Struktur des dreikernigen Co₂Ir-Clustermolleküls 12.

TABELLE 6

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER DES Co_2Ir -CLUSTERMOLEKÜLS 12

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel ($^\circ$)	
Co(1)–Co(2)	242.9(1)	Ir–C(1)–Co(1)	81.3(3)
Co(1)–C(1)	192.4(7)	Ir–C(2)–Co(2)	81.0(3)
Co(1)–C(3)	187.9(7)	Co(1)–C(3)–Co(2)	80.4(3)
Ir–Co(1)	254.7(1)		
Ir–Co(2)	253.0(1)		
Co(2)–C(2)	194.9(7)		
Co(2)–C(3)	188.5(7)		
Ir–C(1)	198.5(7)		
Ir–C(2)	194.9(7)		

Hervortretendes Strukturmerkmal der im Gegensatz zu **10** edelgaskonfigurierten, dreikernigen Co_2Ir -Verbindung **12** ist die *all-cis*-Geometrie identischer bzw. analoger Liganden bezüglich des Metalldreiecks (Fig. 5): Während die drei nahezu symmetrischen Carbonyl-Brücken oberhalb dieser Ebene liegen, weisen die drei Fünfringliganden in die entgegengesetzte Richtung. Die unterschiedlichen Kovalenzradien von Cobalt und Iridium äussern sich zwar in den Metall–Metall-Abständen sehr deutlich, sind aber bei den Carbonyl-Brücken weniger stark ausgeprägt (Tab. 6).

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt (N_2 -Schutz; Schlenk-Technik). Als stationäre Phasen bei der säulenchromatographischen Produktaufarbeitung wurden stickstoffgesättigtes Kieselgel (Akt. II–III) der Korngrösse 0.063–0.200 mm (Fa. Merck Darmstadt, Art. Nr. 7734), stickstoffgesättigtes Kieselgel silanisiert (Akt. II–III) der Korngrösse 0.063–0.200 mm (Fa. Merck Darmstadt, Art. Nr. 7719) oder stickstoffgesättigtes Florisil der Korngrösse 0.075–0.150 mm (Fa. Merck Darmstadt, Art. Nr. 12999) verwendet.

Kommerziell nicht erhältliche Laborpräparate sind mit den angewendeten Arbeitsvorschriften nachfolgend aufgelistet: (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(π -ethylen)cobalt [11a,b], Bis(π -ethylen)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt [12], Bis(π -ethylen)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium [13], Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt [14a,b], Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium [4a,15], Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)iridium [16], Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium [17], Diazomethan [18], Diazocyclopentadien [19], Acetonhydrazon [20], Cyclohexanonhydrazon [21].

(1) *Di*(μ -carbonyl)[{(η^5 -cyclopentadienyl)cobaltio}(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(Co=Ir)] (**1**) und die Co_2Ir -Dreikernverbindung **12**

Eine Lösung von 1.30 g (3.4 mmol) (η^5 - C_5Me_5) $\text{Ir}(\text{CO})_2$ in 30 ml n-Hexan wird innerhalb einer Stunde mit einer Lösung von 300 mg (1.7 mmol) (η^5 - C_5H_5) $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 30 ml n-Hexan versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkelrot, und es fallen schwarze Kristalle aus. Man lässt die Mischung bei -35°C

über Nacht stehen, um die Kristallisation zu vervollständigen. Die Kristalle werden abgesaugt, in Toluol gelöst und einer Säulenchromatographie unterworfen (Säulendim. 1.2×60 cm, SiO_2 , -10°C). (Unverbrauchtes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2$ kann aus der Mutterlauge zurückgewonnen werden.) Mit Toluol/Diethylether (10/1 Vol.-Teile) eluiert man die dinucleare Verbindung **1** in einer violetten Zone, die von einer braunen Zone der Dreikernverbindung **12** dicht gefolgt wird. Die Verbindungen werden aus Toluol/n-Hexan-Gemischen umkristallisiert und ergeben 1.40 g **1** (80%, bez. auf $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$) bzw. 100 mg **12** (9%, bez. auf $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$). Beide Verbindungen sind in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich.

1: Elementaranalyse: Gef.: C, 40.10; H, 3.97; Co, 11.61; Ir, 37.99; Molmasse 508 (EI-MS, ^{193}Ir); $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{CoIrO}_2$ (507.48) ber.: C, 40.23; H, 3.97; Co, 11.88; Ir, 37.87%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1728 (KBr), 1728 (CH_2Cl_2), 1750 (n-Hexan). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , $+28^\circ\text{C}$): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.62 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.72 ppm [s, 5H].

12: Elementaranalyse: Gef.: C, 41.79; H, 3.85; Ir, 28.71; Molmasse 660 (EI-MS, ^{193}Ir); $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{IrO}_3$ (659.52) ber.: C, 41.89; H, 3.82; Ir, 29.14%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1744sst, 1800sst (KBr), 1780sst, 1818 (CH_2Cl_2). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , $+28^\circ\text{C}$): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.76 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.70 ppm [s, 10H].

(2) *Di(μ -carbonyl)[(η^5 -cyclopentadienyl){(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobaltio} iridium($\text{Co}=\text{Ir}$)] (2)*

Zu einer Lösung von 560 mg (1.8 mmol, 20 Mol-% Überschuss) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2$ in 10 ml n-Hexan wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 360 mg (1.4 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 10 ml n-Hexan binnen 1 h getropft; anschliessend erwärmt man die Lösung 10 min auf 50°C , die sich dabei tiefviolett färbt. Es beginnt die Abscheidung von Kristallen, die in der Tiefkühltruhe (-35°C) vervollständigt wird. Die tiefvioletten Kristalle von **2** werden auf einer D3-Fritte gesammelt und mit wenig n-Hexan gewaschen. Aus der Mutterlauge kann säulenchromatographisch weiteres **2** gewonnen werden (Säulendim. 2.0×60 cm, Florisil, -10°C). n-Hexan entwickelt unverbrauchtes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ als orangefarbene Zone. Mit n-Hexan/Diethylether (1/1 Vol.-Teile) eluiert man unumgesetztes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2$ im Gemisch mit der olivfarbenen Dreikernverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\mu\text{-CO})_2[(\eta^2\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2$. Mit Diethylether als Elutionsmittel erhält man schliesslich das Produkt in einer intensiv violetten Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird **2** aus Diethylether/n-Hexan bei -35°C umkristallisiert. Gesamtausbe. 90 mg (10%, bez. auf $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 39.9; H, 3.9; Co, 11.5; Ir, 36.0; Molmasse 508 (EI-MS, ^{193}Ir); $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{CoIrO}_2$ (507.47) ber.: C, 40.23; H, 3.97; Co, 11.61; Ir, 37.87%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1720 (KBr), 1741 (THF). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , $+28^\circ\text{C}$): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.42 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.92 ppm [s, 5H].

(3) *Di(μ -carbonyl)[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl){(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobaltio} iridium($\text{Co}=\text{Ir}$)] (3)*

Eine Lösung von 1.90 g (5.0 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2$ in 50 ml Diethylether wird mit 1.00 g (4.0 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ versetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich binnen einer Stunde von braunrot nach violett. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird daraufhin im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand einer Säulenchromatographie unterworfen (Säulendim. 1.3×60 cm, Florisil, -30°C).

TABELLE 7
RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN DES CoIr-KOMPLEXES 1

Summenformel	$C_{17}H_{20}CoIrO_2$
Molgewicht	507.48 amu
Raumgruppe	$Cm(8)$
Farbe	dunkelrot
Gitterkonstanten	a 1730.5(2) pm b 929.9(2) pm c 1029.70(7) pm β 93.700(7) $^\circ$
Zellvolumen	1653.5×10^6 pm 3
Besetzungszahl	$Z = 4$
Dichte (röntgenographisch)	2.04 g/cm 3
Linearer Absorptionskoeffizient	μ 90.15 cm $^{-1}$
Wellenlänge	Mo- K_α (λ 71.069 pm)
Anzahl der Reflexe	ges. = 2532 beob. = 2021
R-Werte	$R = 0.0460$ $R(w) = 0.0516^a$

$^a R(w) = \{\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2\}^{1/2}$; $w = [\sigma(F)]^{-2}$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle.

n-Hexan/Toluol (10/1 Vol.-Teile) eluiert überschüssiges ($\eta^5-C_5Me_5$)Ir(CO) $_2$ in einer gelben Zone. Das Produkt 3 erhält man mit Toluol/Diethylether (1/1 Vol.-Teile) als violette Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird

TABELLE 8
RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN DES HETERODINUCLEAREN μ -METHYLEN-KOMPLEXES 5

Summenformel	$C_{18}H_{22}CoIrO_2$
Molgewicht	521.51 amu
Kristallgrösse	$0.7 \times 0.5 \times 0.1$ mm
Raumgruppe	$C_{2h}^3 P2_1/n$
Farbe	schwarz
Gitterkonstanten	a 923.7(7) pm b 1624.5(3) pm c 1178.2(2) pm β 104.91(1) $^\circ$
Zellvolumen	1752.1×10^6 pm 3
Besetzungszahl	$Z = 4$
Dichte (röntgenographisch)	1.98 g/cm 3
Linearer Absorptionskoeffizient	μ 86.42 cm $^{-1}$
Optimale Kristalldicke	$t(\text{opt}) = 0.02$ cm
Systematische Auslöschungen	$0k0$; $h0l$
Wellenlänge	Mo- K_α (λ 71.069 pm)
Messbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$
Anzahl der Reflexe	4732; 4419 für $I \geq 2.5\sigma(I)$
R-Werte	$R(\text{iso}) = 0.068$ $R(\text{aniso}) = 0.0364$ $R(w) = 0.0346^a$

$^a R(w) = \{\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2\}^{1/2}$; $w = [\sigma(F)]^{-2}$.

TABELLE 9

RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN DES HETERODINUCLEAREN μ -METHYLEN-KOMPLEXES **8a**

Summenformel	$C_{23}H_{32}IrO_2Rh$
Molgewicht	635.63 amu
Kristallgrösse	$0.2 \times 0.3 \times 0.4$ mm
Raumgruppe	$C2/c$
Farbe	orange
Gitterkonstanten	a 1142.1(3) pm b 1402.9(3) pm c 1434.0(3) pm β 97.82(2)°
Zellvolumen	2276.1×10^6 pm ³
Besetzungszahl	$Z = 4$
Dichte (röntgenographisch)	1.85 g/cm ³
Linearer Absorptionskoeffizient	μ 65.47 cm ⁻¹
Optimale Kristalldicke	$t(\text{opt})$ 0.03 cm
Systematische Auslöschungen	$0k0$; $h0l$; hkl
Wellenlänge	Mo- K_α (λ 71.069 pm)
Messbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Anzahl der Reflexe	2049; 1904 für $I \geq 2.5\sigma(I)$
R-Werte	$R(\text{iso}) = 0.0725$ $R(\text{aniso}) = 0.0398$ $R(w) = 0.0342^a$

$$^a R(w) = \{\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2\}^{1/2}; w = [\sigma(F)]^{-2}.$$

der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert. Man erhält 1.80 g (80%, bez. auf $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$) tiefviolette Kristalle, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind.

Elementaranalyse: Gef.: C, 45.71; H, 5.28; Molmasse 578 (EI-MS, ¹⁹³Ir);

TABELLE 10

RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN DES DREIKERNIGEN Rh₂Ir-CLUSTERMOLEKÜLS **10**

Summenformel	$C_{32}H_{45}IrO_2Rh_2$
Molgewicht	859.74 amu
Kristallgrösse	$0.2 \times 0.3 \times 0.35$ mm
Raumgruppe	$Pbca$
Farbe	schwarz
Gitterkonstanten	a 1554.4(7) pm b 1817.3(3) pm c 2212.4(4) pm
Zellvolumen	6249×10^6 pm ³
Besetzungszahl	$Z = 8$
Dichte (röntgenographisch)	1.83 g/cm ³
Linearer Absorptionskoeffizient	μ 50.61 cm ⁻¹
Optimale Kristalldicke	$t(\text{opt})$ 0.04 cm
Systematische Auslöschungen	$hk0$; $h0l$; $0kl$
Wellenlänge	Mo- K_α (λ 71.069 pm)
Messbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Anzahl der Reflexe	6438; 4384 für $I > 2.5\sigma(I)$
R-Werte	$R(\text{iso}) = 0.126$ $R(\text{aniso}) = 0.0535$ $R(w) = 0.0424^a$

$$^a R(w) = \{\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2\}^{1/2}; w = [\sigma(F)]^{-2}.$$

TABELLE 11
RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN DES Co_2Ir -CLUSTERMOLEKÜLS 12

Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{Co}_2\text{Ir}$
Molgewicht	659.52 amu
Raumgruppe	$P2_1(4)$
Farbe	dunkelrot
Gitterkonstanten	a 748.10(8) pm b 1369.3(1) pm c 1070.85(9) pm β 101.718(7)°
Zellvolumen	1074.0×10^6 pm ³
Besetzungszahl	$Z = 2$
Dichte (röntgenographisch)	2.04 g/cm ³
Linearer Absorptionskoeffizient	μ 77.05 cm ⁻¹
Wellenlänge	Mo- K_α (λ 71.069 pm)
Anzahl der Reflexe	ges. = 3221 beob. = 2939
R-Werte	R = 0.0225 $R(w)$ = 0.0268 ^a

$$^a R(w) = \{\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2\}^{1/2}; w = [\sigma(F)]^{-2}.$$

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{CoIrO}_2$ (577.62) ber.: C, 45.75; H, 5.24%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm⁻¹) 1720 (KBr), 1722 (THF), 1731 (n-Hexan). ¹H-NMR (270 MHz, C_6D_6 , +28°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.44 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.83 ppm [s, 15H].

(4) *Di*(μ -carbonyl)[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)]{(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodio}iridium($Rh=Ir$) (4)

Eine Lösung von 1.00 g (3.4 mmol) (η^5 - C_5Me_5) $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 70 ml Toluol wird mit 1.14 g (3 mmol) (η^5 - C_5Me_5) $\text{Ir}(\text{CO})_2$ versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die Farbe ändert sich von braungelb nach tiefrot, und das IR-Spektrum zeigt, dass das Edukt (η^5 - C_5Me_5) $\text{Ir}(\text{CO})_2$ vollständig umgesetzt ist. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Säulendim. 2.5×30 cm, SiO_2 , 10°C) ergibt mit Diethylether das Produkt 4 in einer violetten Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittel und Umkristallisation des Rückstandes aus Tetrahydrofuran/n-Hexan erhält man 1.75 g tiefrote Kristalle (94%, bez. auf (η^5 - C_5Me_5) $\text{Ir}(\text{CO})_2$), die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Aus der Mutterlauge kristallisiert bei -35°C innerhalb einiger Tage der Komplex (η^5 - C_5Me_5) $_3\text{IrRh}_2(\mu_3\text{-CO})_2$ (10) aus (vgl. Arbeitsvorschrift 9).

Elementaranalyse: Gef.: C, 42.38; H, 4.85; Molmasse 622 (FD-MS, ¹⁹³Ir); $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{CoIrO}_2$ (621.57) ber.: C, 42.51; H, 4.87%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm⁻¹): 1710 (KBr), 1710 (Toluol). ¹H-NMR (270 MHz, C_6D_6 , +28°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.46 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.64 ppm [s, 15H].

(5) *Die* μ -Alkyliden-Komplexe 5, 6, 7 und 8a-c

Eine Lösung von 0.5 mmol des entsprechenden Komplexes vom Typ C in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C mit einem Überschuss der Diazoverbindung versetzt (Diazomethan: 1 \rightarrow 5, 2 \rightarrow 6, 3 \rightarrow 7, 4 \rightarrow 8a; Diazoessigsäure-ethylester: 4 \rightarrow 8b; Diazocyclopentadien: 4 \rightarrow 8c). Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur kommen und erwärmt gegebenenfalls noch leicht im Wasserbad. Dabei verschwindet die Farbe des M/M'-Mehrfachbindungskomplexes, und es erscheint die typische

braunorange Farbe des μ -Alkyliden-Derivats (Typ **D** in Schema 1). Nach Abziehen des Solvens extrahiert man den Rückstand mit wenig Tetrahydrofuran. Die klare Lösung wird eingengt und nach Zugabe von n-Hexan kristallisiert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die orangebraunen Kristalle sind in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich.

5: Elementaranalyse: C, 42.09; H, 4.35; Molmasse 522 (EI-MS, ^{193}Ir); $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{CoIrO}_2$ (521.50) ber.: C, 41.45; H, 4.25%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1934 (KBr), 1945 (n-Pentan). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3COCD_3 , -40°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 2.08 [s, 15H], $\delta(\text{CH}_2)$ 4.93 [“s”, 1H], $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.03 (s, 5H), $\delta(\text{CH}_2)$ 6.43 ppm [“s”, 1H].

6: Elementaranalyse: Gef.: C, 41.42; H, 4.29; Co, 11.44; Molmasse 522 (EI-MS, ^{193}Ir); $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{CoIrO}_2$ (521.50) ber.: C, 41.45; H, 4.25; Co, 11.30%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1940 (Et₂O). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , -40°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.79 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.24 [s, 5H], $\delta(\text{CH}_2)$ 5.36 [d, $^2J(\text{H,H})$ 0.7 Hz, 1H], $\delta(\text{CH}_2)$ 6.22 ppm [d, $^2J(\text{H,H})$ 0.7 Hz, 1H].

7: Elementaranalyse: Gef.: C, 46.65; H, 5.67; Molmasse 592 (EI-MS, ^{193}Ir); $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{CoIrO}_2$ (591.65) ber.: C, 46.69; H, 5.45%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1923 (KBr), 1921 (CH_2Cl_2), 1933 (n-Hexan). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , $+28^\circ\text{C}$): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.69 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.91 [s, 15H], $\delta(\text{CH}_2)$ 7.1 ppm [s, 2H].

8a: Elementaranalyse: Gef.: C, 43.45; H, 4.98; Molmasse 636 (FD-MS, ^{193}Ir); $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{IrO}_2\text{Rh}$ (635.60) ber.: C, 43.46; H, 5.07%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1925 (KBr), 1929 (THF). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , $+28^\circ\text{C}$): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.94 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 2.07 [s, 15H], $\delta(\text{CH}_2)$ 5.60 (m, 1H), $\delta(\text{CH}_2)$ 5.70 [m, 1H].

8b: Elementaranalyse: Gef.: C, 44.15; H, 5.02; Molmasse 708 (FD-MS, ^{193}Ir); $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{IrO}_4\text{Rh}$ (707.66) ber.: C, 44.13; H, 5.13%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1944sst, 1962st, 1972st (KBr), 1946 (THF). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , $+28^\circ\text{C}$): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.20 [“v”, $^3J(\text{H,H})$ 7 Hz, 3H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.86 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 2.05 [s, 15H], $\delta(\text{CH}_2)$ 4.01 [“q”, $^3J(\text{H,H})$ 7 Hz, 2H], $\delta(\text{CH})$ 5.60 ppm [br, 1H].

8c: Elementaranalyse: Gef.: C, 47.30; H, 5.02; Molmasse 686 (FD-MS, ^{193}Ir); $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{IrO}_2\text{Rh}$ (685.65) ber.: C, 47.29; H, 4.99%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1935 (KBr). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , $+28^\circ\text{C}$): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.80 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 2.04 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$ 6.10–6.20 ppm [AA'BB'-Spinsystem, 4H].

(6) (μ -2-Propyliden)[carbonyl{carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(rhodio)}(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(Rh–Ir)] (**8d**)

200 mg (0.32 mmol) **4** werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 2 ml (Überschuss) Acetonhydrazon versetzt und auf 45°C erwärmt. Nach Zusatz von 2 g aktiviertem MnO_2 tritt Stickstoffentwicklung ein. Man lässt noch ca. 30 min rühren, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in n-Hexan auf und filtriert über Filterflocken. Zur weiteren Reinigung wird die klare, orangefarbene Lösung eingengt und chromatographiert (Säulendim. 0.5×25 cm, SiO_2 silanisiert, -20°C). Petrolether eluiert das Produkt **8d** in einer orangefarbenen Bande. Mit Diethylether als Laufmittel erhält man geringe Mengen an unumgesetztem **4**. Die Fraktion von **8d** wird eingengt und zur Kristallisation gebracht. Man erhält 196 mg (92%) orangefarbene, luftbeständige Mikrokristalle, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind.

Elementaranalyse: Gef.: C, 45.04; H, 5.53; Molmasse 664 (EI-MS, ^{193}Ir); $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{IrO}_2\text{Rh}$ (663.66) ber.: C, 45.25; H, 5.47%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1884Sch, 1920sst, 1937Sch (KBr), 1930sst, 1949Sch (THF), 1938sst, 1955Sch (n-Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , +28°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.90 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 2.04 [s, 15H], $\delta(\text{CH}_3)$ 2.20 ppm [s, 6H].

(7) (μ -Cyclohexyriden)[carbonyl{carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodio}(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(Rh–Ir)] (**8e**)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.16 mmol) **4** in 50 ml Tetrahydrofuran werden 2 ml (Überschuss) frisch destilliertes Cyclohexanonhydrazon gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 45°C erwärmt und mit 2 g aktiviertem MnO_2 versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Lösungsmittel abgezogen, der feste Rückstand in n-Hexan aufgenommen und mittels Filterflocken von überschüssigem Oxidationsmittel abfiltriert. Anschliessend wird das Produkt **8e** durch Säulenchromatographie gereinigt (Säulendim. 0.5×25 cm, SiO_2 silanisiert, –20°C). Petroläther eluiert eine orange Zone, die nach Umkristallisation 98 mg (88%) rostrote Kristalle liefert, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind.

Elementaranalyse: Gef.: C, 47.86; H, 5.76; Molmasse 704 (EI-MS, ^{193}Ir ; $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{IrO}_2\text{Rh}$ (703.73) ber.: C, 47.79; H, 5.73%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1889Sch, 1923sst, 1944Sch (KBr), 1827Sch, 1930sst (THF), 1896s, 1903s, 1938sst, 1958Sch (Petroläther). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2 , +28°C): $\delta(\text{CH}_2)_{\beta,\gamma}$ 1.52 [m (br), 6H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}$ 1.87 [d, $^3J(\text{Rh},\text{H})$ 0.5 Hz, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}$ 2.03 [s, 15H], $\delta(\text{CH}_2)_\alpha$ 2.36 ppm [m (br), 4H].

(8) (μ -Schwefeldioxid)[carbonyl{carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodio}iridium(Rh–Ir)] (**9**)

Eine Lösung von **4** in Aceton wird bei Raumtemperatur in Schwefeldioxid-Atmosphäre gerührt. Es tritt sofortige Farbänderung von weinrot nach braun ein. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der kristalline, braune Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt fällt quantitativ und analysenrein an; es ist lediglich in Aceton löslich.

Elementaranalyse: Gef.: C, 38.28; H, 4.53; Molmasse 686 (FD-MS, ^{193}Ir , ^{32}S); $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{IrO}_4\text{RhS}$ (685.63) ber.: C, 38.54; H, 4.41%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1930Sch, 1940Sch, 1970sst, 1990st (weitere Banden: 503st, 1038sst, 1060Sch, 1182st, 1372st) (KBr), 1972 (THF). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3COCD_3 , +28°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 2.00 [s, 15H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 2.13 ppm [s, 15H].

(9) Der Rh_2Ir -Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $_3\text{Rh}_2\text{Ir}(\mu\text{-CO})_2$ (**10**)

a. Variante I aus ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. 100 mg (0.26 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Ir}(\text{CO})_2$ und 153 mg (0.52 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ werden in 30 ml Toluol gelöst und 15 h unter Rückfluss erhitzt. Zunächst färbt sich die Lösung violett, um alsbald braun zu werden. Gegen Ende der Reaktionszeit zeigt das IR-Spektrum, dass kein ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Ir}(\text{CO})_2$ mehr vorhanden ist, jedoch ist die Bande der Zweikernverbindung **4** bei 1710 cm^{-1} noch deutlich zu beobachten. Daraufhin werden weitere 50 mg (0.17 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ zugesetzt, und es wird nochmals 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Das IR-Spektrum zeigt nun ausschliesslich die für das Produkt charakteristische $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1660 cm^{-1} . Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation des dunklen, glänzenden Rückstandes aus Tetrahydrofuran/n-Hexan erhält man 170 mg (90%, bezogen auf eingesetztes ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Ir}(\text{CO})_2$) dunkelbraune Kristalle, die in n-Pentan und n-Hexan schwer, in allen anderen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind. Die Verbindung ist im kristallinen Zustand luftstabil.

b. Variante II aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{RhIr}(\mu\text{-CO})_2$ (**4**). 100 mg (0.16 mmol) **4** werden mit 60 mg (0.2 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 20 ml Toluol 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die violette Lösung färbt sich braun. Nach beendeter Reaktion ist die IR-Bande des Edukts **4** bei 1710 cm^{-1} völlig verschwunden. Aufarbeitung erfolgt wie unter (a). Ausbeute: 93 mg (80%, bez. auf eingesetztes **4**).

Elementaranalyse: Gef.: C, 44.81; H, 5.33; Molmasse 860 (EI-MS, ^{193}Ir); $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{IrO}_2\text{Rh}_2$ (859.68) ber.: C, 44.70; H, 5.28%. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1660 (KBr), 1660 (Toluol). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , $+28^\circ\text{C}$): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}$ 1.62 [s, 30H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}$ 2.08 ppm [s, 15H].

Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige finanzielle Zuwendungen seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie, der DEGUSSA AG, der HOECHST AG und der Chemischen Werke Hüls AG. Hierfür sei an dieser Stelle gedankt.

Literatur

- 1 R. Hörlein und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C38.
- 2 Zusammenfassende Darstellungen: (a) W.A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 159; (b) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319; (c) W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 65.
- 3 (a) M. Green, D. Hankey, J.A.K. Howard, P. Louca und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 757; (b) A.C. Bray, M. Green, R.D. Hankey, J.A.K. Howard, O. Johnson und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) C12; (c) W.A. Herrmann, C.E. Barnes, R. Serrano und B. Koumbouris, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C30; (d) W.A. Herrmann, C.E. Barnes, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 4 (1985) 172; (e) R. Hörlein, Diplomarbeit, Universität Frankfurt am Main 1984; (f) W.A. Herrmann und R. Hörlein, unveröffentlichte Resultate 1984.
- 4 (a) W.A. Herrmann, J. Plank, C. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 487 (1982) 85; (b) W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler, P. Wülknitz, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 716.
- 5 R.J. Lawson und J.R. Shapley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7433.
- 6 (a) P.L. Bellon, C. Benedicenti, G. Caglio und M. Manassero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 946; (b) P. Braunstein, H. Lehner und D. Matt, *Nouv. J. Chim.*, 9 (1985) 597.
- 7 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 1288.
- 8 W.A. Herrmann, C. Bauer, G. Kriechbaum, H. Kunkely, M.L. Ziegler und D. Speth, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 878.
- 9 L.M. Cirjak, R.E. Ginsburg und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 940.
- 10 A.R. Pinhas, T.A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, 63 (1980) 29.
- 11 (a) K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 729; (b) K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1005.
- 12 R.G. Beevor, S.A. Frith und J.L. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) C25.
- 13 K. Moseley und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc.*, (A) (1970) 2875.
- 14 (a) T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165; (b) M.D. Rausch und R.A. Genetti, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3888.
- 15 J.W. Kang und P.M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) 393.
- 16 E.O. Fischer und K.S. Brenner, *Z. Naturforsch. B*, 17 (1962) 744.
- 17 J.W. Kang, K. Moseley und P.M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5970.
- 18 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, E. Müller (Hrsg.), Thieme, Stuttgart 1968, Bd. X/4, S. 553.
- 19 M. Regitz und A. Liedhegener, *Tetrahedron*, 23 (1967) 2701.
- 20 A.C. Day und M.C. Whiting, *Org. Synth.*, 50 (1970) 3.
- 21 K. Heyns und A. Heins, *Liebigs. Ann. Chem.*, 604 (1957) 133.