2,4-Dimethylpenta-1,3-dien- und 2,4-Dimethylpentadienyl-Komplexe des Rhodiums und Iridiums

Jörn Müller*, Carsten Schiller, Petra Escarpa Gaede und Martin Kempf

Berlin, Institut für Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 2004.

Professor Manfred Meisel zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Komplexe $[(\eta^4-C_7H_{12})RhCl]_2$ (1) $(C_7H_{12} = 2,4$ -Dimethylpenta-1,3-dien) und $[(\eta^4-C_7H_{12})_2IrCl]$ (2) wurden durch Reaktion von $[(\eta^2-C_2H_4)_2RhCl]_2$ bzw. von $[(\eta^2-C_ycloocten)_2$ -IrCl]₂ mit C_7H_{12} erhalten. Die Umsetzung von 1 oder 2 mit CpTl (Cp = $\eta^5-C_5H_5$) liefert die Verbindungen $[CpM(\eta^4-C_7H_{12})]$ (3a: M = Rh; 3b: M = Ir). Die Hydridabstraktion am Pentadien-Liganden von 3a, b mit Ph₃CBF₄ verläuft in Abhängigkeit vom Solvens unterschiedlich. In Aceton oder THF erhält man ausschließlich die "halboffenen" Metallocenium-Komplexe $[CpM(\eta^5-C_7H_{11})]BF_4$ (4a: M = Rh; 4b: M = Ir). In Dichlormethan werden Gemische gebildet, die zusätzlich auch die durch elektrophile Substitution am Cp-

Ring entstandenen Spezies $[(\eta^5-C_7H_{11})M(\eta^5-C_5H_4CPh_3)]BF_4$ (5a: M = Rh; 5b: M = Ir) sowie die η^3 -2,4-Dimethylpentenyl-Verbindung $[(\eta^3-C_7H_{13})Rh\{\eta^5-C_5H_3(CPh_3)_2\}]BF_4$ (6) enthalten. Durch Einwirkung von 2,4-Dimethylpentadienylkalium auf 1 bzw. 2 werden die Komplexe $[(\eta^4-C_7H_{12})M(\eta^5-C_7H_{11})]$ (7a: M = Rh; 7b: M =Ir) gebildet, die in Lösung dynamisches Verhalten zeigen; Versuche zur Synthese der "offenen" Metallocenium-Kationen $[(\eta^5-C_7H_{11})_2M]^+$ durch Hydridabstraktion von 7a, b scheiterten jedoch. Die neuen Verbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert, 4b und 5a auch durch Röntgenstrukturanalyse.

2,4-Dimethylpenta-1,3-diene and 2,4-Dimethylpentadienyl Complexes of Rhodium and Iridium

Abstract. The complexes $[(\eta^4-C_7H_{12})RhCl]_2$ (1) $(C_7H_{12} = 2,4-di$ methylpenta-1,3-diene) and $[(\eta^4-C_7H_{12})_2IrCl]$ (2) were obtained by interaction of C_7H_{12} with $[(\eta^2-C_2H_4)_2RhCl]_2$ and $[(\eta^2-cyclooc$ $tene)_2IrCl]_2$, respectively. The reaction of 1 or 2 with CpTl (Cp = $\eta^5-C_5H_5$) yields the compounds $[CpM(\eta^4-C_7H_{12})]$ (3a: M = Rh; 3b: M = Ir). The hydride abstraction at the pentadiene ligand of 3a, b with Ph₃CBF₄ proceeds differently depending on the solvent. In acetone or THF the "half-open" metallocenium complexes $[CpM(\eta^5-C_7H_{11})]BF_4$ (4a: M = Rh; 4b: M = Ir) are obtained exclusively. In dichloromethane mixtures are produced which additionally contain the species $[(\eta^5-C_7H_{11})M(\eta^5-C_5H_4CPh_3)]BF_4$ (5a: M = Rh; 5b: M = Ir) formed by electrophilic substitution at the Cp ring, as well as the η^3 -2,4-dimethylpentenyl compound $[(\eta^3-$

1 Einleitung

Der Pentadienyl-Ligand stellt die "offene" Form des Cyclopentadienyl-Liganden dar. Die Chemie acyclischer Pentadienyl-Komplexe wird seit ca. 25 Jahren systematisch untersucht und hat sich zu einem vielseitigen Forschungsgebiet entwickelt [1–5]. Pentadienyl-Liganden können η^5 - in der U-, S- (Sichel) oder W-Geometrie, η^3 - oder η^1 -gebunden C_7H_{13})Rh{ η^5 -C₅H₃(CPh₃)₂]BF₄ (6). By interaction of 2,4-dimethylpentadienyl potassium with **1** or **2** the complexes [(η^4 - C_7H_{12})M(η^5 -C₇H₁₁)] (7**a**: M = Rh; 7**b**: M = Ir) are generated which show dynamic behaviour in solution; however, attempts to synthesize the "open" metallocenium cations [(η^5 -C₇H₁₁)₂M]⁺ by hydride abstraction from 7**a**, **b** failed. The new compounds were characterized by elemental analysis and spectroscopically, 4**b** and 5**a** also by X-ray structure analysis.

Keywords: Rhodium; Iridium; Cyclopentadienyl, η^{4} -2,4-dimethylpenta-1,3-diene, η^{5} -2,4-dimethylpentadienyl and η^{3} -2,4-dimethylpentenyl ligands; MS; NMR; Crystal structure

vorliegen, wobei der η^5 -U-Modus mit Abstand am häufigsten vertreten ist. Neben großer Bindungsstärke weist dieser einen hohen Platzbedarf auf und wird deshalb oft zur Abschirmung des Metallzentrums in katalytisch aktiven Systemen eingesetzt. Die im Vergleich zu Verbindungen mit dem starren Cp-Liganden (Cp = η^5 -C₅H₅) höhere Reaktivität der acyclischen Pentadienyl-Komplexe äußert sich in vielfältigen inter- und intramolekularen Kupplungsreaktionen [5]. Ähnlich wie bei Allylmetall-Verbindungen spielt die Methylsubstitution eine bedeutende Rolle für die thermische Stabilität und die chemische Reaktivität von Pentadienyl-Komplexen. So wurde für Bis(pentadienyl)eisen-Spezies folgende Stabilitätsreihenfolge gefunden: 2,4-Me₂C₅H₅ \approx 2,3- $Me_2C_5H_5 > 3-MeC_5H_6 > 2-MeC_5H_6 \ge C_5H_7$ [6]. Durch 2,4-Dimethylsubstitution liegt das Pentadienyl-Anion bereits bevorzugt in der gewünschten U-Konformation vor,

^{*} Prof. Jörn Müller Institut für Chemie Technische Universität Berlin Straße des 17. Juni 135 D-10623 Berlin Telefax: (+)49 30 314 21106 e-mail: joern.mueller@tu-berlin.de

was sich in einigen Fällen für die erfolgreiche Synthese von η^5 -Dienyl-Komplexen als wichtig herausstellte.

Aufgrund ihrer elektronischen Situation sind generell Metalle der Gruppe 8 und daneben einige andere – hier speziell der ersten Übergangsmetallreihe – ideal für die Bildung von Bis(pentadienyl)-Komplexen geeignet; mit dem symmetrischen Liganden 2,4-Dimethylpentadienyl (C_7H_{11}) existieren bereits homoleptische Verbindungen [$M(C_7H_{11})_2$] mit M = Ti, V, Cr, Fe, Ru, Os ("offene" Metallocene). Darüber hinaus sind "halboffene" Metallocene der Form [$CpM(C_7H_{11})$] mit M = Cr, Fe, Ru, Os, Co⁺ bekannt. In der vorliegenden Arbeit hatten wir uns zum Ziel gesetzt, neue kationische halboffene und offene Metallocene des Rhodiums und Iridiums mit dem C_7H_{11} -Liganden zu synthetisieren und zu charakterisieren.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese von halboffenen Metallocenium-Komplexen

Eine der bekannten Möglichkeiten zur Synthese von Pentadienyl-Liganden stellt die Hydridabstraktion von Pentadien-Verbindungen dar. Als klassisches Reagens speziell für Cyclodiene gilt Triphenylcarboniumtetrafluoroborat (Ph₃CBF₄), das jedoch auch erfolgreich für die Darstellung von z. B. [CpCo(C₇H₁₁)]BF₄ aus [CpCo(C₇H₁₂)] eingesetzt wurde [7]. Zur Synthese der entsprechenden Vorläuferverbindungen [CpM(C₇H₁₂)] (C₇H₁₂ = 2,4-Dimethylpenta-1,3dien) des Rhodiums und Iridiums wurde wie folgt vorgegangen.

Für die Synthese von $[CpM(C_7H_{12})]$ geeignete Chlorometall(C₇H₁₂)-Komplexe sind nach unseren Untersuchungen nicht direkt durch Reaktion der Metalltrichloride mit C₇H₁₂, sondern nur über Umwege zugänglich. So können durch Umsetzung von $[(\eta^2-C_2H_4)_2RhCl]_2$ [8] mit C_7H_{12} die Ethenliganden leicht durch das Dien ersetzt werden; in nahezu quantitativer Ausbeute resultiert der zweikernige 16VE-Komplex 1, der bereits auf analoge Weise synthetisiert und beschrieben wurde, allerdings waren die spektroskopischen Daten unvollständig und teils fehlerhaft [9]. Zur Darstellung einer geeigneten Chloroiridium(η^4 -C₇H₁₂)-Verbindung geht man zweckmäßigerweise von $[(\eta^2-Cyclooc$ ten)₂IrCl₂ [10] aus. Im Unterschied zum Rhodium führt der Ligandenaustausch mit C7H12 hier, wie aufgrund der Erfahrungen mit anderen konjugierten Dienen zu erwarten [10a], zur einkernigen 18VE-Spezies 2. Allerdings ist der Austausch auch bei Verwendung eines Dien-Uberschusses nicht ganz vollständig, doch wirken sich etwaige geringe Beimengungen des Cycloocten-Komplexes auf die nachfolgenden Umsetzungen von 2 nicht negativ aus. Im Gegensatz zu 1 liefert 2 unter EI-Bedingungen kein aussagekräftiges Massenspektrum. Ein Unterschied besteht auch hinsichtlich der ¹H-NMR-Signale für den Dien-Liganden, die bei 1 scharf und gut zuzuordnen, bei 2 dagegen recht breit sind und sich partiell überlagern, was auf das Vorliegen mehrerer Isomerer (vgl. [10a]) zurückzuführen ist.



Im anschließenden Reaktionsschritt lassen sich 1 und 2 durch Umsetzung mit Cyclopentadienylthallium in die $[CpM(\eta^4-C_7H_{12})]$ -Komplexe **3a** bzw. **3b** überführen, die aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit einer Vakuumsublimation unterworfen werden können und in Reinausbeuten um 75 % erhältlich sind. Bei Verwendung des Reagenzes CpNa anstelle von CpTl bleiben die Ausbeuten niedriger. Die Verbindung 3a ist wie 1 bereits beschrieben worden [9]. Die ¹H-NMR-Spektren von **3a** und **3b** sind sehr ähnlich, die maximale Abweichung der \delta-Werte beträgt nur 0,3 ppm. Dagegen unterscheiden sich die EI-Massenspektren signifikant voneinander. Abgesehen vom Verlust von Wasserstoff bzw. einer Methylgruppe findet bei 3a bevorzugt Metall-Ligand-Spaltung statt, wobei der Verlust des C7H12-Liganden eindeutig überwiegt. Dagegen erfolgt bei 3b vorrangig Teilfragmentierung der Liganden, die Metall-Ligand-Spaltung tritt dem gegenüber stark in den Hintergrund. Derartige Unterschiede sind typisch für analoge Komplexe von Metallen der 1. bis 3. Übergangsreihe einer Gruppe [11].



Der Verlauf der Umsetzungen von **3a**, **b** mit Ph₃CBF₄ ist stark abhängig vom verwendeten Solvens. In Aceton oder THF erfolgt ausschließlich die erwartete Hydridabstraktion am Dien-Liganden C_7H_{12} unter Bildung des 2,4-Dimethylpentadienyl-Systems C_7H_{11} , und es entstehen die gewünschten halboffenen Metallocenium-Spezies **4a** (51 %) bzw. **4b** (62 %). Sie können von gleichzeitig gebildetem Triphenyl-

zaac.wiley-vch.de

methan durch Umfällen und Waschen mit Benzol oder THF befreit werden. Von Verbindung 4b ließen sich auch Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. In Dichlormethan finden dagegen neben der Hydridabstraktion weitere Reaktionen statt, wobei auch gewisse Unterschiede im Verhalten von 3a und 3b beobachtet werden. Neben 4a bzw. 4b findet man in den Reaktionsgemischen die Komplexe 5a bzw. 5b, bei denen zusätzlich eine elektrophile Substitution durch das Triphenylmethylkation am Cp-Ring stattgefunden hat. Des Weiteren wird im Falle der Umsetzung von 3a das Produkt 6 nachgewiesen, dessen Entstehung unter den gewählten Reaktionsbedingungen recht ungewöhnlich ist. Offensichtlich ist Protonierung am 2,4-Dimethylpenta-1,3-dien unter Bildung eines η^3 -2,4-Dimethylpentenyl-Liganden erfolgt, zusätzlich zweifache elektrophile Substitution durch Ph₃C⁺ am Cp-Ring. Protonierungen von Dienrhodium- und -iridium-Komplexen mit Trifluoressigsäure unter Bildung von Allylmetall-Spezies sind bekannt [12]; in unserem Falle wird möglicherweise ein Proton im Zusammenhang mit der elektrophilen Substitution vom Fünfring direkt auf den Dien-Liganden transferiert. Die einzelnen Komponenten der Produktgemische lassen sich zwar nicht voneinander trennen, können jedoch durch NMR- und Massenspektrometrie nebeneinander detektiert werden. Aus den ¹H-NMR-Spektren resultieren folgende Produktverhältnisse: 4a : 5a : 6 = 1 : 5: 4 bzw. 4b : 5b = 2 : 1. Im Falle des Produktgemisches der Reaktion von 3a mit Ph₃CBF₄ in Dichlormethan gelang es, durch langsames Abdampfen des Solvens aus einer Acetonlösung die Hauptkomponente 5a in Form von Kristallen zu gewinnen, die eine Röntgenstrukturanalyse erlaubten. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die bei der Reaktionsführung in Dichlormethan beschriebenen Komplikationen im Falle der oben erwähnten Umsetzung von [CpCo(C₇H₁₂)] mit Ph₃CBF₄ nicht auftraten [7].





Vergleicht man die NMR-Daten der Neutralverbindungen 3a, b mit denen der ionischen Spezies 4a, b, so fällt bei letzteren – abgesehen von der durch den Übergang vom Dien- zum Dienvl-Liganden veränderten Symmetrie der Signalmuster - die durch die geringere Elektronendichte am Metallzentrum bedingte Tieffeldverschiebung ins Auge; sie wirkt sich besonders bei den Protonen C^3-H , C^1-H_{syn} und Cp-H sowie bei den π -gebundenen C-Atomen aus. Der direkte Vergleich der jeweils analogen kationischen Rhodiumund Iridiumverbindungen zeigt, dass einander entsprechende Protonen sehr ähnliche Verschiebungen aufweisen; größere Unterschiede treten lediglich bei den metallnahen C¹-H_{anti}-Protonen auf. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von 4b und 5a folgt daraus, dass die 2,4-Dimethylpentadienyl-Liganden in 4 und 5 jeweils im η^5 -U-Bindungsmodus vorliegen. Die Kationen der salzartigen Komplexe lassen sich gut mittels FAB-MS in 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix nachweisen. Das Tetrafluoroborat-Anion gibt sich in den IR-Spektren der genannten salzartigen Verbindungen durch B-F-Schwingungen bei $1050 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen.

2.2 Kristallstrukturanalysen von 4b und 5a

Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle von 4b konnten innerhalb mehrerer Monate nach der Diffusionsmethode aus Acetonlösung mit Hexan gewonnen werden. Die separate Kristallisation von 5a gelang aus einer Acetonlösung des Gemisches von 4a, 5a und 6 durch sehr langsames Verdampfen des Solvens. Die Kristalle wurden bei Raumtemperatur mit einem Siemens SMART CCD Dreikreisdiffraktometer unter Verwendung von $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator) im ω -Scan untersucht. Die Zellkonstanten wurden mittels Verfeinerungen nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode bestimmt. Das Rh- bzw. Ir-Atom wurde mit dem Programm SHELXS86 [13] nach der Schweratommethode lokalisiert. Alle Nichtwasserstoffatome und im Falle 5a auch einige H-Atome konnten in der nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthese unter Verwendung von SHELXL93 [14] gefunden werden. Trotz einiger recht hoher Temperaturfaktoren wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F² mit SHELXL93 verfeinert. Die Positionen der nicht gefundenen H-Atome wurden unter Annahme idealer Lagen berechnet und mit festen Tem-



Abb. 1 Molekülstruktur von 4b im Kristall



Abb. 2 Molekülstruktur von 5a im Kristall

peraturfaktoren dem Strukturmodell hinzugefügt. Die relativ schlechten *R*-Werte bei **5a** sind im Wesentlichen durch die Fehlordnung des BF_4^- -Ions bedingt. Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In den Abbildungen 1 und 2 sind die Strukturen der Verbindungen dargestellt. Die Atomparameter, Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2 – 5 wiedergegeben [15].

Während bei **5a** alle Atome allgemeine Lagen besetzen, befinden sich in der chiralen Raumgruppe Cm des Kristalls von **4b** die Atome Ir, C3, C8, F1, F2 und B auf speziellen Lagen in der kristallographischen Spiegelebene, alle anderen Atome besetzen hier wiederum allgemeine Lagen. In beiden Verbindungen sind die BF4⁻-Anionen deutlich von den Kationen separiert, doch bestehen, wie in den Abbildungen 1 und 2 angedeutet, schwache H…F-Wechselwirkungen (Bereich ca. 2,39 bis 2,55 Å), die dreidimensionale Netzwerke aufbauen [15]. Die Liganden sind an die Metallatome jeweils η^5 -koordiniert und zueinander ekliptisch angeordnet; es existieren Beispiele sowohl für ekliptische als auch für gestaffelte halboffene Metallocene [7]. Die Liganden stehen nahezu koplanar; die Interplanarwinkel zwischen den beiden Ligandenausgleichsebenen betragen 6.54° bei 4b und 10,85° bei 5a. Die Methylgruppen sind wie bei analogen Komplexen zu den Metallatomen hingebogen [1]. Während das Rh-Atom mittig über dem offenen Pentadienyl-Liganden mit nahezu gleichen Abständen zu den fünf π -gebundenen und in einer Ebene liegenden C-Atomen positioniert ist, ist das Ir-Atom deutlich zur offenen Seite des Pentadienyl-Systems verschoben, zugleich ist das zentrale Atom C3 leicht vom Ir-Zentrum weggeklappt und befindet sich 0,099(14) Å unterhalb der Ebene [C1, C2, C1', C2']. Im Gegensatz dazu ist das Co-Atom in $[CpCo(C_7H_{11})]BF_4$ zur geschlossenen Ligandenseite hin verlagert [7]. Die Abstände der Metallatome zu den Ausgleichsebenen sind jeweils für den Cp-Ring deutlich größer [Rh: 1,835(4); Ir: 1,857(9) Å] als für den offenen Liganden [Rh: 1,562(6); Ir: 1,554(4) A], was auf der größeren Raumerfüllung des Pentadienyl- im Vergleich zum geschlossenen Cp-System basiert; betrachtet man dagegen die betreffenden mittleren Metall-C-Abstände, so resultieren keine signifikanten Unterschiede. Die C-C-Bindungslängen und C-C-C-Bindungswinkel innerhalb der Ligandensysteme entsprechen den Erwartungswerten.

2.3 Versuche zur Synthese von offenen Metallocenium-Komplexen

Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung der gewünschten Bis(2,4-dimethylpentadienyl)metall-Spezies des Rhodiums und Iridiums wurden die bislang ebenfalls unbekannten Komplexe 7 ins Auge gefasst. Zunächst wurde versucht, durch HCl-Abspaltung von 2 mit EtOH/Na₂CO₃ zu 7b zu gelangen; diese elegante Methode brachte zwar bei der verwandten Reaktion des 1,3-Cycloheptadien-Komplexes $[IrCl(C_7H_{10})_2]$ zu $[Ir(C_7H_9)(C_7H_{10})]$ den gewünschten Erfolg [16], führte jedoch bei 2 nur zu Zersetzungsprodukten. Als Reagens zur Einführung des Pentadienyl-Liganden bot sich 2,4-Dimethylpentadienylkalium an [17]. Die zunächst eingeschlagenen Wege, durch Umsetzung von $[(\eta^2 C_{2}H_{4}$)₂RhCl]₂ bzw. von [(η^{2} - $C_{8}H_{14}$)₂IrCl]₂ mit $C_{7}H_{11}K$ die betreffenden Bis(η^2 -olefin)metallpentadienyl-Komplexe und aus diesen durch Ligandenaustausch mit C_7H_{12} die Spezies 7 zu synthetisieren, erwiesen sich ebenfalls nicht als gangbar. Dagegen gelang es, 7a und 7b direkt durch Einwirkung von C₇H₁₁K auf 1 bzw. 2 in THF unter schonenden Bedingungen in Ausbeuten von 69 bzw. 75 % zu erhalten.

Im Vergleich zu 3 sind die Komplexe 7 insbesondere thermisch deutlich labiler; dies gilt insbesondere für die Rhodium-Spezies, deren Signale im NMR und MS rasch zugun-

Verbindung	4b	5a
Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ BF ₄ Ir	C ₃₁ H ₃₀ BF ₄ Rh
Molmasse/g mol ⁻¹	439,28	592,29
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	Cm (Nr. 8)	Pbca (Nr. 61)
Kristallgröße/mm	0,40 x 0,28 x 0,27	0,38 x 0,34 x 0,06
Gitterkonstanten:		
a/Å	11,6724(6)	9,1761(2)
b/Å	9,5673(5)	17,0944(3)
c/Å	7,2118(4)	34,4069(5)
$\alpha /^{\circ}$	90	90
βl°	123,3750(10)	90
γ/°	90	90
V/Å ³	672,55(6)	5397,1(2)
Ζ	2	8
$D_{\rm ber}/{\rm g}~{\rm cm}^{-3}$	2,169	1,458
F(000)	408	2416
μ/mm^{-1}	9,950	0,679
20-Bereich	$5,96^\circ \le 2\theta \le 54,96^\circ$	$2,36^\circ \le 2\theta \le 50,0^\circ$
Indexbereich	$-16 \le h \le 8$	$-13 \le h \le 12$
	$-13 \le k \le 13$	$-24 \le k \le 20$
	$-9 \le l \le 10$	$-48 \le l \le 23$
Extinktionskoeffizient		0,00011(10)
Absorptionskorrektur	SADABS	
Absoluter Strukturparameter	11(3) %	
max/min Transmission	0,3928/0,2464	
Zahl der Reflexe:		
Gemessen	2573	25261
Unabhängig	1149	4/48
R _{int}	0,0398	0,1871
Verwendet mit $I \ge 2\sigma(I)$	1144	4/31
Parameterzahl	91	381
max/min Restel.dichte/e A ⁻³	1,577/-1,121	1,061/-0,634
GOF	1,057	1,112
$K_1 \left[I \ge 2\sigma(I) \right]$	0,0279	0,0954
R_1 (alle Reflexe)	0,0300	0,1702
$wK_2 [I \ge 2\sigma(I)]$	0,000/	0,1/03
wK_2 (alle Reflexe)	0,0834	0,2017

Tabelle 1 Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von 4b und 5a

Tabelle 2 Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren/Å 2 von 4b

Atom	xla	ylb	z/c	U_{eq}
Ir	0,1583(1)	0,5000	0,6767(1)	0,027(1)
C1	0,0328(6)	0,3538(8)	0,4095(9)	0,038(2)
C2	0,1607(6)	0,3681(8)	0,4356(9)	0,037(2)
C3	0,2158(9)	0,5000	0,4314(14)	0,040(2)
C6	0,2500(8)	0,2404(8)	0,4918(12)	0,051(2)
C8	0,3440(10)	0,5000	1,0234(14)	0,049(3)
C9	0,2637(9)	0,6200(8)	0,9915(12)	0,066(3)
C10	0,1328(7)	0,5744(6)	0,9410(9)	0,046(2)
F1	0,0465(9)	0,0000	0,6226(14)	0,099(4)
F2	0,2523(9)	0,0000	0,9332(19)	0,106(4)
F3	0,0730(8)	0,1155(6)	0,9080(15)	0,110(3)
В	0,1156(10)	0,0000	0,8492(17)	0,053(4)

sten der des freien Diens abnehmen. Bezüglich des Verhältnisses Metall-Ligand-Spaltung *versus* Liganden-Teilfragmentierung im MS findet man wieder die bekannten [11] auch zwischen **3a** und **3b** auftretenden Unterschiede. Die NMR-Spektren von **7a** und **7b** sind aufgrund der C₁-Symmetrie recht kompliziert, da jedes H- (von denen in den Methylgruppen abgesehen) und jedes C-Atom ein separates Signal liefert. Eindeutige Zuordnungen waren erst durch die kombinierte Anwendung spezieller Techniken möglich Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/° in 4b

Ir-C2 Ir-C1 Ir-C10 Ir-C3 Ir-C9 Ir-C8 B-F1	2,161(7) 2,170(6) 2,202(7) 2,210(11) 2,216(7) 2,233(8) 1,368(12)	C1-C2 C2-C3 C2-C6 C8-C9 C9-C10 C10-C10' F1H1 _{anti}	1,405(10) 1,424(9) 1,510(10) 1,419(10) 1,430(11) 1,423(11) 2,458
B-F2 B-F3	1,360(13) 1,371(10)	F1…H1′ _{anti}	2,458
C1-C2-C3 C1-C2-C6 C3-C2-C6 C2-C3-C2' C9'-C8-C9 C8-C9-C10 C10'-C10-C9	122,8(7) 118,9(7) 118,0(7) 124,8(10) 108,1(10) 108,2(7) 107,8(4)	F2-B-F1 F2-B-F3" F1-B-F3" F2-B-F3 F1-B-F3 F3"-B-F3	108,0(11) 113,5(6) 107,0(6) 113,5(6) 107,0(6) 107,4(12)

Symmetrie
transformation zur Erzeugung des äquivalenten Atoms: 'x,
 $-y\!+\!1,$ z "x, -y,z

Tabelle 4 Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren/Å 2 von $\mathbf{5a}$

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\rm eq}$
Rh	0,6556(1)	0,3324(1)	0,0857(1)	0,031(1)
C1	0,4719(13)	0,3343(9)	0,1266(4)	0,045(3)
C2	0,4170(11)	0,3283(7)	0,0882(3)	0,044(3)
C3	0,4685(12)	0,2682(6)	0,0620(3)	0,035(3)
C4	0,5839(13)	0,2153(6)	0,0686(4)	0,041(3)
C5	0,6627(15)	0,2106(6)	0,1036(4)	0,043(3)
C6	0,3219(13)	0,3903(7)	0,0710(4)	0,058(4)
C7	0,6377(13)	0,1702(7)	0,0332(3)	0,053(3)
C8	0,8099(10)	0,4175(5)	0,1107(3)	0,024(2)
C9	0,7187(12)	0,4548(6)	0,0813(3)	0,035(3)
C10	0,7460(16)	0,4216(8)	0,0442(3)	0,043(3)
C11	0,8463(13)	0,3609(6)	0,0497(3)	0,040(3)
C12	0,8877(10)	0,3579(6)	0,0893(3)	0,031(3)
C13	0,8386(10)	0,4411(5)	0,1532(3)	0,022(2)
C20	0,9403(10)	0,5137(5)	0,1525(3)	0,025(2)
C21	1,0320(11)	0,5318(6)	0,1224(3)	0,033(3)
C22	1,1323(11)	0,5922(6)	0,1251(4)	0,038(3)
C23	1,1409(13)	0,6377(6)	0,1572(4)	0,041(3)
C24	1,0497(14)	0,6212(6)	0,1881(4)	0,042(3)
C25	0,9507(12)	0,5598(7)	0,1866(4)	0,034(3)
C30	0,6922(10)	0,4654(6)	0,1731(3)	0,028(2)
C31	0,6325(10)	0,4272(6)	0,2057(3)	0,028(2)
C32	0,4988(11)	0,4488(7)	0,2198(3)	0,040(3)
C33	0,4195(11)	0,5087(7)	0,2032(3)	0,040(3)
C34	0,4824(11)	0,5496(6)	0,1728(3)	0,033(3)
C35	0,6142(10)	0,5283(5)	0,1587(3)	0,027(2)
C40	0,9191(10)	0,3724(6)	0,1740(3)	0,028(2)
C41	0,8460(12)	0,3029(6)	0,1804(3)	0,031(2)
C42	0,9160(13)	0,2398(7)	0,1991(3)	0,038(3)
C43	1,0613(14)	0,2465(7)	0,2102(4)	0,045(3)
C44	1,1347(12)	0,3147(6)	0,2029(3)	0,040(3)
C45	1,0648(11)	0,3776(6)	0,1848(3)	0,031(3)
В	0,0760(19)	0,1533(15)	0,0534(5)	0,074(6)
F1	0,1023(17)	0,2047(9)	0,0862(5)	0,196(7)
F2	-0.0067(11)	0,1963(7)	0,0309(3)	0,133(5)
F3	0,0165(13)	0,1029(9)	0,0725(6)	0,212(9)
F4	0,2111(10)	0,1406(8)	0,0424(2)	0,125(4)

(DPFGSE-NOE, ¹H-¹H-COSY, GS-HMQC [18]). Allerdings lassen diese Zuordnungen allein noch keine Aussagen über die Bindungssituation des Dienyls zu (η^3 [16 VE] *versus* η^5 [18 VE]); diese können erst durch Vergleiche der ¹³C-NMR-Daten mit literaturbekannten M(C₇H₁₁)-Spezies des Rhodiums und Iridiums getroffen werden.

Die bislang beschriebenen Rh- und Ir-Neutralkomplexe mit C₇H₁₁-Liganden weisen sämtlich η^3 -Koordination auf,

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/° in 5a

Rh-C1	2,195(12)	C4-C7	1,523(15)
Rh-C2	2,193(10)	C8-C9	1,459(14)
Rh-C3	2,196(10)	C8-C12	1,444(13)
Rh-C4	2,188(10)	C8-C13	1,540(12)
Rh-C5	2,173(11)	C10-C11	1,40(2)
Rh-C8	2,204(9)	C13-C20	1,552(12)
Rh-C9	2,175(10)	C13-C30	1,565(13)
Rh-C10	2,248(12)	C13-C40	1,562(13)
Rh-C11	2,199(10)	B-F1	1,45(2)
Rh-C12	2,177(9)	B-F2	1,31(2)
C1-C2	1,41(2)	B-F3	1,21(2)
C2-C3	1,448(15)	B-F4	1,31(2)
C2-C6	1,50(2)	F1…H12	2,482
C3-C4	1,411(15)	F2…H7	2,42
C4-C5	1,41(2)	F2…H11	2,473
C1-C2-C3	120,8(11)	C10-C9-C8	110,4(11)
C1-C2-C6	122,4(11)	C11-C10-C9	107,1(11)
C3-C2-C6	116,2(10)	C11-C12-C8	109,1(10)
C3-C4-C5	123,7(11)	C12-C8-C13	125,5(9)
C3-C4-C7	116,0(10)	C12-C8-C9	103,9(9)
C4-C3-C2	126,5(10)		
C5-C4-C7	119,7(11)	F1-B-F2	97(2)
C8-C13-C20	107,3(7)	F1-B-F3	117(2)
C8-C13-C30	109,9(8)	F1-B-F4	117(2)
C8-C13-C40	108,7(7)	F3-B-F2	102,0(14)
C9-C8-C13	130,0(9)	F4-B-F2	100,5(14)
C10 - C11 - C12	109.4(10)	F4-B-F3	118(2)



unabhängig davon, ob es sich um 16VE- oder 18VE-Verbindungen handelt. Dazu gehören Spezies vom Typ $[M(C_7H_{11})(PR_3)_2(Me)Cl]$ $[M(C_7H_{11})(PR_3)_2],$ oder $[Ir(C_7H_{11})(PR_3)_2L]$ (L = PR₃, CO) [19-23]. Für die Abfolge der ¹³C-NMR-Werte gilt hier $\delta(C^3) < \delta(C^{1,5}) <<$ $\delta(C^{2,4})$. η^5 -Koordination wurde hingegen bisher nur bei ionischen Komplexen beobachtet. B. bei z. $[M(C_7H_{11})(PR_3)_2Me]^+$ [21, 22] und bei $[Ir(C_7H_{11})(PR_3)_3]^{2+}$ [24]. Gemeinsam ist diesen Verbindungen die Abfolge $\delta(C^{1,5}) \ll \delta(C^3) \ll \delta(C^{2,4})$. Diese Sequenz wird ebenso wie die absolute Lage der chemischen Verschiebungen (nach Mittelung von $C^{1,5}$ und $C^{2,4}$) auch in 7a und 7b gefunden und weist diese Verbindungen damit als die ersten neutralen η^5 -C₇H₁₁-Komplexe des Rhodiums und Iridiums aus. Nach vorläufigen eigenen Ergebnissen ist dieser Verbindungstypus auch in $[M(C_7H_{11})(cod)]$ (cod = η^4 -Cycloocta-1,5-dien) realisiert. Der Unterschied zu den oben genannten neutralen $(\eta^3 - C_7 H_{11})$ M-Phosphan-Komplexen ist offenbar durch die im Vergleich zu Phosphanen geringere Donorfähigkeit von Dienen bedingt.

Beide Komplexe zeigen in Lösung dynamisches Verhalten. Beim Abkühlen von 7a im ¹H-NMR (400 MHz) unterhalb von -40 °C verbreitern sich alle Peaks, mit Ausnahme der der beiden zentralen Protonen (C³-H und C⁸-H) sowie von C⁶-H_{anti}, allerdings konnte der Grenzfall des langsamen Austauschs bis -83 °C nicht erreicht werden. Eine vollständige Rotation des Dienvl-Liganden um seine Bindungsachse zum Rh-Atom scheidet jedoch aus, was durch NOE-Informationen bewiesen wird, die bei +5 °C (500 MHz) gewonnen wurden, d. h. im Bereich schneller Ligandenbewegung. Neben den erwarteten Effekten bei benachbarten Protonen innerhalb eines Liganden sind folgende starke, ligandenübergreifende NOE-Wechselwirkungen (\leftrightarrow) zu beobachten: C¹-H_{syn} \leftrightarrow C⁹-Me_{syn}; C²-Me \leftrightarrow C⁹-Me_{syn}; C⁵-H_{syn} \leftrightarrow C⁷-Me; C⁴-Me \leftrightarrow C⁶-H_{syn}; C⁴-Me \leftrightarrow C⁷-Me. Andererseits sind keine Austauschprozesse, wie z. B. ein H-Transfer vom Dien- zum Dienvl-Liganden oder von einem Ende des Diens zum anderen, erkennbar. Die mit geringer Energiebarriere einhergehende Molekülbewegung ist demnach als gegenseitige Oszillation der Ligandenebenen um maximal etwa 60° aus der Ruhelage um die senkrecht stehende Dien-Rh-Dienyl-Bindungsachse aufzufassen. Die vollständige Rotation verbietet sich durch die sterische Behinderung der Methylgruppen beider Liganden, die (ausgenommen Meanti) zum Metallatom hingebogen sind, um bessere Überlappung der Ligand-π- mit den entsprechenden Metall-δ-Orbitalen zu erreichen. Der Komplex 7b zeigt einschließlich der geschilderten NOE-Effekte gleichartiges Verhalten. Allerdings setzt die Signalverbreiterung bereits bei +7 °C ein und betrifft bei -61 °C sämtliche Peaks. Die Energiebarriere liegt damit höher als bei 7a, was allgemein beim Vergleich dynamischer Prozesse analoger Komplexe von Metallen der 2. und 3. Übergangsreihe beobachtet wird. Allerdings ließ sich auch bei 7b die Ligandenbewegung bis -83 °C nicht einfrieren.

Nach unseren Erfahrungen mit den halboffenen Metallocenium-Komplexen sollten auch die Verbindungen 7 einer Hydridabstraktion mit Ph₃CBF₄ in Aceton oder THF unter Bildung der offenen Metallocenium-Kationen $[M^{III}(\eta^5 -$ C₇H₁₁)₂]⁺ zugänglich sein. Hierzu wurden umfangreiche Versuchsreihen mit breiter Variation der Reaktionsparameter durchgeführt; leider blieben diese jedoch erfolglos. Es konnte lediglich Zersetzung sowie Bildung von Oligomeren und anderen, undefinierbaren Produkten beobachtet werden. Auch die entsprechende, auf anderem Wege synthetisierte Cobaltverbindung [Co^{III}(C₇H₁₁)₂]BF₄ erwies sich bereits als sehr labil und neigt schon bei niederer Temperatur zur Dimerisierung [25]. Offenbar ist die Kombination zweier C7H11-Systeme um das RhIII- bzw. IrIII-Atom sehr ungünstig. Das lässt sich z. B. damit erklären, dass der Pentadienyl- anders als der Cyclopentadienyl-Ligand frühe Übergangsmetalle allgemein besser stabilisiert als späte; darüber hinaus bevorzugen Pentadienyl-Liganden eindeutig Metallzentren in niederen Oxidationsstufen, während eine derartige Präferenz beim Cyclopentadienyl nicht sonderlich ausgeprägt ist. Somit wird verständlich, dass im Falle der Elemente Rhodium und Iridium die halboffenen Metallocenium-Ionen zwar noch synthetisierbar sind, die offenen Spezies hingegen nicht mehr.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter N2-Atmosphäre und in getrockneten. luftfreien Lösemitteln in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die Synthese der Ausgangsverbindungen $[(\eta^2-C_2H_4)_2RhCl]_2$ [8] und $[(\eta^2-C_2H_4)_2RhCh]_2$ [8] und Cycloocten)₂IrCl]₂ [10] sowie von 2,4-Dimethylpentadienylkalium [17] erfolgte nach Literaturvorschriften. Die Massenspektren wurden mit einem von AMD modifizierten Gerät Varian MAT 311A teils unter EI-Bedingungen (70 eV, Quellentemperatur ca. 200 °C), teils im FAB-Modus mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix aufgenommen (Ionenbeschleunigungs-Spannung 5 oder 6 kV); es sind nur die m/z-Werte charakteristischer Ionen (bezogen auf 193Ir bzw. ³⁵Cl) angegeben (unkorrigierte relative Häufigkeiten in Klammern). Die NMR-Untersuchungen erfolgten mit den Bruker-Geräten ARX200 (1H 200,13 MHz; 13C 50,32 MHz), ARX400 (1H 400,13 MHz; ¹³C 100,64 MHz) und DRX500 (¹H 500,13 MHz; ¹³C 125,77 MHz); die angegebenen δ -Werte (in ppm) beziehen sich auf das jeweilige Restprotonen- bzw. ¹³C{¹H}-Signal des verwendeten Lösungsmittels.

Di- μ -chlorobis(η^4 -2,4-dimethylpenta-1,3-dien)dirhodium(I) (1)

Eine Suspension von 1,253 g (3,22 mmol) $[(\eta^2-C_2H_4)_2RhCl]_2$ in 55 ml Ether wird mit 2 ml (15,4 mmol) 2,4-Dimethylpenta-1,3-dien versetzt und die rote Reaktionsmischung 1,5 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird mit 5 ml Pentan im Ultraschallbad aufgeschlämmt, so dass kein Produkt mehr an der Glaswandung klebt. Abziehen des Pentans und 2 h Trocknen im Ölpumpenvakuum ergeben 1,469 g (3,13 mmol; 97 %) 1 als rotbraunes Pulver, löslich u. a. in Benzol, Ether, THF, schwer löslich in Alkanen. – Zers.-P.: oberhalb 40 °C. Elementaranalyse: $C_{14}H_{24}Cl_2Rh_2$ (469,06 g mol⁻¹); C 35,57 (ber. 35,85); H 5,01 (5,16) %.

MS (EI, 98 °C): 468 (11) [M⁺]; 396 (9) [M⁺ - 2 HCl]; 390 (25) [M⁺ - 2 HCl - 3 H₂]; 96 (76) [C₇H₁₂⁺]; 81 (100) [C₆H₉⁺]. - ¹**H-NMR** (200 MHz, C₆D₆): 4,04 (s, br, 2 H, C³-H); 2,83 (s, br, 2 H, C¹-H_{syn}); 1,79 (d, J = 1,2 Hz, 6 H, C²-Me); 1,60 (t, J = 2,2 Hz, 2 H, C¹-H_{anti}); 1,23 (s, 6 H, C⁴-Me_{syn}); 0,55 (s, 6 H, C⁴-Me_{anti}).

Chlorobis(η^{4} -2,4-dimethylpenta-1,3-dien)iridium(I) (2)

Es werden 1,148 g (1,28 mmol) $[(\eta^2$ -Cycloocten)₂IrCl]₂ in 45 ml Ether suspendiert und mit 1,32 ml (10,14 mmol) 2,4-Dimethylpenta-1,3-dien versetzt. Die orangefarbene Suspension wird 1 h gerührt und das Solvens anschließend im Vakuum abgezogen. Der gelbbraune Feststoff wird mit 4 x 5 ml eiskaltem Pentan gewaschen und 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 891 mg (2,12 mmol; 83 %) **2** als gelbes Pulver, mäßig löslich in THF, Benzol, CHCl₃ und Ether, schwer löslich in Alkanen. – Fp.: 97 °C (Zers.). Elementaranalyse: C₁₄H₂₄ClIr (420,02 g mol⁻¹); C 40,38 (ber. 40,03); H 5,92 (5,76) %.

 $^{1}\text{H-NMR}$ (200 MHz, C₆D₆): 4,7 (m, 2 H, C³–H); 2,7 – 2,5 (m, 2 H, C¹–H_{syn}); 2,3 – 2,1 (s, br, 6 H, C²–Me); 1,8 – 1,5 (m, 2 H, C¹–H_{anti}); 1,7 – 1,4 (s, br, 6 H, C⁴–Me_{syn}); 1,4 – 1,2 (s, br, 6 H, C⁴–Me_{anti}).

 $(\eta^{5}$ -Cyclopentadienyl) $(\eta^{4}$ -2,4-dimethylpenta-1,3-dien)rhodium(I) (3a)

Es werden 1,09 g (2,32 mmol) 1 und 1,25 g (4,64 mmol) CpTl vorgelegt und bei 20 °C unter Lichtausschluss mit 60 ml Ether suspendiert. Die dunkelrote Reaktionsmischung wird nach 24 h Rühren zur Trockene abgezogen und der Rückstand 5 mal mit je 20 ml Pentan eluiert, das Eluat filtriert man über eine Al₂O₃-Schicht (neutral, 5 % H₂O, 1,5 cm hoch, 1 cm weit). Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt, wobei man ein dunkelrotes Öl erhält. Bei der Sublimation (20 °C, 10⁻³ mbar) scheiden sich an einem Kühlfinger (T < -30 °C) 901 mg (3,41 mmol; 74 %) **3a** als gelber, feinkristalliner Feststoff ab; löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. – Fp.: 30 °C. Elementaranalyse: C₁₂H₁₇Rh (264,17 g mol⁻¹); C 55,06 (ber. 54,56); H 6,59 (6,49) %. HR-MS: 264,0383 (ber. 264,0385).

 $\begin{array}{l} \textbf{MS} \ (\text{EI}, 20\ ^{\circ}\text{C}): 264\ (100)\ [\text{M}^+]; 261\ (33)\ [\text{M}^+ - 3\ \text{H}]; 247\ (51)\ [\text{M}^+ - \text{CH}_3 \\ - \ \text{H}_2]; 196\ (16)\ [\text{M}^+ - \ \text{H}_2 - \ \text{CpH}]; 168\ (97)\ [\text{M}^+ - \ \text{C}_7\text{H}_12]; 142\ (15) \\ [\text{C}_3\text{H}_3\text{Rh}^+]; 103\ (12)\ [\text{Rh}^+]. - \ ^{1}\text{H}-\textbf{NMR}\ (200\ \text{MHz}, \ \text{C}_6\text{D}_6): 5,00\ (d,\ J_{\text{H,Rh}} = \\ 0,9\ \text{Hz}, 5\ \text{H},\ \text{Cp}-\text{H}); 4,57\ (s,\ \text{br}, 1\ \text{H},\ \text{C}^3-\text{H}); 2,48\ (m,\ 1\ \text{H},\ \text{C}^1-\text{H}_{syn}); 1,93 \\ (s,\ 3\ \text{H},\ \text{C}^2-\text{Me}); 1,70\ (m,\ 1\ \text{H},\ \text{C}^1-\text{H}_{anti}); 1,46\ (s,\ 3\ \text{H},\ \text{C}^4-\text{Me}_{syn}); 1,11\ (d,\ J_{\text{H,Rh}} = 0,9\ \text{Hz}, 3\ \text{H},\ \text{C}^4-\text{Me}_{anti}). \\ \hline \textbf{C}_{\text{C}Rh}^{-1} = 7,1\ \text{Hz},\ \text{C}^2); 84,66\ (d,\ J_{\text{C}Rh} = 4,9\ \text{Hz},\ \text{Cp}); 84,10\ (d,\ J_{\text{C}Rh} = \\ 6,3\ \text{Hz},\ \text{C}^3, 57,39\ (d,\ J_{\text{C}Rh} = 18,0\ \text{Hz},\ \text{C}^4); 35,49\ (d,\ J_{\text{C}Rh} = 0,8\ \text{Hz}, \\ \textbf{C}^4-\text{Me}_{syn}); 35,20\ (d,\ J_{\text{C}Rh} = 18,0\ \text{Hz},\ \text{C}^1); 24,90\ (d,\ J_{\text{C}Rh} = 1,1\ \text{Hz}, \\ \textbf{C}^2-\text{Me}); 21,97\ (d,\ J_{\text{C}Rh} = 1,6\ \text{Hz},\ \textbf{C}^4-\text{Me}_{anti}). \\ \end{array}$

$(\eta^{5}$ -Cyclopentadienyl) $(\eta^{4}$ -2,4-dimethylpenta-1,3dien)iridium(I) (**3b**)

Es werden 258 mg (0,96 mmol) CpTl und 403 mg (0,96 mmol) **2** unter Lichtausschluss in 25 ml THF suspendiert und 2 h gerührt. Das nach Abziehen des Solvens erhaltene beige Reaktionsprodukt wird mit Pentan aufgeschlämmt und mit 10 x 10 ml Pentan über eine Al₂O₃-Schicht (neutral, 7,5 % H₂O, 2 cm hoch, 2,5 cm weit) filtriert. Einengen des schwach gelben Filtrates liefert 285 mg gelbliches Rohprodukt, das zur Reinigung sublimiert wird (25 – 70 °C, 10^{-4} mbar) unter Verwendung eines Kühlfingers (–20 °C). Man erhält 256 mg (0,72 mmol; 76 %) gelbliche Kristalle von **3b**, löslich in allen gängigen organischen Solventien. – Fp.: 53 °C. Elementaranalyse: C₁₂H₁₇Ir (353,49 g mol⁻¹); C 40,94 (ber. 40,77); H 5,10 (4,85) %.

 $\begin{array}{l} \textbf{MS} \ (EI, 52\ ^{\circ}\text{C}):\ 354\ (89)\ [M^+];\ 351\ (100)\ [M^+-3\ H];\ 337\ (69)\ [M^+-\text{CH}_3\\ -\ H_2];\ 296\ (11)\ [M^+-\text{C}_4\text{H}_{10}];\ 282\ (9,6)\ [M^+-\text{C}_5\text{H}_{12}];\ 269\ (6,5)\ [M^+-\text{C}_6\text{H}_{13}];\ 258\ (7)\ [M^+-\text{C}_7\text{H}_{12}];\ 175\ (18)\ [M^{2+}-2\ H_2].\ -\ ^{1}\textbf{H}\textbf{-NMR} \\ (200\ MHz,\ C_6\text{D}_6):\ 4,85\ (s,\ 5\ H,\ \text{Cp}-\text{H});\ 4,73\ (s,\ br,\ 1H,\ C^3-\text{H});\ 2,74\ (dd,\ ^2J_{\text{H,H}}=2,6\ \text{H}_2,\ ^J_{\text{H,H}}=0,9\ \text{H}z,\ 1\ \text{H},\ C^1-\text{H}_{\text{syn}});\ 2,13\ (s,\ 3\ \text{H},\ C^2-\text{Me});\ 1,63\ (d,\ 1\ \text{H},\ C^1-\text{H}_{\text{anti}});\ 1,60\ (s,\ 3\ \text{H},\ C^4-\text{Me}_{\text{syn}});\ 1,24\ (s,\ 3\ \text{H},\ C^4-\text{Me}_{\text{anti}}).\ -\ ^{13}\text{C}(^1\text{H})\textbf{-NMR}\ (50\ \text{MHz},\ C_6\text{D}_6):\ 82,91\ (C^2);\ 77,74\ (\text{Cp});\ 75,58\ (C^3);\ 39,03\ (C^4);\ 38,04\ (C^4-\text{Me}_{\text{syn}});\ 24,73\ (C^2-\text{Me});\ 23,93\ (C^1);\ 18,90\ (C^4-\text{Me}_{\text{anti}}). \end{array}$

$(\eta^{5}$ -*Cyclopentadienyl*) $(\eta^{5}$ -2,4-*dimethylpentadienyl*)*rhodium*(*III*)*tetrafluoroborat* (4*a*)

Es werden 72 mg (0,27 mmol) **3a** in 30 ml Aceton gelöst und bei -70 °C tropfenweise mit einer Lösung von 120 mg (0,36 mmol) Ph₃CBF₄ in 10 ml Aceton versetzt. Die gelbe Reaktionsmischung wird unter langsamem Aufwärmen 8 h gerührt (Orangefärbung) und sodann zur Trockene eingeengt. Der rotbraune Feststoff wird in 5 ml Aceton aufgenommen und durch Eintropfen in 50 ml Benzol erneut ausgefällt; nach Waschen mit 6 x 2 ml Benzol und 1,5 h Trocknen im Ölpumpenvakuum werden 48 mg (0,14 mmol; 51 %) **4a** als hellbrauner Feststoff erhalten, löslich in Aceton und CH₂Cl₂, schwerlöslich in Benzol, unlöslich in Alkanen. – Fp.: 261 °C

(Zers.). Elementaranalyse: $C_{12}H_{16}BF_4Rh$ (349,97 g mol⁻¹); C 40,92 (ber. 41,18); H 4,26 (4,61) %.

FAB-MS: 263 (66) [M⁺, kationischer Teil]; 261 (30) [M⁺ – H₂]; 247 (6) [M⁺ – CH₄]; 168 (6) [M⁺ – C₇H₁₁]; die übrigen Fragmente sind reine C_xH_y⁺-Ionen. – ¹**H-NMR** (200 MHz, d₆-Aceton): 6,98 (s, br, 1 H, C³–H); 6,05 (d, $J_{\rm H,Rh} = 0,9$ Hz, 5 H, Cp–H); 4,33 (m, 2 H, C^{1,1'}–H_{syn}); 2,34 (s, 6 H, C^{2,2'}–Me); 2,17 (m, 2 H, C^{1,1'}–H_{anti}). – ¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, d₆-Aceton): 113,78 (d, $J_{\rm C,Rh} = 5,7$ Hz, C^{2,2'}); 103,70 (d, $J_{\rm C,Rh} = 4,9$ Hz, C³); 91,49 (d, $J_{\rm C,Rh} = 6,0$ Hz, Cp); 57,70 (d, $J_{\rm C,Rh} = 11,7$ Hz, C^{1,1}); 26,07 (s, C^{2,2'}–Me).

$(\eta^{5}$ -*Cyclopentadienyl*) $(\eta^{5}$ -*2*,*4*-*dimethylpentadienyl*)*iridium*(*III*)*tetrafluoroborat* (*4b*)

Es werden 180 mg (0,51 mmol) **3b** in 2 ml THF gelöst und bei -50 °C mit einer Lösung von 160 mg (0,48 mmol) Ph₃CBF₄ in 10 ml THF versetzt. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag in der gelben Lösung. Man rührt 4 h unter Lichtausschluss unter allmählichem Aufwärmen auf 10 °C (Orangefärbung) und filtriert den Niederschlag über eine gekühlte Fritte, wäscht ihn mit 2 ml eiskaltem THF, um noch anhaftendes Ph₃CBF₄ zu entfernen und trocknet 1 h im Ölpumpenvakuum. Es wird mit einem Spatel pulverisiert und noch 1 h im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 139 mg (0,32 mmol; 62 %) **4b** als weißes Pulver, löslich in Alkanen. – Fp.: 293 °C (Zers.). Elementaranalyse: C₁₂H₁₆BF₄Ir (439,28 g mol⁻¹); C 33,05 (ber. 32,81); H 3,54 (3,67) %.

FAB-MS: 353 (67) [M⁺, kationischer Teil]; 351 (100) [M⁺ - H₂]. - ¹H-NMR (400 MHz, d₆-Aceton): 7,13 (s, br, 1 H, C³-H); 6,11 (s, 5 H, Cp-H); 4,39 (dd, ²J_{H,H} = 3,6 Hz, ⁴J_{H,H} = 0,9 Hz, 2 H, C^{1,1'}-H_{syn}); 2,48 (s, 6H, C^{2,2'}-Me); 1,80 (dd, ²J_{H,H} = 3,6 Hz, ⁴J_{H,H} = 0,6 Hz, 2 H, C^{1,1'}-H_{anti}). - ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, d₆-Aceton): 103,54 (C^{2,2'}); 100,45 (C³); 86,11 (Cp); 43,43 (C^{1,1'}); 26,04 (C^{2,2'}-Me).

Simultane Bildung der Komplexe 4a, 5a und 6

Eine Lösung von 67 mg (0,25 mmol) 3a in 8 ml CH₂Cl₂ wird bei -50 °C tropfenweise mit einer Lösung von 87 mg (0,26 mmol) Ph₃CBF₄ in 8 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die anfangs gelbe Reaktionsmischung verfärbt sich über orange nach rot. Man lässt unter langsamem Erwärmen auf 0 °C 4 h lang rühren und engt sodann bis auf 5 ml ein. Durch Eintropfen in 30 ml Hexan wird das Rohprodukt ausgefällt, abfiltriert, mit 3 x 10 ml Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das erhaltene beigefarbene Pulver wird in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst und durch Eintropfen in 40 ml Ether erneut ausgefällt, abfiltriert und mit 5 x 10 ml Pentan gewaschen. Beim Trocknen im Ölpumpenvakuum wird unter Aufschäumen ein rotbraunes Öl erhalten, das nach mehrwöchiger Lagerung bei -25 °C ca. 100 mg eines rotbraunen Feststoffes liefert. Laut ¹H-NMR und FAB-MS besteht dieser aus folgenden drei Komponenten: 4a (Anteil 10 %), (η^{5} -2,4-Dimethylpentadienyl)(triphenylmethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-rhodium(III)tetrafluoroborat (5a; Anteil 50 %) und $[(1-3-\eta)-2,4-Dimethylpent-1-en-3-yl][(1,3-bistriphenyl$ methyl)-n⁵-cyclopentadienyl]rhodium(III)-tetrafluoroborat (6; Anteil 40 %).

5a: $C_{31}H_{30}BF_4Rh$ (592,29 g mol⁻¹).

FAB-MS: 505 (34) [M⁺, kationischer Teil]; 410 (19) [M⁺ – C_7H_{11}]; 331 (28) [M⁺ – C_7H_{12} – C_6H_6]. – ¹**H-NMR** (200 MHz, d₆-Aceton): 7,5 – 7,2 (m, 15 H, Ph–H); 6,86 (s, br, 1 H, C³–H); 5,89 (m, 2 H, Cp–H); 5,75 (m, 2 H, Cp–H); 3,50 (m, 2 H, C^{1,1'}–H_{syn}); 2,31 (m, 2 H, C^{1,1'}–H_{anti}); 2,15 (s, 6 H, C^{2,2'}–Me).

6: $C_{50}H_{46}BF_4Rh$ (836,62 g mol⁻¹).

FAB-MS: 749 (4) [M⁺, kationischer Teil]; 652 (2) [M⁺ - C_7H_{13}]. - ¹H-NMR (400 MHz, d₆-Aceton): 7,5 - 7,2 (m, 30 H, Ph-H); 6,20 (m, 1 H;

C³-H); 5,90 (s, br, 1 H, Cp-H); 5,02 (s, br, 1 H, Cp-H); 4,67 (s, br, 1 H, Cp-H); 4,18 (s, br, C¹-H_{syn}); 2,61 (sept, ${}^{3}J_{H,H} = 6,6$ Hz, 1 H, C⁴-H); 2,45 (s, br, 1 H, C¹-H_{anti}); 1,70 (s, 3 H, C²-Me); 1,46 (d, ${}^{3}J_{H,H} = 6,6$ Hz, 3 H, C⁴-Me); 1,13 (d, ${}^{3}J_{H,H} = 6,6$ Hz, 3 H, C⁴-Me').

Simultane Bildung der Komplexe 4b und 5b

Eine Lösung von 93 mg (0,26 mmol) **3b** in 10 ml CH₂Cl₂ wird bei -75 °C tropfenweise mit einer Lösung von 104 mg (0,32 mmol) Ph₃CBF₄ in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt und unter langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur 20 h lang gerührt (Orangefärbung). Nach Abziehen des Solvens wird mit 4 x 5 ml Benzol/Pentan (1 : 1) und anschließend mit 3 x 5 ml Pentan im Ultraschallbad gewaschen, um entstandenes Ph₃CH herauszulösen. Der Rückstand wird in 4 ml Aceton aufgenommen und die Lösung filtriert; nach Abziehen und 2 h Trocknen im Ölpumpenvakuum liegen ca. 100 mg ockerfarbener Feststoff vor. Laut ¹H-NMR besteht dieser aus folgenden Komponenten: **4b** (Anteil 40 %), (η^5 -2,4-Dimethylpentadienyl)(triphenylmethyl- η^5 -cyclopentadienyl)iridium(III)tetrafluoroborat (**5b**; Anteil 20 %) sowie eine nicht näher definierte Verbindung der wahrscheinlichen Zusammensetzung [CpIr-(C₇H₁₃)]BF₄ (Anteil 40 %).

5b: $C_{31}H_{30}BF_4Ir$ (681,60 g mol⁻¹).

FAB-MS: 595 (18) [M⁺, kationischer Teil]; 517 (3) [M⁺ – Ph]. – ¹H-NMR (200 MHz, d₆-Aceton): 7,4 – 7,1 (m, 15 H, Ph–H); 7,00 (s, br, 1 H, C³–H); 5,77 (s, 2 H, Cp–H); 5,58 (s, 2 H, Cp–H); 3,54 (m, 2 H, C^{1,1'}–H_{syn}); 1,90 (m, 2 H, C^{1,1'}–H_{anti}); 1,84 (s, 6 H, C^{2,2'}–Me).

$(\eta^4-2,4-Dimethylpenta-1,3-dien)(\eta^5-2,4-dimethylpentadienyl)rhodium(I)$ 7*a*

Zu einer Lösung von 377 mg (0,80 mmol) 1 in 20 ml THF wird bei -65 °C innerhalb von 1 min eine Lösung von 269 mg (2,00 mmol) 2,4-Dimethylpentadienylkalium in 20 ml THF gegeben. Die rotbraune Reaktionslösung wird 3 h unter Lichtausschluss und langsamem Aufwärmen gerührt und sodann bei -15 °C im Hochvakuum zur Trockene gebracht. Es wird mit 10 x 10 ml Pentan eluiert und eine Tieftemperatur-Filtration (Fritte und Vorlage ca. -50 °C) über eine Al₂O₃-Schicht (neutral, 5 % H₂O, 2 cm hoch, 2 cm weit) angeschlossen, wobei das gelbbraune Filtrat sofort im Vakuum eingeengt wird. Nach völligem Abziehen des Pentans werden 324 mg (1,10 mmol; 69 %) 7a als rotbraunes Öl erhalten, gut löslich in allen gängigen organischen Solventien. Die rotbraune Farbe ist für einen einkernigen Rh(I)-Komplex ungewöhnlich und deutet bereits auf partielle Zersetzung hin; bei -78 °C ist das in wenig Pentan kristallisierende Produkt jedoch längere Zeit ohne weiteren Zerfall lagerbar. - Elementaranalyse durch HR-MS: C14H23Rh; 294,0831 (ber. 294,0855; die exakte Bestimmung wird durch die nur kurzzeitige Vermessbarkeit beeinträchtigt).

$(\eta^4-2,4-Dimethylpenta-1,3-dien)(\eta^5-2,4-dimethylpentadienyl)iridium(I)$ 7b

Zu einer Lösung von 318 mg (0,76 mmol) **2** in 40 ml THF wird bei -72 °C innerhalb von 1 min eine Lösung von 145 mg (1,08 mmol) 2,4-Dimethylpentadienylkalium in 10 ml THF gegeben. Die sich sofort gelbbraun färbende Reaktionslösung wird 3 h unter langsamem Aufwärmen gerührt und sodann bei -15 °C im Hochvakuum zur Trockene eingeengt. Es wird mit 14 x 10 ml Pentan eluiert und eine Tieftemperatur-Filtration (Fritte und Vorlage ca. -40 °C) über eine Al₂O₃-Schicht (neutral, 5 % H₂O, 4 cm hoch, 1 cm weit) angeschlossen, wobei das gelbbraune Filtrat sofort im Vakuum eingeengt wird. Nach völligem Abziehen des Pentans werden 219 mg (0,57 mmol; 75 %) **7b** als gelbes Öl erhalten, gut löslich in allen gängigen organischen Solventien. – Elementaranalyse durch HR-MS: C₁₄H₂₃Ir; 384,1440 (ber. 384,1429; die exakte Bestimmung wird durch die nur kurzzeitige Vermessbarkeit beeinträchtigt).

MS (EI, 20 °C): 384 (61) [M⁺]; 382 (85) [M⁺ – H₂]; 379 (86) [M⁺ – 5 H]; 365 (100) [M⁺ – CH₃ – 2 H₂]; 351 (10) [M⁺ – 2 CH₄ – H]; 282 (29) [M⁺ – C₇H₁₂ – 3 H₂]. – ¹**H-NMR** (400 MHz, d₈-Toluol, 20 °C): 5,11 (s, br, 1 H; C³–H); 4,35 (s, br, 1 H; C⁸–H); 3,16 (dd, 3,0 Hz, 1,1 Hz, 1 H; C¹–H_{syn}); 3,00 (dd, 2,8 Hz, 1,1 Hz, 1 H; C⁵–H_{syn}); 2,27 (dd, 3,0 Hz, 0,8 Hz, 1 H; C⁶–H_{syn}); 1,91 (d, 3,0 Hz, 1 H, C⁶–H_{anti}); 1,88 (s, 3 H, C⁴–Me), 1,84 (s, 3 H, C²–Me); 1,81 (s, 3 H, C⁷–Me); 1,59 (s, 3 H, C⁹–Me_{syn}); 1,34 (s, 3 H, C⁹–Me_{anti}); 1,24 (d, 3,0 Hz, 1 H, C¹–H_{anti}); 1,04 (d, 2,8 Hz, 1 H, C⁵–H_{anti}). $-^{13}$ C{¹H}-NMR (125 MHz, d₈-Toluol, 5 °C): 101,82 (C² oder C⁴); 9,94 (C⁹); 81,94 (C⁸); 54,90 (C⁹); 40,38 (C¹ und C⁵); 37,04 (C⁹–Me_{syn}); 27,39 (C⁴–Me); 25,83 (C²–Me); 22,30 (C⁷–Me); 21,08 (C⁹–Me_{anti}).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchungen sowie den Firmen Degussa-Hüls AG und Umicore AG Co. KG für wertvolle Sachspenden.

Literatur

- [1] R. D. Ernst, Struct. Bonding. 1984, 57, 1.
- [2] R. D. Ernst, Acc. Chem. Res. 1985, 18, 56.
- [3] P. Powell, Adv. Organomet. Chem. 1986, 26, 125.
- [4] R. D. Ernst, Chem. Rev. 1988, 88, 1255.

- [5] R. D. Ernst, Comments Inorg. Chem. 1999, 21, 285.
- [6] D. R. Wilson, R. D. Ernst, T. H. Cymbaluk, *Organometallics* 1983, 2, 1220.
- [7] R. D. Ernst, H. Ma, G. Sergeson, T. Zahn, M. L. Ziegler, Organometallics 1987, 6, 848.
- [8] R. Cramer, Inorg. Synth. 1974, 15, 14.
- [9] S. M. Nelson, M. Sloan, M. G. B. Drew, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2195.
- [10] (a) A. L. Onderdelinden, A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* 1972, 6, 420. (b) J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* 1974, 15, 18. (c) A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* 1990, 28, 90.
- [11] J. Müller, Angew. Chem. 1972, 84, 725; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1972, 11, 653.
- [12] P. Powell, J. Organomet. Chem. 1981, 206, 239.
- [13] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 1990, A 46, 467.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ unter der Nummer CCDC-249883 (4b) und 249884 (5a) hinterlegt.
- [16] J. Müller, H. Menig, G. Huttner, A. Frank, J. Organomet. Chem. 1980, 185, 251.
- [17] M. Schlosser, G. Rauchschwalbe, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 3258.
- [18] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, 150 and more basic NMR experiments, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, 460.
- [19] J. R. Bleeke, A. J. Donaldson, Organometallics 1986, 5, 2401.
- [20] J. R. Bleeke, A. J. Donaldson, W. J. Peng, Organometallics 1988, 7, 33.
- [21] J. R. Bleeke, A. J. Donaldson, Organometallics 1988, 7, 1588.
- [22] J. R. Bleeke, S. T. Luaders, Organometallics 1995, 14, 1667.
- [23] J. R. Bleeke, D. Boorsma, M. Y. Chiang, T. W. Clayton Jr., T. Haile, A. M. Beatty, Y.-F. Xie, *Organometallics* 1991, 10, 2391.
- [24] J. R. Bleeke, R. Behm, Y.-F. Xie, M. Y. Chiang, K. D. Robinson, A. M. Beatty, *Organometallics* 1997, 16, 606.
- [25] D. R. Wilson, R. D. Ernst, M. S. Kralik, Organometallics 1984, 3, 1442.