

Bis(cyclopentadienyl)methan-verbrückte Zweikernkomplexe, IV^[1]

Synthese, Struktur und Reaktivität von Zweikernkomplexen des Rhodiums und Iridiums in der Oxidationsstufe +I und +III mit dem Bis(cyclopentadienyl)methan-Dianion als Brückenliganden

Helmut Werner^{a*}, Monja Treiber^a, Angelika Nessel^a, Ferdinand Lippert^a, Peter Betz^b und Carl Krüger^bInstitut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, W-8700 WürzburgMax-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
W-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 3. August 1991

Key Words: Dinuclear rhodium and iridium complexes / Bis(cyclopentadienyl)methane dianion as bridging ligand / Substitution and bridge-splitting reactions / Rhodium complexes / Iridium complexes

Bis(cyclopentadienyl)methane-Bridged Dinuclear Complexes, IV^[1]. – Synthesis, Structure, and Reactivity of Dinuclear Rhodium and Iridium Complexes in the Oxidation State +I and +III with the Bis(cyclopentadienyl)methane Dianion as Bridging Ligand

The rhodium compounds $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**2**, **4**) were prepared from $[\text{RhCl}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**, **3**) and $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$ in 92 and 73% yield, respectively. The reaction of **4** with Cl_2 , Br_2 , and I_2 led to the almost quantitative formation of the dihalogeno derivatives $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhX}_2(\text{PiPr}_3)_2]$ (**6**–**8**), which on treatment with excess NaBH_4 and methanol gave the dihydride $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhH}_2(\text{PiPr}_3)_2]$ (**10**). From $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_{14})_2]_2$ (**12**), PiPr_3 , and $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ the chloro(hydrido)rhodium complex $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhH}(\text{Cl})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**13**) was obtained. Protonation of **10** with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in the presence of NH_4PF_6 gave the PF_6 salt of the hydrido-bridged cation $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhH}(\text{PiPr}_3)_2](\mu\text{-H})\}^+$ (**14**) of which the crystal structure was determined. In solution, fluxional behavior of the cation was

observed. The dimethyl compound $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{CH}_3)_2(\text{PiPr}_3)_2]$ (**17**), prepared from **6**, **7**, or **8** and LiCH_3 or CH_3MgI in 80% yield, reacted with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ at -78°C to give the trifluoroacetato derivative **18**; this on treatment with $\text{P}(\text{OMe})_3$ and dmpe formed the dicationic complexes **19** and **20**, respectively. The dinuclear iridium compounds $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Ir}(\text{olefin})_2]_2$ (**26**, **27**) and $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_{12})_2]$ (**28**) were prepared from $[\text{IrCl}(\text{L})_2]_2$ (**23**–**25**) and $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$ and used for the synthesis of $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrX}_2]_2\}_n$ (**29**, **30**). Compounds **29** and **30** served as starting materials for the preparation of the dinuclear derivatives $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrX}_2(\text{L})_2]$ (**31**–**34**) and $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrBr}_2](\mu\text{-dipy})\}$ (**35**) and finally also for the dihydrido complex $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrH}_2(\text{PiPr}_3)_2]$ (**36**).

In Ergänzung unserer Arbeiten über einkernige Halbsandwich-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}'$ mit Cobalt, Rhodium und Iridium als Zentralatom^[2] haben wir uns in jüngster Zeit verstärkt mit ähnlich gebauten Zweikernverbindungen mit Bis(cyclopentadienyl)methan als Brückenliganden beschäftigt, vor allem um herauszufinden, ob in ihnen eine Kooperativität zwischen den beiden Metallzentren besteht. In einer ausführlichen Arbeit^[3] und zwei Kurzmitteilungen^[1,4] haben wir bereits die ersten Ergebnisse unserer synthetisch-präparativen Untersuchungen beschrieben. Nachfolgend berichten wir über ihre Fortführung, wobei wir von unserer Seite auch erste Vertreter zweikerniger Iridiumkomplexe mit $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]^{2-}$ als Liganden vorstellen.

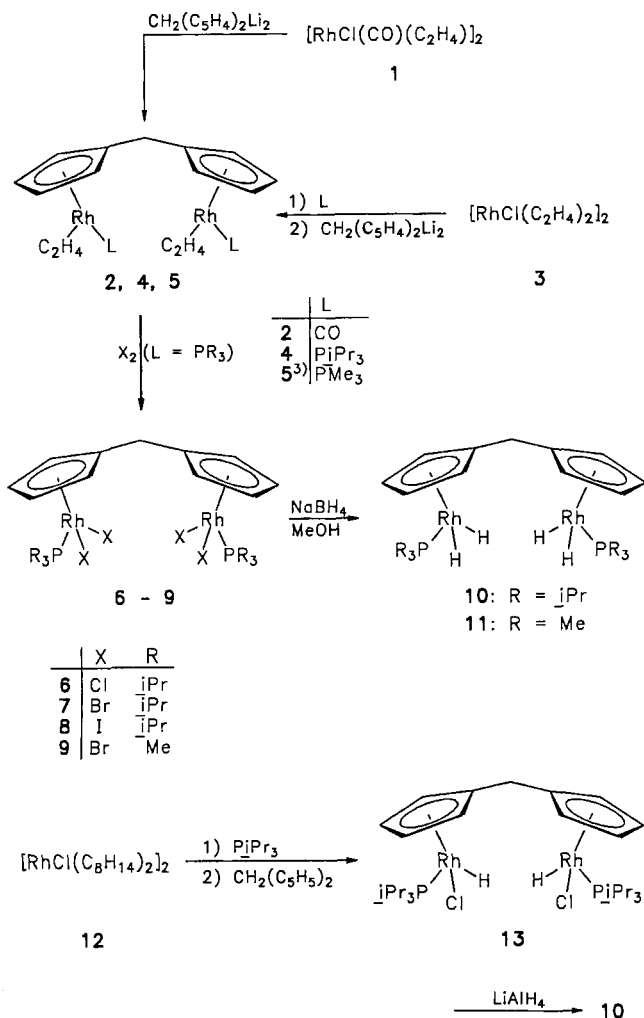
Darstellung und Eigenschaften neutraler Ethen-, Halogeno- und Hydrido-Rhodium-Zweikernkomplexe

Wie die schon früher hergestellten Verbindungen $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2]$ und $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]_2$ ^[3] ist auch der gemischte Carbonyl(ethen)-Komplex **2** durch Umsetzung von **1** mit

$\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$ in nahezu quantitativer Ausbeute erhältlich. Ähnlich glatt (Ausbeute 73%) verläuft die Darstellung der zweikernigen Ethen(phosphan)-Verbindung **4** aus **3**. Beide Komplexe, **2** und **4**, sind gelbe, mikrokristalline Feststoffe, die ziemlich luftempfindlich sind und sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut lösen. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert; der in Schema 1 gezeigte Strukturvorschlag bedarf aufgrund der spektroskopischen Daten (für genaue Angaben siehe Experimenteller Teil) keiner näheren Diskussion.

Die Reaktion von **4** und des schon vorher beschriebenen Komplexes **5**^[3] mit elementarem Chlor, Brom und Iod (jeweils in verdünnter Lösung in Hexan/Ether) liefert die Tetrahalogeno-dirhodium-Verbindungen **6**–**9**. Vergleichbare Einkernkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhX}_2(\text{PR}_3)$ sind auf ähnliche Weise, ausgehend von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})(\text{PR}_3)$, zugänglich^[5]. Die meist tieffarbigsten, luftstabilen Verbindungen **6**–**9** werden nach Säulenchromatographie, z. T. auch nach Umkristallisation, in analysenreiner Form erhalten. Sie lösen sich gut in Chloroform und Dichlormethan und sind in Kohlenwasserstoffen nahezu unlöslich.

Schema 1



Die Synthese der Tetrahydrido-dirhodium-Komplexe $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhH}_2(\text{PR}_3)]_2$ (**10**, **11**), die uns als potentielle Vorstufen für eine C–H-Aktivierung^[6] interessierten, gelingt durch Umsetzung von Benzol-Lösungen von **6–9** mit NaBH_4 und Methanol. Während die Triisopropylphosphan-Verbindung **10** in zufriedenstellender Ausbeute (ca. 60%) isoliert wird, ist die Darstellungsmethode im Fall von **11** sehr unbefriedigend. Auch Zugabe von NaBH_4 bei $+5^\circ\text{C}$ und Aufarbeitung der Reaktionslösung bei niedriger Temperatur verbessert das Ergebnis nicht. Wir nehmen an, daß der unterschiedliche Reaktionsverlauf und die geringere Empfindlichkeit von **10** im Vergleich zu **11** auf den stabilisierenden Einfluß des Triisopropylphosphans zurückzuführen ist, das aufgrund seines größeren Raumanpruchs (Kegelwinkel 160°C)^[7] das Metall besser abschirmen kann. Eine ähnliche Abstufung der Stabilität liegt auch bei den vergleichbaren Aren-ruthenium- und -osmium-Verbindungen $\text{C}_6\text{R}_6\text{MH}_2(\text{PR}'_3)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Me}$ und $i\text{Pr}$) vor^[8]. Bemerkenswerterweise ist der Komplex **10** auch aus der Chloro(hydrido)-Verbindung **13** erhältlich (siehe Schema 1), die ihrerseits aus **12** und PiPr_3 (über $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]$ als Zwischenstufe^[9,10]) sowie nachfolgende Reaktion mit Bis(cyclopentadienyl)methan entsteht. **13** ist ähnlich oxidationsem-

H. Werner, M. Treiber, A. Nessel, F. Lippert, P. Betz, C. Krüger

pfänglich wie **10**, kann jedoch im Gegensatz zu dem Tetrahydrido-Komplex (farbloses Öl) als gelber Feststoff isoliert werden.

Da in **13** beide Rhodiumatome Chiralitätszentren sind, sollten zwei Diastereomere entstehen. Hierauf deuten die ^{31}P -NMR-Spektren hin. Während im breitbandentkoppelten Spektrum zwei Dubletts (Aufspaltung durch Rh-P-Kopplung bedingt) beobachtet werden, treten im Off-resonance-Spektrum zwei Dubletts-von-Dubletts (verursacht durch zusätzliche P-H-Kopplung) auf. Damit ist zugleich belegt, daß ein symmetrisch aufgebauter Zweikernkomplex (siehe Schema 1) und nicht ein Isomer mit einer $\text{RhH}_2(\text{PiPr}_3)$ - und einer $\text{RhCl}_2(\text{PiPr}_3)$ -Gruppierung vorliegt.

Versuche, durch Photolyse von **10** in Benzol oder Toluol entsprechende zweikernige Aryl(hydrido)rhodium-Verbindungen zu erhalten, haben zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt. Die während der Bestrahlung (125-W-Lampe) aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren deuten darauf hin, daß neben der H_2 -Eliminierung auch eine Spaltung der Ring-Metall-Bindung eintritt und sich danach nicht genauer charakterisierbare Zersetzungsprodukte bilden. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß auch in einkernigen Rhodiumkomplexen eine wesentlich größere Labilität der $\text{C}_5\text{H}_5\text{—Rh}$ - im Vergleich zu der $\text{C}_5\text{Me}_5\text{—Rh}$ -Bindung festzustellen ist^[11]. Dies könnte zugleich erklären, warum intermolekulare C–H-Aktivierungen nur ausgehend von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhH}_2(\text{PMe}_3)$, nicht jedoch ausgehend von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}_2(\text{PMe}_3)$ beschrieben worden sind^[6c].

Synthese und Struktur eines kationischen Dirhodium-Komplexes

Nachdem bekannt war, daß die einkernige Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}_2(\text{PiPr}_3)$ protonierbar ist und sich wie eine Metall-Base verhält^[2,9b], lag es nahe, auch die Reaktivität des Zweikernkomplexes **10** gegenüber Säuren zu untersuchen. Bei der Einwirkung von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und NH_4PF_6 auf eine Methanol-Lösung von **10** bei -78°C tritt beim langsamen Erwärmen eine H_2 -Entwicklung und gleichzeitig ein charakteristischer Farbumschlag von Hellgelb nach Tiefrot ein. Aus der Lösung läßt sich nach Zugabe von Ether ein violetter, kristalliner Feststoff **14** isolieren, der in polaren Solvenzien wie Aceton, Nitromethan oder CH_2Cl_2 gut löslich ist. Die Äquivalentleitfähigkeit entspricht der eines 1:1-Elektrolyten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei 25°C neben den Signalen der Phosphan- und des Ringliganden im Hochfeldbereich ein einziges Signal bei $\delta = 17.10$, das durch P-H- und Rh-H-Kopplung zu einem Triplett-von-Tripletts aufgespalten ist.

Um herauszufinden, ob in Lösung bei Raumtemperatur ein dreifach verbrückter $\text{Rh}(\mu\text{-H})_3\text{Rh}$ - oder aber ein sich rasch umlagernder, einfach verbrückter $\text{HRh}(\mu\text{-H})\text{RhH}$ -Komplex vorliegt, wurden ^1H -NMR-Messungen bei tiefer Temperatur (in CD_2Cl_2) durchgeführt. Man beobachtet beim Abkühlen eine starke Verbreiterung des Hydridsignals, bis bei -90°C nur noch ein breiter Buckel sichtbar ist. Wahrscheinlich tritt erst unterhalb dieser Temperatur (Schmelzpunkt von CH_2Cl_2 : -98°C) die erwartete Aufspaltung in zwei getrennte Signale ein. Immerhin weist die Verbreiterung auf ein Gleichgewicht zwischen der $\text{Rh}(\mu\text{-H})_3\text{Rh}$ - und

der $\text{HRh}(\mu\text{-H})\text{RhH}$ -Form hin, was zu einer Äquilibrierung der terminalen und verbrückenden Hydridliganden führt. Das Vorliegen von zwei Hydridsorten, zumindest im Feststoff, deutet das IR-Spektrum mit dem Auftreten von zwei Banden (die den Rh-H -Valenzschwingungen zugeordnet werden können) bei 2083 und 2055 cm^{-1} an. Bianchini und Mitarbeiter haben kürzlich über die Synthese des Zweikernkomplexes $\{[(\text{triphos})\text{RhH}]_2(\mu\text{-H})_2\}(\text{BPh}_4)_2$ berichtet und gezeigt, daß dieser in Lösung ebenfalls eine nicht-starre Struktur besitzt^[12]. Der Austausch der endständigen und verbrückenden Hydridliganden verläuft auch in diesem Fall so rasch, daß selbst bei -60°C im ^1H -NMR-Spektrum nur ein einziges Signal im Hochfeldbereich zu beobachten ist.

Wie die Strukturanalyse (Abb. 1) zeigt, liegt der Zweikernkomplex **14** im Kristall in der einfach Hydrido-verbrückten Form vor. Atomkoordinaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung sind in Tab. 1 angegeben. Der Metall-Metall-Abstand beträgt $2.989(1)\text{ Å}$ und liegt damit im Bereich schwacher Rh-Rh -Wechselwirkungen^[13]. Er ist um ca. 0.3 Å länger als in vergleichbaren Komplexen wie z. B. $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})]$ [$2.650(1)\text{ Å}$]^[3] und $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu\text{-CH}_2)]$ [$2.638(1)\text{ Å}$]^[14], in denen eine Rhodium-Rhodium-Einfachbindung vorliegt. Allerdings ist bekannt, daß verbrückende Hydrid-Liganden grundsätzlich eine Aufweitung der Metall-Metall-Bindung nach sich ziehen^[15].

Die Bindungsabstände der Rh-H-Rh -Brücke [$1.76(5)$ und $1.68(5)\text{ Å}$] stimmen mit den gefundenen Werten anderer hydridverbrückter Rhodium-Zweikernkomplexe recht gut überein^[16] und sind deutlich länger als die Abstände des Rhodiums zu terminalen Hydridliganden. Der Bindungswinkel Rh1-Ha-Rh2 ist mit $120(3)^\circ$ etwas größer als bei vergleichbaren Verbindungen^[13b,16a], was aber aufgrund des

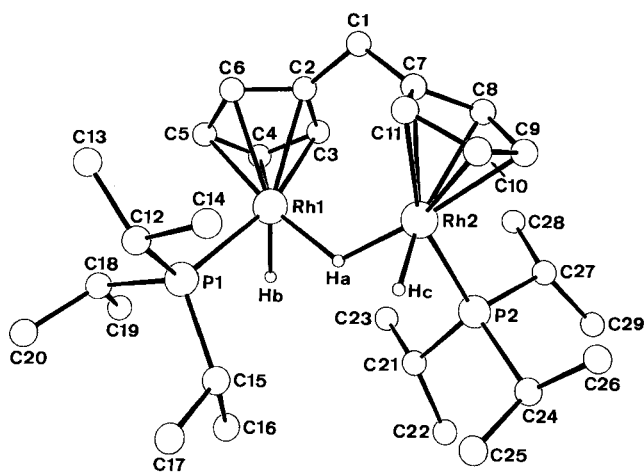


Abb. 1. Molekülstruktur von **14**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Rh1}\cdots\text{Rh2}$ $2.989(1)$, Rh1-P1 $2.272(1)$, Rh1-C2 $2.313(4)$, Rh1-C3 $2.239(4)$, Rh1-C4 $2.213(4)$, Rh1-C5 $2.189(4)$, Rh1-C6 $2.290(4)$, Rh1-Ha $1.76(5)$, Rh1-Hb $1.44(5)$, Rh2-P2 $2.291(1)$, Rh2-C7 $2.328(4)$, Rh2-C8 $2.297(5)$, Rh2-C9 $2.196(4)$, Rh2-C10 $2.205(4)$, Rh2-C11 $2.256(4)$, Rh2-Ha $1.68(5)$, Rh2-Hc $1.44(4)$, C1-C2 $1.502(7)$, C1-C7 $1.498(6)$, Hb-Rh1-P1 $72(2)$, Ha-Rh1-P1 $86(1)$, Hc-Rh2-Ha $65(2)$, Hc-Rh2-P2 $80(2)$, Ha-Rh2-P2 $85(2)$, C7-C1-C2 $114.3(4)$, Rh2-Ha-Rh1 $120(3)$

Tab. 1. Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å^2] von **14**
 $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \cdot \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

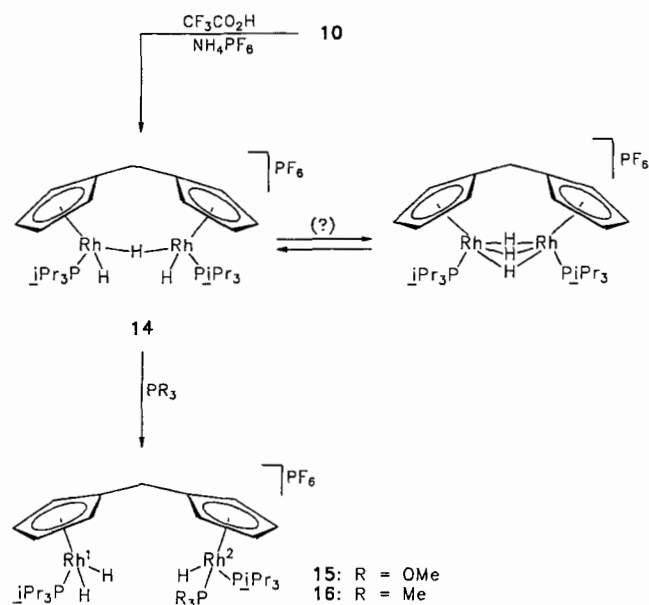
Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh1	0.1555(1)	0.1482(1)	0.2523(1)	0.039
Rh2	0.2690(1)	0.3752(1)	0.3172(1)	0.033
P1	0.3270(1)	0.0596(1)	0.2886(1)	0.043
P2	0.3320(1)	0.3926(1)	0.1716(1)	0.035
C1	-0.0366(5)	0.3272(4)	0.3981(4)	0.075
C2	-0.0332(3)	0.2188(3)	0.3203(3)	0.047
C3	-0.0520(4)	0.1897(3)	0.2104(3)	0.051
C4	-0.0527(4)	0.0814(4)	0.1647(3)	0.060
C5	-0.0266(4)	0.0422(3)	0.2451(4)	0.064
C6	-0.0193(4)	0.1274(4)	0.3399(4)	0.057
C7	0.0851(4)	0.4052(3)	0.4092(3)	0.047
C8	0.0961(5)	0.4782(3)	0.3609(3)	0.055
C9	0.2288(5)	0.5379(3)	0.3970(3)	0.058
C10	0.2971(4)	0.5026(3)	0.4705(3)	0.056
C11	0.2108(4)	0.4193(3)	0.4764(3)	0.050
C12	0.3759(5)	0.0830(4)	0.4277(4)	0.068
C13	0.2643(6)	0.0366(5)	0.4705(4)	0.091
C14	0.4150(9)	0.2005(5)	0.4908(5)	0.142
C15	0.4918(5)	0.0977(4)	0.2532(5)	0.082
C16	0.4918(7)	0.0529(5)	0.1362(6)	0.117
C17	0.6207(6)	0.0785(8)	0.3043(8)	0.173
C18	0.2767(5)	-0.0849(3)	0.2311(3)	0.058
C19	0.2223(6)	-0.1272(4)	0.1134(4)	0.075
C20	0.3813(6)	-0.1531(4)	0.2567(5)	0.089
C21	0.3390(4)	0.2690(3)	0.0606(3)	0.050
C22	0.4225(6)	0.2795(4)	-0.0212(4)	0.084
C23	0.1976(6)	0.2081(4)	0.0071(3)	0.070
C24	0.5096(4)	0.4626(3)	0.1957(3)	0.055
C25	0.6194(4)	0.3981(5)	0.2196(4)	0.080
C26	0.5235(5)	0.5724(4)	0.2804(4)	0.073
C27	0.2247(4)	0.4788(3)	0.1275(3)	0.052
C28	0.0730(5)	0.4315(4)	0.0924(4)	0.068
C29	0.2767(6)	0.5203(4)	0.0486(4)	0.082
Ha	0.287(4)	0.247(3)	0.259(4)	0.080
Hb	0.223(4)	0.110(3)	0.163(3)	0.080
Hc	0.409(5)	0.351(3)	0.326(3)	0.080
P3	0.0643(1)	0.2679(1)	0.7089(1)	0.056
F1	0.2098(4)	0.2427(4)	0.7364(4)	0.160
F2	0.0140(5)	0.1505(3)	0.6439(4)	0.156
F3	0.1150(5)	0.2815(4)	0.6145(3)	0.165
F4	0.1147(5)	0.3835(3)	0.7713(4)	0.196
F5	0.0153(5)	0.2479(4)	0.8017(3)	0.165
F6	-0.0814(4)	0.2930(4)	0.6818(4)	0.163

Daten zur Kristallstrukturanalyse²⁷⁾ von **14**: $\text{C}_{29}\text{H}_{55}\text{P}_2\text{Rh}_2 \cdot \text{PF}_6$, Molmasse 816.5 , Kristallgröße $0.14 \times 0.25 \times 0.36\text{ mm}$, Kristallfarbe dunkelrot, Kristallsystem triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ [Nr.2], $Z = 2$, $a = 9.876(2)$, $b = 13.674(2)$, $c = 14.055(1)\text{ Å}$, $\alpha = 110.92(1)$, $\beta = 96.59(1)$, $\gamma = 94.48(1)^\circ$, $V = 1746.7\text{ Å}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.55\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, μ für $\text{Mo-K}\alpha = 11.2\text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 0.71069\text{ Å}$, $F(000) = 836\text{ e}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $T = 20^\circ\text{C}$, Meßmethode $\omega-2\theta$, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max.}} = 0.65\text{ Å}^{-1}$, gemessene Reflexe 7909 [$\pm h, \pm k, \pm l$], unabhängige Reflexe 7909 , davon beobachtet 6624 [$I > 2\sigma(I)$], Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, Verfeinerung der Koordinaten der an Rh gebundenen H-Atome, Positionen der übrigen H-Atome berechnet, $U_{\text{iso}} = 0.08\text{ Å}^2$, verfeinerte Parameter 370 , $R = 0.036$, $R_w = 0.045$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], $\text{EOF} = 2.3$, max. Restelektronendichte $1.07\text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$ an Rh.

längeren Metall–Metall-Abstands verständlich wird. Die Bindungslängen C1–C2 und C1–C7 sind, ähnlich wie in den Verbindungen $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CO})^{[3]}$ und $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CH}_2)^{[4]}$, gegenüber einer normalen $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)$ -Einfachbindung (1.54 Å) deutlich verkürzt, während der Bindungswinkel C2–C1–C7 mit $114.3(4)^\circ$ um ca. 5° aufgrund sterischer Spannung gegenüber dem Idealwert für ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom aufgeweitet ist. Die Rh–C-Abstände zu den Ring-Kohlenstoffatomen liegen zwischen 2.189(4) und 2.328(4) Å, wobei C5 und C9 die kürzesten und C2 und C7 die längsten Bindungen zu den Metallatomen aufweisen. Auffällig ist die extrem starke gegenseitige Verdrehung der beiden C_5H_4 -Ringsysteme (Interplanarwinkel 64°), was dazu führt, daß die $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ -Gruppierung nicht symmetrisch über der Rh–Rh-Bindungsachse angeordnet ist. Eine ähnliche Verdrillung eines Brückenliganden wurde auch an einem Fulvalen-Zweikernkomplex beobachtet^[17].

Die Reaktionen von **14** mit Trimethylphosphit und Trimethylphosphan führen zu den unsymmetrisch aufgebauten, kationischen Zweikernkomplexen **15** und **16**. Obwohl es aufgrund der außerordentlichen Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen nicht gelang, korrekte Elementaranalysen zu erhalten, besteht an dem in Schema 2 gezeigten Strukturvorschlag kein Zweifel. Vor allem in den ^1H -NMR-Spektren sind die Signale der Protonen der beiden unterschiedlichen Molekülhälften deutlich zu unterscheiden und können jeweils eindeutig zugeordnet werden. Das Vorliegen eines Chiralitätszentrums im $\text{RhH}(\text{PiPr}_3)(\text{PR}_3)$ -Teil des Kations von **15** und **16** wird sowohl durch das Auftreten eines doppelten Signalsatzes für die Methylprotonen des PiPr_3 -Liganden als auch durch die Inäquivalenz der vier Protonen des betreffenden Cyclopentadienylrings bestätigt.

Schema 2

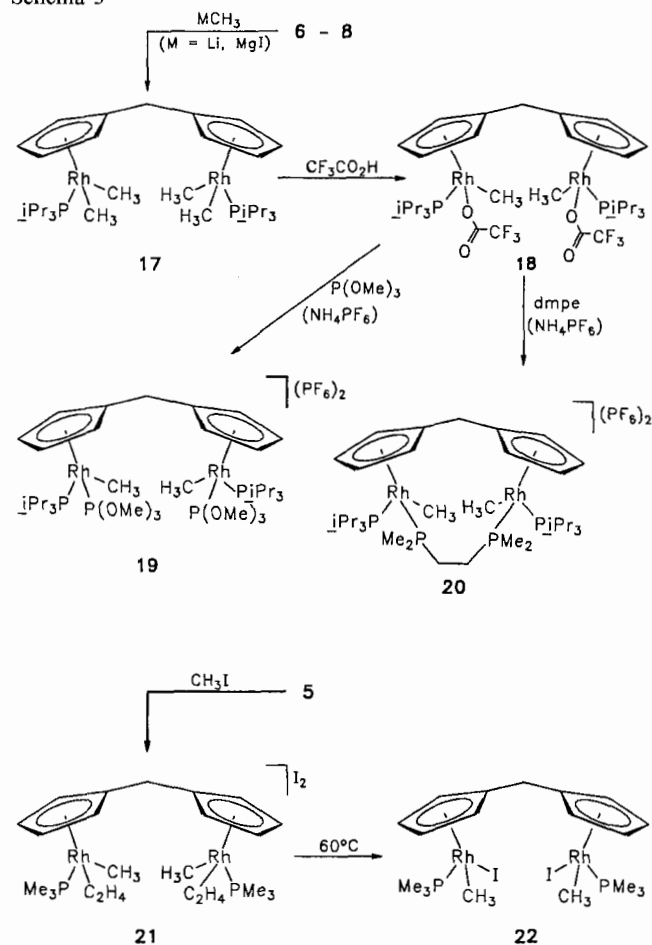


Neutrale und kationische Methylrhodium-Zweikernkomplexe

Die Ergebnisse zur Synthese und Reaktivität der Tetramethyldirrhodium-Verbindung **17** sind in Schema 3 zusammengefaßt. Wir hatten uns in vorangegangenen Arbeiten intensiv mit der Chemie von einkernigen Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Ring})\text{M}(\text{CH}_3)_2(\text{PR}_3)$ beschäftigt^[8b,18] und gezeigt, daß diese durch Elektrophile an einer der M–CH₃-Bindungen leicht angreifbar sind.

Die Herstellung von **17** gelingt problemlos und in guter Ausbeute (80%) aus den Halogenverbindungen **6–8** durch Umsetzung mit CH_3MgI oder LiCH_3 . Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man zunächst ein gelbes Öl, das durch Umkristallisieren aus THF/Methanol in einen hellgelben Feststoff übergeführt wird. Dieser ist ziemlich luftempfindlich, thermisch jedoch bis 110°C stabil und in den meisten organischen Solvenzien gut löslich. Der in Schema 3 angegebene Strukturvorschlag ist durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert. Charakteristisch ist vor allem die Hochfeldverschiebung des RhCH_3 -Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum, das als Dublett-von-Dubletts bei $\delta = -14.8$ erscheint.

Schema 3



Die Reaktion von **17** mit Trifluoressigsäure liefert bereits bei -78°C unter Abspaltung von zwei Molekülen CH_4 die Bis(trifluoracetato)dirrhodium-Verbindung **18**. Das Vorlie-

gen von zwei Chiralitätszentren wird durch das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt. Die beiden $\text{Rh}-\text{OCOCF}_3$ -Bindungen sind erwartungsgemäß labil und werden leicht durch Lewis-Basen gespalten. Bei den Umsetzungen mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ und $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$ (dmpe) entstehen in Gegenwart von NH_4PF_6 die dikationischen Zweikernkomplexe **19** und **20**, die in Form beiger bzw. blaßgelber Kristalle isoliert werden. Die für **19** gemessene Äquivalentleitfähigkeit (in CH_3NO_2) stimmt mit derjenigen eines 1:2-Elektrolyten gut überein.

Die mit **18** vergleichbare Diiododirhodium-Verbindung **22** ist aus **5** und Methyljodid erhältlich. Es bildet sich zuerst durch Addition des Elektrophils am Metall die ionische Zwischenstufe **21** (siehe Schema 3), die durch Erwärmen auf 60°C in THF oder Nitromethan in den Neutralkomplex **22** umgewandelt wird. Die Synthese des PF_6 -Salzes von **21** (durch Reaktion von **5** mit Methyltriflat und anschließendes Umfällen mit NH_4PF_6) haben wir schon früher beschrieben^[3].

Versuche, in **22** (ähnlich wie in **18**) die beiden Iodoliganden durch ein Bisphosphan zu ersetzen, hatten keinen Erfolg. Beim Erwärmen mit dmpe und $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ (dppe) findet zwar eine Umsetzung statt, aber es gelang weder durch Chromatographie noch durch fraktionierende Kristallisation ein einheitliches Produkt zu isolieren. Auch die Versuche zur Substitution der beiden Chloroliganden in **13** durch dmpe und dppe scheiterten.

Iridium-Zweikernkomplexe

Auf ähnliche Weise wie die Rhodiumverbindungen **2**, **4**, **5** und $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{[3]}$ sind auch die Bis(cyclopentadienyl)methan-verbrückten Iridiumkomplexe **26–28** mit Ethen, Cycloocten und Cycloocta-1,5-dien als olefinischen Liganden erhältlich. Es handelt sich bei ihnen um farblose, kristalline Substanzen, die nur wenig luftempfindlich sind. Es überrascht nicht, daß sie sich gegenüber den vergleichbaren Rhodiumverbindungen auch thermisch als beständiger erweisen, was den allgemeinen Trend in der Abstufung der thermodynamischen Stabilität entsprechend $\text{Rh} < \text{Ir}$ bestätigt.

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **26–28** zeigen für die chemisch äquivalenten Ringprotonen $\text{H}_a\text{H}'_a$ und $\text{H}_b\text{H}'_b$ des Brückenliganden zwei Signale, die als virtuelle Triplets erscheinen und deren Zuordnung durch Vergleich mit Literaturdaten erfolgt^[19]. Danach ist das Signal der zur CH_2 -Gruppe *ortho*-ständigen Protonen H_a und H'_a (Abb. 2) gegenüber dem der Protonen H_b und H'_b zu tieferem Feld verschoben. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale des Brückenliganden lehnt sich ebenfalls an Literaturwerte an^[1,19b], die genauen Daten sind im Experimentellen Teil angegeben.

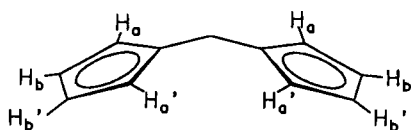
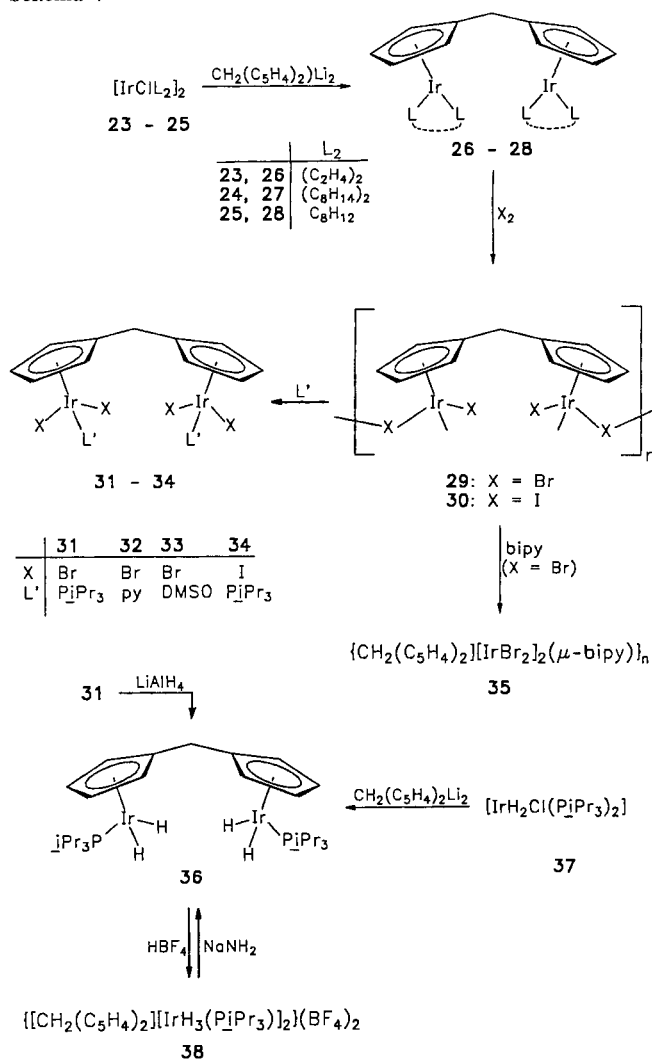


Abb. 2. Zuordnung der Ringprotonen im $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ -Dianion

Die Reaktionen der Olefin-Verbindungen **26–28** mit Brom und Iod in CH_2Cl_2 /Hexan liefern sehr rasch rote Feststoffe, die in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Wir nehmen an, daß es sich – wie in Schema 4 angedeutet – bei **29** und **30** um Oligomere (oder Polymere) handelt, in denen die Iridiumatome durch Halogenbrücken verknüpft sind. Eine Spaltung der $\text{Ir}-\text{Br}-\text{Ir}$ - bzw. $\text{Ir}-\text{I}-\text{Ir}$ -Bindungen gelingt sehr glatt mit PiPr_3 , Pyridin oder Dimethylsulfoxid, wobei praktisch quantitativ die Zweikernkomplexe **31–34** entstehen. Bei Verwendung von 2,2'-Bipyridin wird die Verbindung **35** gebildet. Sie ist in allen verwendeten Solvenzien extrem schwer löslich, so daß über ihre Struktur keine genaue Aussage gemacht werden kann. Die Komplexe **31**, **33** und **34** sind mikrokristalline, ziemlich luftstabile Feststoffe, die vor allem in CH_2Cl_2 und CHCl_3 gut löslich sind. **32** löst sich nur in Dimethylsulfoxid, wobei ein langsamer Austausch von Pyridin gegen DMSO stattfindet.

Schema 4



Ebenso wie die Rhodiumverbindungen **6–8** reagiert auch der analoge Iridiumkomplex **31** mit NaBH_4 in Benzol/Methanol. Man erhält allerdings zunächst ein Produktgemisch,

das chromatographisch oder durch Sublimation nicht getrennt werden kann. Bei Zugabe von LiAlH_4 zu einer Lösung des Gemisches in Ether bei -60°C erhält man den Tetrahydridodiridium-Komplex **36** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 21%. Die Eigenschaften, auch die spektroskopischen Daten, sind denen der einkernigen Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}_2(\text{PiPr}_3)^{[9b]}$ sehr ähnlich.

Die Protonierung von **36** mit HBF_4 in Ether führt zur Bildung eines farblosen, äußerst luftempfindlichen Feststoffs, dessen ^1H -NMR-Spektrum das Vorliegen des nicht Hydrido-verbrückten Komplexkations **38** bestätigt. Die Intensität des im Hochfeldbereich auftretenden Hydridsignals bei $\delta = -13.65$ entspricht 6 und nicht, wie im Fall von **17**, 3 Protonen. Die Protonierung am Iridium ist reversibel, so daß bei Zugabe von NaNH_2 zu einer Lösung von **38** in THF wiederum die Neutralverbindung **36** entsteht. Die Synthese von **36** gelingt ebenfalls aus dem Dihydrido-Komplex **37** durch Umsetzung mit $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$, wobei allerdings – im Gegensatz zur Bildung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}_2(\text{PiPr}_3)$ aus **37** und $\text{NaC}_5\text{H}_5^{[9b]}$ – die Ausbeute unbefriedigend ist.

Versuche, aus dem oligomeren (oder polymeren) Dibromo-Derivat **29** durch Einwirkung von Na_2CO_3 in Ethanol einen Bromo(hydrido)- oder einen Carbonyl(hydrido)-Komplex herzustellen^[20], haben – in Gegenwart von 3,3-Dimethyl-1-buten – überraschenderweise zu einer zweifach Vinyl-verbrückten Iridium-Zweikernverbindung geführt. Über diesen synthetisch und mechanistisch sehr interessanten Aspekt der Chemie von Bis(cyclopentadienyl)methan-verbrückten Rhodium- und Iridiumkomplexen werden wir demnächst ausführlich berichten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie der Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden. Für die Massenspektren sind wir Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich, für Elementaranalysen und DTA-Messungen Frau R. Schedl, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis sowie für NMR-Spektren Frau Dr. B. Strecker, Herrn Dr. S. Stahl, Herrn T. Daniel und Herrn Dr. W. Buchner zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff oder Argon und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1**^[22], **3**^[23], **5**^[3], **12**^[24], **23–25**^[25] und **37**^[26] wurden nach Literaturangaben synthetisiert. – Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte durch DTA. – Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan.

1. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (**2**):* Eine Lösung von 182 mg (0.47 mmol) **1** in 15 ml THF wird zu einer Suspension von 109 mg (0.70 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$, hergestellt aus 112 μl $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ und 1.4 mmol $n\text{BuLi}$ in 2 ml THF, gegeben und das Reaktionsgemisch 45 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 2 ml Benzol gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 15 cm) chromatographiert. Mit Hexan als Laufmittel eluiert man eine gelbgrüne Fraktion, die i. Vak. zur Trockne gebracht wird. Nach Lösen des öligen Rückstands in 3 ml Pentan und Abkühlen der Lösung auf -78°C bilden sich hellgelbe Plättchen, die abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 200 mg (92%), Schmp. 57°C (Zers.). – MS (70 eV): m/z

H. Werner, M. Treiber, A. Nessel, F. Lippert, P. Betz, C. Krüger

(%) = 432 (5) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4]$, 404 (10) $[\text{M}^+ - 2 \text{C}_2\text{H}_4]$, 376 (9) $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Rh}_2(\text{CO})^+]$, 348 (100) $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Rh}_2^+]$. – IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1976 cm^{-1} . – ^1H -NMR (C_6H_6 , 60 MHz): $\delta = 5.04$ (m, C_5H_4), 2.87 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.67 (m, C_2H_4).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Rh}_2$ (460.1) Ber. C 44.38 H 3.94 Rh 44.73
Gef. C 44.86 H 3.97 Rh 44.70

2. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]_2$ (**4**):* Eine Lösung von 160 μl (1.0 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ in 2 ml THF wird auf 0°C gekühlt und mit 0.80 ml (2.0 mmol) einer 2.5 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 10 min gerührt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und dreimal mit je 3 ml Hexan gewaschen. Der farblose Feststoff wird in 5 ml Hexan suspendiert, eine Lösung von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]_2$, hergestellt aus 270 mg (0.69 mmol) **3** und 276 μl (1.38 mmol) PiPr_3 in 25 ml THF, zu der Suspension gegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 10 ml Benzol/Hexan (1:1) extrahiert und der Extrakt filtriert. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der ölige Rückstand in 1 ml Benzol gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 8 cm) mit Benzol/Hexan (1:2) chromatographiert. Das Eluat wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhält gelbe, luftempfindliche Kristalle; Ausb. 365 mg (73%), Schmp. 126°C (Zers.). – MS (70 eV): m/z (%) = 724 (1) $[\text{M}^+]$, 668 (14) $[\text{M}^+ - 2 \text{C}_2\text{H}_4]$, 406 (100) $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Rh}(\text{PiPr}_3)^+]$. – ^1H -NMR (C_6H_6 , 60 MHz): $\delta = 5.13$ (s, br, C_5H_4), 3.01 (vt, $N = 4.2$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 2.42 (m, C_2H_4), 1.49 (m, PCHCH_3), 0.99 [dd, $J(\text{PH}) = 12.6$, $J(\text{HH}) = 6.2$ Hz, PCHCH_3]. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 70.42$ [d, $J(\text{RhP}) = 199.5$ Hz].

$\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{P}_2\text{Rh}_2$ (724.6) Ber. C 54.70 H 8.35 Rh 28.40
Gef. C 54.84 H 8.19 Rh 28.35

3. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhCl}_2(\text{PiPr}_3)]_2$ (**6**):* Eine Lösung von 346 mg (0.48 mmol) **4** in 30 ml Hexan/Benzol (2:1) wird unter Rühren tropfenweise so lange mit einer Lösung von Chlor in Ether versetzt, bis keine weitere Niederschlagsbildung mehr zu erkennen ist. Die überstehende Lösung wird dekantiert und der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. erhält man einen ockerfarbenen Feststoff; Ausb. 338 mg (87%), Schmp. 261°C (Zers.). – ^1H -NMR (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 5.69$ und 5.47 (jeweils m, je 4H, C_5H_4), 3.50 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.84 (m, PCHCH_3), 1.32 [dd, $J(\text{PH}) = 14.3$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3]. – ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 36.2 MHz): $\delta = 57.68$ [d, $J(\text{RhP}) = 131.0$ Hz].

$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ (810.3) Ber. C 42.99 H 6.47 Rh 25.40
Gef. C 42.47 H 6.43 Rh 25.31

4. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhBr}_2(\text{PiPr}_3)]_2$ (**7**):* Eine Lösung von 297 mg (0.41 mmol) **4** in 30 ml Hexan wird tropfenweise mit einer Lösung von 42 μl (0.82 mmol) Brom in 10 ml Ether versetzt. Nach 10 min. Rühren wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Falls der braune Feststoff noch nicht analysenrein ist, wird eine Chromatographie über Kieselgel (Säulenhöhe 5 cm) mit Aceton/ CH_2Cl_2 (3:1) als Laufmittel angeschlossen; Ausb. 373 mg (92%), Schmp. 250°C (Zers.). – ^1H -NMR (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 5.72$ und 5.49 (jeweils m, je 4H, C_5H_4), 3.94 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.86 (m, PCHCH_3), 1.32 [dd, $J(\text{PH}) = 14.3$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3]. – ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 36.2 MHz): $\delta = 54.49$ [d, $J(\text{RhP}) = 134.0$ Hz].

$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ (988.1) Ber. C 35.25 H 5.30 Rh 20.83
Gef. C 35.68 H 5.32 Rh 20.85

5. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhI}_2(\text{PiPr}_3)]_2$ (**8**):* Wie für **7** beschrieben, ausgehend von 200 mg (0.28 mmol) **4** und 142 mg (0.56 mmol) Iod in Hexan/Ether. Dunkelbrauner, mikrokristalliner Fest-

stoff; Ausb. 306 mg (96%), Schmp. 128 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ = 5.86 und 5.58 (jeweils m, je 4H, C_5H_4), 4.52 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.90 (m, PCHCH_3), 1.42 [dd, $J(\text{PH})$ = 14.3, $J(\text{HH})$ = 7.2 Hz, PCHCH_3]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): δ = 53.0 [d, $J(\text{RhP})$ = 138.4 Hz].

$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{I}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$ (1176.1) Ber. C 29.62 H 4.46 Rh 17.50
Gef. C 30.03 H 4.37 Rh 17.72

6. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhBr}_2(\text{PMe}_3)]_2$ (9):* Wie für 7 beschrieben, ausgehend von 230 mg (0.41 mmol) **5** und 42 μl (0.82 mmol) Brom in Hexan/Ether. Roter Feststoff; Ausb. 259 mg (77%), Schmp. 190 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 5.60 (virt. quart., N = 5.9 Hz, 4H, C_5H_4), 5.26 (vt, N = 3.9 Hz, 4H, C_5H_4), 3.64 (vt, N = 6.4 Hz, $-\text{CH}_2-$), 1.89 [dd, $J(\text{PH})$ = 12.2, $J(\text{RhH})$ = 0.5 Hz, PMe_3]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): δ = 11.95 [d, $J(\text{RhP})$ = 126.5 Hz].

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$ (819.8) Ber. C 24.91 H 3.44 Rh 25.11
Gef. C 25.24 H 3.45 Rh 25.31

7. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhH}_2(\text{PiPr}_3)]_2$ (10)*

a) Eine Suspension von 0.30 mmol **6**, **7** oder **8** in 10 ml Benzol wird mit einem Überschuß (ca. 200 mg) NaBH_4 und einigen Tropfen Methanol versetzt, wobei eine leichte Gasentwicklung eintritt. Das Reaktionsgemisch wird ca. 1 h bei Raumtemp. gerührt und danach über Filterflocken filtriert. Der Filtrerrückstand wird mehrmals mit Benzol/Hexan (1:1) extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden mit dem Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der ölige Rückstand wird in 1 ml Benzol gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 8 cm) mit Benzol/Hexan (1:2) als Laufmittel chromatographiert. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibt ein farbloses, sehr oxidationsempfindliches Öl; Ausb. 121 mg (60%).

b) Eine Suspension von 304 mg (0.41 mmol) **13** in 10 ml Ether wird bei -78°C mit 62 mg (1.64 mmol) LiAlH_4 versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmt. Dabei tritt eine Farbaufhellung ein. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand in 5 ml Benzol gelöst, die Lösung auf 10°C gekühlt und überschüssiges LiAlH_4 durch vorsichtige Zugabe von Al_2O_3 (Akt.-Stufe V) hydrolysiert. Die Lösung wird filtriert und der Rückstand dreimal mit Benzol/Hexan (2:1) extrahiert. Die Aufarbeitung der vereinigten Extrakte und des Filtrats erfolgt wie unter a) beschrieben; Ausb. 157 mg (57%). — IR (C_6H_6): $\nu(\text{RhH})$ = 2028 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): δ = 5.47 und 5.23 (jeweils m, je 4H, C_5H_4), 3.82 (m, $-\text{CH}_2-$), 1.62 (m, PCHCH_3), 1.01 [dd, $J(\text{PH})$ = 13.6, $J(\text{HH})$ = 6.5 Hz, PCHCH_3], -14.78 [dd, $J(\text{PH})$ = 34.0, $J(\text{RhH})$ = 28.4 Hz, RhH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ = 95.56 [d, $J(\text{RhP})$ = 156.3 Hz].

8. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhH}_2(\text{PMe}_3)]_2$ (11):* Wie für 10 unter a) beschrieben, ausgehend von 246 mg (0.30 mmol) **9** und ca. 200 mg NaBH_4 . Nach chromatographischer Reinigung mit Benzol/Hexan (2:1) erhält man ein farbloses, sehr luftempfindliches Öl; Ausb. 11 mg (5%). — IR (C_6H_6): $\nu(\text{RhH})$ = 2007 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): δ = 5.26 und 5.17 (jeweils m, je 4H, C_5H_4), 3.25 (m, $-\text{CH}_2-$), 1.11 [dd, $J(\text{PH})$ = 10.3, $J(\text{RhH})$ = 1.4 Hz, PMe_3], -13.79 [dd, $J(\text{PH})$ = 39.1, $J(\text{RhH})$ = 18.9 Hz, RhH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ = 11.38 [d, $J(\text{RhP})$ = 153.3 Hz].

9. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhH}(\text{Cl})(\text{PiPr}_3)]_2$ (13):* Eine Suspension von 407 mg (0.57 mmol) **12** in 25 ml Pentan wird tropfenweise mit 700 μl (3.50 mmol) PiPr_3 versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren werden 200 μl $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu dem Filtrat getropft. Es tritt ein Farbumschlag von Tiefviolett nach Gelb ein, und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Niederschlag dreimal mit je 5 ml Pen-

tan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Gelber, luftempfindlicher Feststoff; Ausb. 275 mg (65%), Schmp. 58°C (Zers.). — IR (C_6H_6): $\nu(\text{RhH})$ = 2032 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ = 5.53, 5.37 und 4.61 (jeweils m, je 2H, C_5H_4), 4.50 und 4.45 (jeweils m, je 1H, C_5H_4), 3.67 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.07 (m, PCHCH_3), 1.07 und 1.01 [jeweils dd, $J(\text{PH})$ = 14.1, $J(\text{HH})$ = 7.1 Hz, je 9H, PCHCH_3], -11.73 [dd, $J(\text{PH})$ = 35.1, $J(\text{RhH})$ = 14.5 Hz, RhH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ = 81.06 und 80.94 [jeweils d, $J(\text{RhP})$ = 144.4 Hz, Signale für 2 Diastereomere].

$\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ (741.4) Ber. C 46.98 H 7.34 Rh 27.76
Gef. C 47.39 H 7.61 Rh 27.98

10. *Synthese von $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhH}(\text{PiPr}_3)]_2(\mu\text{-H})\}\text{PF}_6$ (14):* Eine Lösung von 110 mg (0.16 mmol) **10** in 3 ml Methanol wird auf -78°C gekühlt und unter Rühren nacheinander mit 33 mg (0.20 mmol) NH_4PF_6 und 15 μl (0.20 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. tritt ein Farbwechsel nach Rot und eine schwache Gasentwicklung ein. Die Lösung wird auf ca. 1 ml eingeeengt und mit Ether versetzt. Es bildet sich ein violetter Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit wenig kaltem Methanol und mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 78 mg (60%), Schmp. 116°C . — IR (KBr): $\nu(\text{RhH})$ = 2083, 2055 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ = 5.47 (m, C_5H_4), 4.08 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.20 (m, PCHCH_3), 1.26 [dd, $J(\text{PH})$ = 14.6, $J(\text{HH})$ = 7.0 Hz, PCHCH_3], -17.10 [tt, $J(\text{PH})$ = $J(\text{RhH})$ = 14.0 Hz, RhH]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ = 80.36 [AA'XX'-Spinsystem, $J(\text{RhP})$ = 142.4, $^3J(\text{RhP})$ = 0.9, $J(\text{RhRh})$ = 11.0 Hz]. — Λ = 75 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{29}\text{H}_{55}\text{F}_6\text{P}_3\text{Rh}_2$ Ber. C 42.66 H 6.79 Rh 25.21 M_r 816.5
Gef. C 42.38 H 6.83 Rh 25.25 M_r 798
(osmometr. in CH_3NO_2)

11. *Reaktion von 14 mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ und PMe_3 :* Eine Lösung von 17 mg (0.02 mmol) **14** in 1 ml $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ wird im NMR-Rohr mit 1.2 μl (0.01 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ bzw. 1.0 μl (0.01 mmol) PMe_3 versetzt. Es tritt ein Farbwechsel von Violett nach Rot ein. Wie die NMR-Spektren zeigen, haben sich die äußerst oxidationsempfindlichen Verbindungen **15** und **16** gebildet.

15: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 200 MHz): δ = 5.89 und 5.57 (jeweils m, je 1H, C_5H_4 an Rh^2), 5.77 (m, 2H, C_5H_4 an Rh^1), 5.28 und 5.18 (jeweils m, je 2H, C_5H_4 an Rh^1), 3.81 [d, $J(\text{PH})$ = 12.2 Hz, $\text{P}(\text{OMe})_3$], 3.54 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.41 (m, PCHCH_3 von PR_3 an Rh^2), 1.93 (m, PCHCH_3 von PR_3 an Rh^1), 1.29 und 1.26 [jeweils dd, $J(\text{PH})$ = 15.0, $J(\text{HH})$ = 7.0 Hz, PCHCH_3 von PR_3 an Rh^2], 1.10 [dd, $J(\text{PH})$ = 14.0, $J(\text{HH})$ = 7.0 Hz, PCHCH_3 von PR_3 an Rh^1], -11.94 [ddd, $J(\text{PH})$ = 31.4 und 24.0, $J(\text{RhH})$ = 20.5 Hz, RhH an Rh^2], -15.31 [dd, $J(\text{PH})$ = 33.3, $J(\text{RhH})$ = 28.1 Hz, RhH an Rh^1]. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 36.2 MHz): δ = 133.82 [dd, $J(\text{RhP})$ = 232.2, $J(\text{PP})$ = 44.7 Hz, $\text{P}(\text{OMe})_3$], 95.81 [d, $J(\text{RhP})$ = 153.3 Hz, PR_3 an Rh^1], 77.82 [dd, $J(\text{RhP})$ = 131.0, $J(\text{PP})$ = 44.7 Hz, PR_3 an Rh^2]. — Für Kennzeichnung Rh^1 und Rh^2 siehe Schema 2.

16: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 200 MHz): δ = 5.90, 5.66, 5.62 und 5.46 (jeweils m, je 1H, C_5H_4 an Rh^2), 5.32 und 5.19 (jeweils m, je 2H, C_5H_4 an Rh^1), 3.56 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.32 (m, PCHCH_3 von PR_3 an Rh^2), 1.93 (m, PCHCH_3 von PR_3 an Rh^1), 1.76 [dd, $J(\text{PH})$ = 10.4, $J(\text{RhH})$ = 0.9 Hz, PMe_3], 1.33 und 1.29 [jeweils dd, $J(\text{PH})$ = 14.5, $J(\text{HH})$ = 7.3 Hz, PCHCH_3 von PR_3 an Rh^2], 1.10 [dd, $J(\text{PH})$ = 14.1, $J(\text{HH})$ = 7.0 Hz, PCHCH_3 von PR_3 an Rh^1], -12.38 [ddd, $J(\text{PH})$ = 34.2 und 27.6, $J(\text{RhH})$ = 19.3 Hz, RhH an Rh^2], -15.31 [dd, $J(\text{PH})$ = 33.3, $J(\text{RhH})$ = 28.1 Hz, RhH an Rh^1]. — Für Kennzeichnung Rh^1 und Rh^2 siehe Schema 2.

12. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Rh}(\text{CH}_3)_2(\text{PiPr}_3)]_2$ (17):* Eine Suspension von 0.20 mmol **6**, **7** oder **8** in 10 ml Ether wird tropfenweise mit einer Lösung von 1.0 mmol LiCH_3 oder CH_3MgI in

Ether versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Hexan extrahiert und der Extrakt filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf ca. 3 ml eingedunstet und das Konzentrat über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 8 cm) chromatographiert. Mit Hexan eluiert man eine gelbe Zone, die i. Vak. zur Trockne gebracht wird. Es verbleibt ein gelbes Öl, das aus THF/Methanol umkristallisiert wird. Man erhält einen hellgelben, luftempfindlichen Feststoff; Ausb. 117 mg (80%), Schmp. 110 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): δ = 5.12 und 4.93 (jeweils vt, N = 4.3 Hz, je 4H, C_5H_4), 3.26 (m, $-\text{CH}_2-$), 1.97 (m, PCHCH_3), 0.99 [dd, $J(\text{PH})$ = 12.9, $J(\text{HH})$ = 7.0 Hz, PCHCH_3], 0.68 [dd, $J(\text{PH})$ = 3.4, $J(\text{RhH})$ = 2.6 Hz, RhCH_3]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): δ = 108.71 (m, C^1 von C_5H_4), 89.68 (m, C^2 und C^5 von C_5H_4), 88.62 (m, C^3 und C^4 von C_5H_4), 25.17 [d, $J(\text{PC})$ = 20.2 Hz, PCHCH_3], 25.15 (s, CH_2), 19.92 (s, PCHCH_3), — 14.81 [dd, $J(\text{PC})$ = 13.7, $J(\text{RhC})$ = 29.0 Hz, RhCH_3]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ = 62.31 [d, $J(\text{RhP})$ = 171.2 Hz].

$\text{C}_{33}\text{H}_{64}\text{P}_2\text{Rh}_2$ (728.6) Ber. C 54.40 H 8.85 Rh 28.25
Gef. C 54.84 H 9.26 Rh 27.88

13. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhCH}_3(\text{OCOCF}_3)(\text{PiPr}_3)]_2$ (18)*: Eine Lösung von 365 mg (0.5 mmol) 17 in 5 ml Pentan wird bei -78°C mit 75 μl (1.0 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt. Die Farbe schlägt sehr rasch von Gelb nach Orangerot um. Nach 15 min. Rühren und Erwärmen auf Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand aus THF/Hexan umkristallisiert. Man erhält orangefarbene Kristalle; Ausb. 332 mg (72%), Schmp. 83 °C (Zers.). — IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ = 1676 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): δ = 5.78, 5.74, 5.26, 5.15, 4.76, 4.62, 4.50 und 4.44 (jeweils m, je 1H, C_5H_4), 3.34 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.01 (m, PCHCH_3), 1.41 und 1.40 [jeweils dd, $J(\text{PH})$ = 4.5, $J(\text{RhH})$ = 1.9 Hz, RhCH_3], 0.96 und 0.89 [jeweils dd, $J(\text{PH})$ = 13.4, $J(\text{HH})$ = 7.2 Hz, PCHCH_3]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ = 55.72 [d, $J(\text{RhP})$ = 154.8 Hz].

$\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$ (924.6) Ber. C 45.47 H 6.32 Rh 22.26
Gef. C 45.93 H 6.55 Rh 22.48

14. *Synthese von $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhCH}_3(\text{PiPr}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2\}(\text{PF}_6)_2$ (19)*: Eine Lösung von 185 mg (0.2 mmol) 18 und 65 mg (0.4 mmol) NH_4PF_6 in 3 ml Methanol wird mit 55 μl (0.45 mmol) Trimethylphosphit versetzt. Es fällt sehr rasch ein beiger Niederschlag aus, dessen Fällung durch Zugabe von 10 ml Ether vervollständigt wird. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wird der Rückstand in 3 ml Nitromethan gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 8 cm) chromatographiert. Mit $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:4) wird eine blaßgelbe Zone eluiert, die i. Vak. zur Trockne gebracht wird. Nach Umkristallisation aus Nitromethan/Ether erhält man einen farblosen Feststoff; Ausb. 148 mg (60%), Zers.-P. 156 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ = 5.78 und 5.61 (jeweils m, je 4H, C_5H_4), 3.89 [d, $J(\text{PH})$ = 11.4 Hz, $\text{P}(\text{OMe})_3$], 3.15 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.50 (m, PCHCH_3), 1.30 und 1.28 [jeweils dd, $J(\text{PH})$ = 14.3, $J(\text{HH})$ = 7.2 Hz, PCHCH_3], 0.91 [ddd, $J(\text{PH})$ = 3.5 und 3.3, $J(\text{RhH})$ = 2.3 Hz, RhCH_3]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ = 123.07 [dd, $J(\text{RhP})$ = 241.2, $J(\text{PP})$ = 62.5 Hz, $\text{P}(\text{OMe})_3$], 56.74 [dd, $J(\text{RhP})$ = 137.5, $J(\text{PP})$ = 62.5 Hz, PiPr_3]. — Λ = 168 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{37}\text{H}_{76}\text{F}_{12}\text{O}_6\text{P}_6\text{Rh}_2$ (1236.65) Ber. C 35.94 H 6.19 Rh 16.64
Gef. C 35.40 H 5.87 Rh 16.39

15. *Synthese von $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhCH}_3(\text{PiPr}_3)]_2(\mu\text{-PMe}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\}(\text{PF}_6)_2$ (20)*: Wie für 19 beschrieben, ausgehend von 139 mg (0.15 mmol) 18, 50 mg (0.30 mmol) NH_4PF_6 und 25 μl (0.15 mmol) $\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$. Man erhält einen blaßgelben, mikrokristallinen Feststoff; Ausb. 77 mg (45%). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ = 5.69 (m, C_5H_4), 3.06 (m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$), 2.55 (m, PCHCH_3), 2.30 (m, PCH_2), 1.70 (m, PCH_3), 1.35 [dd, $J(\text{PH})$

H. Werner, M. Treiber, A. Nessel, F. Lippert, P. Betz, C. Krüger

= 14.2, $J(\text{HH})$ = 7.2 Hz, PCHCH_3], 0.83 und 0.77 [jeweils m, nach ^{31}P -Entkopplung d, $J(\text{RhH})$ = 2.3 Hz, RhCH_3]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ = 54.96 (m, $\text{AA}'\text{MM}'\text{XX}'$ -Spinsystem).

16. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{RhCH}_3(\text{PMe}_3)\text{I}]_2$ (22)*: Eine Lösung von 388 mg (0.70 mmol) 5 in 15 ml Ether wird mit überschüssigem Methyljodid (ca. 200 μl) versetzt. Es fällt sofort ein farblos-er Niederschlag aus, von dem die überstehende Lösung nach kurzem Stehenlassen dekantiert wird. Der Feststoff wird i. Vak. getrocknet, in 25 ml THF gelöst und die Lösung 2 h auf 50–60 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Filtrat auf ca. 2 ml eingedunstet. Nach Zugabe von 20 ml Pentan bilden sich rotbraune Kristalle, die mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 346 mg (63%), Schmp. 55 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ = 5.03 (vt, N = 6.5 Hz, 4H, C_5H_4), 4.74 und 4.30 (jeweils m, je 2H, C_5H_4), 3.65 (m, $-\text{CH}_2-$), 1.24 [dd, $J(\text{PH})$ = 10.7, $J(\text{RhH})$ = 0.9 Hz, PMe_3], 1.23 [dd, $J(\text{PH})$ = 6.4, $J(\text{HH})$ = 2.4 Hz, RhCH_3]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): δ = 11.31 und 11.07 [jeweils d, $J(\text{RhP})$ = 151.8 Hz].

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{I}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ (784.05) Ber. C 29.11 H 4.37 Rh 26.25
Gef. C 29.66 H 4.18 Rh 26.38

17. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (26)*: Eine Suspension von 160 mg (1.0 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$ in 5 ml THF wird mit einer Lösung von 284 mg (0.5 mmol) 23 in 15 ml THF versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird das Solvens i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand dreimal mit je 5 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand wird in 5 ml Hexan gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 8 cm) mit Hexan/Ether (4:1) chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 2 ml eingedunstet und das Konzentrat auf -78°C gekühlt. Man erhält farblose Kristalle; Ausb. 190 mg (60%), Schmp. 96 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): δ = 4.81 und 4.68 (jeweils vt, N = 3.8 Hz, je 4H, C_5H_4), 2.78 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.57 und 0.89 (jeweils m, je 8H, C_5H_4).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Ir}_2$ (638.8) Ber. C 35.72 H 4.10 Gef. C 36.19 H 4.31

18. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (27)*: Wie für 26 beschrieben, ausgehend von 450 mg (0.5 mmol) 24 und 160 mg (0.5 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$. Man erhält einen farblosen, mikrokristallinen Feststoff; Ausb. 174 mg (36%), Schmp. 184 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 4.91 und 4.46 (jeweils m, je 4H, C_5H_4), 3.49 (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$), 2.22 (m, 8H, $\text{CH}=\text{CH}$), 1.65 und 1.38 (jeweils m, je 24H, $[\text{CH}_2]_n$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 22.5 MHz): δ = 102.68 (s, C^1 von C_5H_4), 86.69 (s, C^3 und C^4 von C_5H_4), 86.58 (s, C^2 und C^5 von C_5H_4), 46.20 (s, $\text{CH}=\text{CH}$), 33.62 (s, CH_2CH), 33.31 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 26.87 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 26.08 (s, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$).

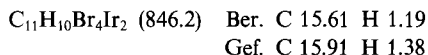
$\text{C}_{43}\text{H}_{66}\text{Ir}_2$ (967.4) Ber. C 53.39 H 6.88 Gef. C 53.28 H 6.81

19. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ (28)*: Wie für 26 beschrieben, ausgehend von 335 mg (0.5 mmol) 25 und 160 mg (0.5 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$. Man erhält einen farblosen, mäßig luftstabilen Feststoff; Ausb. 120 mg (32%), Schmp. 178 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 5.04 und 4.62 (jeweils vt, N = 3.8 Hz, je 4H, C_5H_4), 3.49 (m, 8H, $\text{CH}=\text{CH}$), 2.95 (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$), 1.94 und 1.67 (jeweils m, je 8H, CH_2CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 22.5 MHz): δ = 100.59 (s, C^1 von C_5H_4), 82.20 (s, C^3 und C^4 von C_5H_4), 80.31 (s, C^2 und C^5 von C_5H_4), 47.22 (s, $\text{CH}=\text{CH}$), 33.87 (s, CH_2CH_2), 25.36 (s, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$).

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{Ir}_2$ (743.0) Ber. C 43.65 H 4.61 Gef. C 44.06 H 4.97

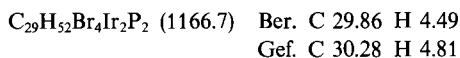
20. *Synthese von $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrBr}_2]_2\}_n$ (29)*: Zu einer Lösung von 0.2 mmol 26, 27 oder 28 in 20 ml Hexan/ CH_2Cl_2 (9:1) wird unter Rühren solange eine Lösung von Brom in CH_2Cl_2 getropft, bis die Fällung des roten, flockigen Niederschlags vollständig ist.

Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält einen roten, mikrokristallinen, in allen üblichen organischen Solvenzien schwerlöslichen Feststoff; Ausb. 85%, Zers.-P. 84°C.

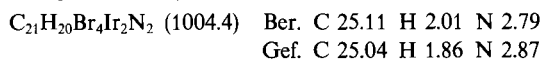


21. *Synthese von $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrI}_2]_2\}_n$ (30):* Wie für **29** beschrieben, ausgehend von 0.2 mmol **26** oder **27** und einer Lösung von Iod in CH_2Cl_2 . Man erhält einen dunkelroten, sehr schwer löslichen Feststoff, der keine befriedigenden Analysenwerte liefert.

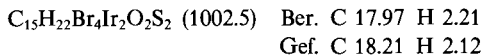
22. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrBr}_2(\text{PiPr}_3)]_2$ (31):* Eine Suspension von 85 mg (0.1 mmol, ber. für $n = 1$) **29** in 5 ml CH_2Cl_2 wird mit überschüssigem Triisopropylphosphan (0.5 ml, 2.50 mmol) versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird i. Vak. auf ca. 1–2 ml eingengt und das Konzentrat mit 5 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein Niederschlag, der von der überstehenden Lösung abgetrennt, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Nach Lösen in 2 ml CH_2Cl_2 wird die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) chromatographiert. Aus dem mit CH_2Cl_2 erhaltenen Eluat isoliert man nach Entfernen des Solvens i. Vak. einen roten Feststoff; Ausb. 112 mg (96%), Schmp. 234°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta = 5.64$ und 5.52 (jeweils m, nach ^{31}P -Entkopplung vt, $N = 3.4$ Hz, je 4H, C_5H_4), 3.69 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.88 [dsept, $J(\text{PH}) = 10.5$, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, PCHCH_3], 1.31 [dd, $J(\text{PH}) = 14.0$, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, PCHCH_3]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): $\delta = 11.23$ (s).



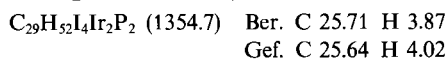
23. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrBr}_2(\text{py})]_2$ (32):* Wie für **31** beschrieben, ausgehend von 90 mg (0.11 mmol, ber. für $n = 1$) **29** und 0.1 ml (1.25 mmol) Pyridin. Man erhält einen gelben Feststoff; Ausb. 96 mg (90%), Schmp. 258°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 60 MHz): $\delta = 9.30$, 8.70 und 7.49 (jeweils m, NC_5H_5), 6.25 und 6.12 (jeweils m, je 4H, C_5H_4), 3.40 (m, $-\text{CH}_2-$).



24. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrBr}_2(\text{DMSO})]_2$ (33):* Wie für **31** beschrieben, ausgehend von 80 mg (0.09 mmol, ber. für $n = 1$) **29** und 0.1 ml (1.4 mmol) DMSO. Man erhält einen gelben Feststoff; Ausb. 90 mg (95%), Schmp. 172°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1115 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 6.19$ und 6.10 (jeweils m, je 4H, C_5H_4), 3.39 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.62 (s, SCH_3).

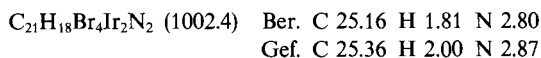


25. *Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrI}_2(\text{PiPr}_3)]_2$ (34):* Wie für **31** beschrieben, ausgehend von 100 mg (0.1 mmol, ber. für $n = 1$) **30** und 0.5 ml (2.50 mmol) PiPr_3 . Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff; Ausb. 123 mg (94%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 5.76$ und 5.54 (jeweils m, je 4H, C_5H_4), 4.24 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.96 (m, PCHCH_3), 1.31 [dd, $J(\text{PH}) = 14.0$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, PCHCH_3]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): $\delta = 5.09$ (s).



26. *Synthese von $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrBr}_2(\mu\text{-bipy})]\}_n$ (35):* Eine Suspension von 93 mg (0.11 mmol, ber. für $n = 1$) **29** in 10 ml CH_2Cl_2 wird mit 25 mg (0.16 mmol) 2,2'-Bipyridin versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich ein Niederschlag, der von der überstehenden Lösung abgetrennt, mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Man erhält einen roten,

mikrokristallinen, sehr schwer löslichen Feststoff; Ausb. 95 mg (86%), Schmp. 73°C (Zers.).



27. Synthese von $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{IrH}_2(\text{PiPr}_3)]_2$ (36):

a) Eine Suspension von 64 mg (0.06 mmol) **31** in 10 ml Benzol/Methanol (2:1) wird unter Rühren mit 24 mg (0.64 mmol) NaBH_4 versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird die hellgelbe Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Das Solvens wird von dem Extrakt i. Vak. entfernt, das verbleibende Öl in 10 ml Ether gelöst und die Lösung mit 2 Spatelspitzen LiAlH_4 versetzt. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der ölige Rückstand wird nochmals mit 20 ml Hexan extrahiert und der Extrakt i. Vak. vom Solvens befreit. Man erhält ein hellgelbes, sehr luftempfindliches Öl; Ausb. 10 mg (21%).

b) Eine Suspension von 80 mg (0.51 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$ in 10 ml THF wird tropfenweise mit einer Lösung von 590 mg (1.07 mmol) **37** in 10 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 h auf 50°C erwärmt, wobei ein Farbumschlag von Gelb nach Braun eintritt. Nach Abkühlen und Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand mit 10 ml Hexan extrahiert und der Extrakt i. Vak. zur Trockne gebracht. Das verbleibende Öl, das ein Produktgemisch ist, wird in 15 ml CH_2Cl_2 /Ether (1:1) gelöst und die Lösung bei –78°C mit 1 ml einer 54proz. etherischen Lösung von HBF_4 versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Zugabe von 10 ml Ether erhält man einen farblosen, sehr luftempfindlichen Feststoff, der laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus **38** besteht. Er wird in 5 ml THF gelöst und die Lösung mit einer Spatelspitze NaNH_2 versetzt. Nach 20 min. Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 5 ml Hexan extrahiert. Aus dem Extrakt isoliert man, wie unter a) beschrieben, ein hellgelbes Öl; Ausb. 55 mg (12%).

36: IR (C_6H_6): $\nu(\text{IrH}) = 2280\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 5.25$ und 4.98 (jeweils m, nach ^{31}P -Entkopplung vt, $N = 3.9$ Hz, je 4H, C_5H_4), 3.80 (m, $-\text{CH}_2-$), 1.70 (m, PCHCH_3), 0.97 [dd, $J(\text{PH}) = 13.6$, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, PCHCH_3], -18.24 [d, $J(\text{PH}) = 29.3$ Hz, IrH]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 50.25$ (s, t in Off-resonance).

38: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 60 MHz): $\delta = 5.92$ und 5.38 (jeweils m, je 4H, C_5H_4), 3.89 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.25 (m, PCHCH_3), 1.15 [dd, $J(\text{PH}) = 16.2$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, PCHCH_3], -13.65 [d, $J(\text{PH}) = 10.0$ Hz, IrH].

CAS-Registry-Nummern

1: 12306-60-4 / 2: 137846-95-8 / 3: 12081-16-2 / 4: 137846-96-9 / 5: 99936-59-1 / 6: 137868-44-1 / 7: 137846-97-0 / 8: 137846-98-1 / 9: 137846-99-2 / 10: 137847-00-8 / 11: 137847-01-9 / 12: 12279-09-3 / 13 (Isomer 1): 137847-02-0 / 13 (Isomer 2): 137939-69-6 / 14: 137847-04-2 / 15: 137868-46-3 / 16: 137847-06-4 / 17: 137847-07-5 / 18: 137847-08-6 / 19: 137847-10-0 / 20: 137847-12-2 / 22: 137868-47-4 / 23: 39722-81-1 / 24: 12246-51-4 / 25: 12112-67-3 / 26: 137847-13-3 / 27: 137847-14-4 / 28: 137847-15-5 / 29: 137847-16-6 / 30: 137847-17-7 / 31: 137847-18-8 / 32: 137847-19-9 / 33: 137847-20-2 / 34: 137847-21-3 / 36: 137847-22-4 / 37: 115116-30-8 / 38: 137847-24-6 / bipy: 366-18-7 / $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$: 121706-37-4 / $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2$: 31196-70-0 / $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]_2$: 137847-25-7 / $\text{P}(\text{OMe})_3$: 121-45-9 / PMe_3 : 594-09-2 / PiPr_3 : 6476-36-4 / $\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$: 23936-60-9

[1] III. Mitteilung: D. Schneider, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 384, C33–C37.

[2] H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 932–954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 927–949.

- [3] H. Werner, H. J. Scholz, R. Zolk, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4531–4542.
- [4] H. Werner, F. Lippert, Th. Bohley, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C27–C32.
- [5] [5a] A. J. Oliver, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 243–247. — [5b] H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk, P. Thometzek, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 261–274.
- [6] Übersichtsartikel: [6a] A. H. Janowicz, R. A. Periana, J. M. Buchanan, C. A. Kovac, J. M. Stryker, M. J. Wax, R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 13–23. — [6b] W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 81–91. — [6c] W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91–100.
- [7] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [8] [8a] K. Isobe, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2003–2008. — [8b] H. Werner, H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 289–300; **1983**, *243*, C59–C62. — [8c] H. Werner, H. Kletzin, K. Roder, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 401–417.
- [9] [9a] Herstellung von $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]$ in situ: C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834. — [9b] Isolierung: H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395–407.
- [10] Der Komplex $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]$ ist in Lösung monomer^[10a], liegt jedoch im Kristall^[10b] in dimeren Einheiten vor. — [10a] D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700–702. — [10b] J. Haas, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1990**.
- [11] Siehe als Beispiel: H. Werner, B. Klingert, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1988**, *7*, 911–917.
- [12] C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J. A. Ramirez, P. Zanello, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4429–4435.
- [13] [13a] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley-Interscience, New York, **1982**, S. 311. — [13b] M. R. Churchill, S. Wei-Yang Ni, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2150–2155. — [13c] M. J. Freeman, A. G. Orpen, N. G. Connelly, I. Manners, S. J. Raven, *J. Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 153–185.
- [14] T. E. Bitterwolf, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, *6*, 2138–2140.
- [15] [15a] W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 55–71. — [15b] W. A. Herrmann, H. G. Theiler, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 291–311.
- [16] [16a] H. Werner, J. Wolf, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 381–398. — [16b] E. B. Meier, R. R. Burch, E. L. Muetterties, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2661–2663. — [16c] I. R. Butler, W. R. Cullen, T.-J. Kim, F. W. B. Einstein, T. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 719–721. — [16d] M. D. Fryzuk, W. E. Piers, F. W. B. Einstein, T. Jones, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 883–896.
- [17] W. A. Herrmann, D. Andrejewski, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 183–193.
- [18] [18a] H. Kletzin, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 49–50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 46–47. — [18b] H. Kletzin, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 213–219. — [18c] H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knaup, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 227–239. — [18d] K. Roder, H. Werner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 833–840. — [18e] S. Stahl, H. Werner, *Organometallics* **1990**, *9*, 1876–1881.
- [19] [19a] M. Arthurs, S. M. Nelson, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 779–789. — [19b] Y.-P. Wang, T.-S. Lin, R.-S. Shyu, J.-M. Whu, Y. Wang, M.-C. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 57–69.
- [20] Beispiele für ähnliche Reaktionen: [20a] J. Chatt, B. L. Shaw, A. E. Field, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3466–3475. — [20b] M. A. Bennett, T. W. Matheson, G. B. Robertson, A. K. Smith, P. A. Tucker, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1014–1021. — [20c] P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci, M. Porri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1961–1964. — [20d] S. Stahl, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2944–2947.
- [21] Kurzmitteilung: A. Nessel, O. Nürnberg, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 999–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1006–1008.
- [22] J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 211–212.
- [23] R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 14–18.
- [24] A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 92–95.
- [25] [25a] A. L. Onderdelinden, A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 420–426. — [25b] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senott, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18–20.
- [26] S. Hietkamp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 347–357.
- [27] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55641, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[301/91]