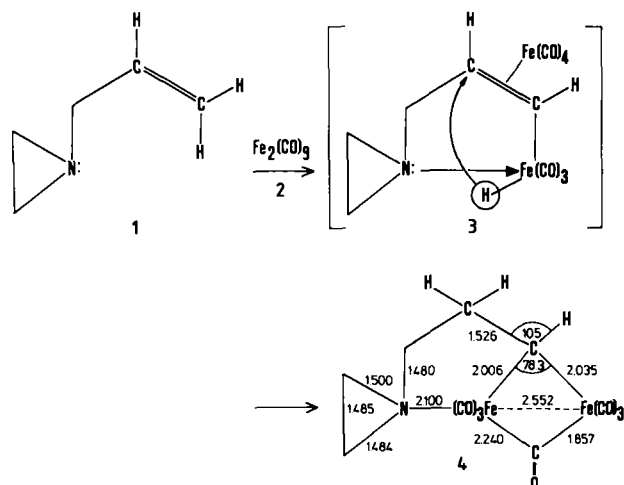


Verbindungen mit zweifach metalliertem Kohlenstoff durch metallinduzierte Vinyl-Ethyliden-Umlagerung**

Von Rudolf Aumann*, Gerald Henkel und Bernd Krebs

Metallkomplexe mit mehrfach metalliertem Kohlenstoff sind aufgrund ihrer strukturellen Verwandtschaft zu Zwischenstufen, die bei Methylen-Übertragungsreaktionen, der Fischer-Tropsch-Synthese sowie der Olefin-Metathese diskutiert werden, von Interesse^[1]. Wir haben über eine Zweifachmetallierung durch Spaltung zweier geminaler C—C-Bindungen berichtet^[2] und beschreiben jetzt eine Zweifachmetallierung durch metallinduzierte 1,2-Wandlung einer olefinischen C—H-Bindung. Diese Reaktion läuft aufgrund des „Templat-Effekts“ bevorzugt in γ -Stellung zu einem Donoratom ab: So bildet sich bei Umsetzung von *N*-Allylaziridin **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ **2** in Ether der μ -Methylenkomplex **4** (rote Kristalle, $\text{Fp} = 86.5\text{--}87.5^\circ\text{C}$; MS: m/z 391; IR (Hexan): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 2067, 2016, 2000,



Schema 1. Für **4** sind Bindungslängen [Å] und -winkel [°] angegeben.

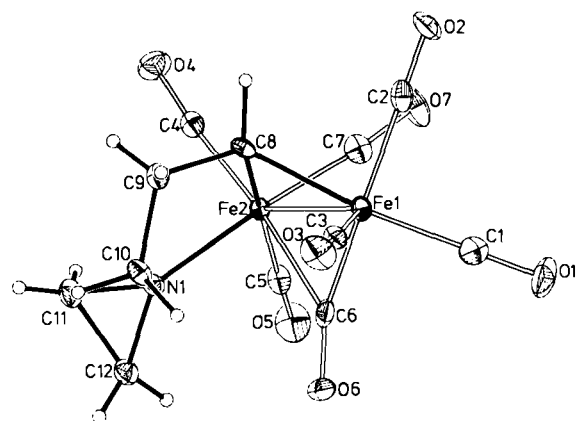


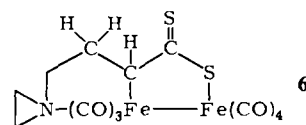
Fig. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Schwingungsellipsoiden (30% Wahrscheinlichkeit). **4** kristallisiert monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 13.307$ (2), $b = 9.225$ (2), $c = 13.329$ (2) Å, $\beta = 115.98$ (3)°, $Z = 4$ (bei -130°C , $R = 0.044$).

[*] Prof. Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster
Dr. G. Henkel, Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

1989, 1965, 1322 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2 = 1:2$): HCFe_2 , $\delta = 8.05$ ($^3J = 4.5$, $^5J = 2.0$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CFe_2 , $\delta = 136.7$) als einzige in Benzol lösliche Verbindung in ca. 10–15% (Schema 1).

Als Vorstufe von **4** postulieren wir einen zweikernigen Vinylkomplex **3**, der unter π,σ -Umlagerung und Wasserstoffwanderung vom Eisen zum β -C-Atom zu **4** isomerisiert. Das Methylen-C-Atom von **4** ist symmetrisch mit etwa gleichen Bindungslängen an die beiden Fe-Zentren gebunden, die ihrerseits durch eine starke Bindung verknüpft sind (Fig. 1). Das Aziridin-N ergänzt die durch das Methylen-C, durch drei terminale CO- und einen asymmetrisch gebundenen Brücken-CO-Liganden gebildete Koordination von Fe2 zu einem verzerrten Oktaeder. Fe1 ist von den CH- und CO-Brücken sowie von drei terminalen CO-Liganden koordiniert; daneben existiert eine sehr schwache Bindung zu C7 ($\text{Fe}—\text{C} 2.559$ (6) Å). Die Bindungen im Aziridin-Ring von **4** sind etwa so lang wie im freien Aziridin ($\text{C}—\text{C} 1.481$ (1), $\text{C}—\text{N} 1.475$ (1) Å^[4]), wobei die C—N-Bindung im koordinierten Ring (Mittelwert 1.491 Å) etwas länger ist.



4 reagiert in Lösung langsam mit CS_2 unter Insertion in eine $\text{Fe}—\text{C}-\sigma$ -Bindung zu **6** (identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Messungen).

Eingegangen am 31. Juli 1981,
ergänzt am 1. Februar 1982 [Z 983]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 506–512

- [1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 855; 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 800; 21 (1982) 117; F. Garnier, P. Krausz, *J. Mol. Catal.* 8 (1980) 91; E. Verkuijlen, *ibid.* 8 (1980) 53; R. C. Brady, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6182.
[2] R. Aumann, Horst Wörmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1976) 609; *Chem. Ber.* 110 (1977) 1442.
[4] B. Bak, S. Skaarup, *J. Mol. Struct.* 10 (1971) 385.

Selektive Aktivierung einer C—H-Bindung in Ethan durch photoangeregte Cu-Atome**

Von Geoffrey A. Ozin*, Steven A. Mitchell und Jamie Garcia-Prieto

Die auch bei industriellen Prozessen bedeutsame selektive Spaltung von C—H- und C—C-Bindungen^[1] ist wenig erforscht. Wir berichten über die Anregung des $^2\text{P} \leftarrow ^2\text{S}$ -Übergangs von Cu-Atomen in Gegenwart von Ethan bei 12 K und über die Folgereaktionen: Es findet eine selektive Insertion von Cu-Atomen in C—H-Bindungen von Ethan statt; die C—C-Bindung wird dagegen nicht angegriffen.

[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, Dr. S. A. Mitchell
Lash Miller Chemistry Laboratory, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario, Canada M5S 1A1 (Kanada)
Dr. J. Garcia Prieto
Instituto Mexicano del Petróleo
Av. Cien Metros, No. 152, 14 D.F. Mexico (Mexiko)

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Strategic Energy Programme vom Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC), Canada, unterstützt. S. A. M. dankt dem NSERC, J. G. P. dem Instituto Mexicano del Petróleo für ein Stipendium.

Figur 1 (A und B) zeigt die UV/VIS-Spektren eines aufgedampften Cu/C₂H₆-Gemischs (1:10⁴) bei 12 K und nach Tempern bei 30 K.

Die Aufspaltung der ²P←²S-Bande bei ca. 320 nm im bei 30 K registrierten Spektrum (4315 cm⁻¹) ist im Vergleich mit den entsprechenden Aufspaltungen der Absorptionsbande von gasförmigen Cu-Atomen (284 cm⁻¹) und von solchen in Edelgas- (z. B. Ar, 760 cm⁻¹) oder Methanmatrices (2055 cm⁻¹) enorm groß. Dies deutet auf eine besonders starke Wechselwirkung zwischen den angeregten Cu-Atomen und dem „Ethankäfig“ hin.

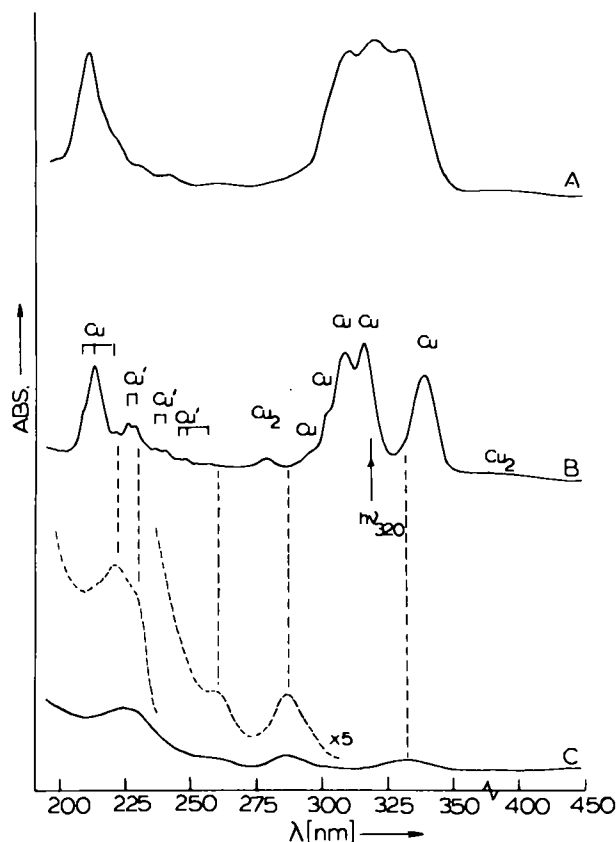


Fig. 1. UV/VIS-Spektren eines aufgedampften Cu/C₂H₆-Gemischs (1:10⁴) bei 12 K (A), bei 30 K nach Tempern (B) und nach Photoanregung (320 nm) (C).

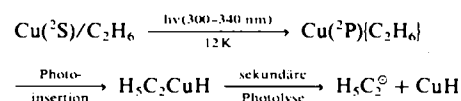
Bestrahlung der Cu/C₂H₆-Matrix bei 12 K mit Licht einer Wellenlänge im Bereich der ²P←²S-Absorption (10 nm Halbwertsbreite) führt in einem Prozeß erster Ordnung zum Verschwinden aller Linien der Cu-Atome, wobei gleichzeitig neue Banden bei 330, 260, 230 und 220 nm auftauchen (Fig. 1C). Diese Ergebnisse ähneln insgesamt denen, die bei der gleichfalls nach erster Ordnung verlaufenden Desaktivierung angeregter Cu-Atome in festem CH₄ erhalten wurden^[6].

ESR-Studien ergaben, daß bei der 320-nm-Bestrahlung alle Signale der Cu-Atome schnell verschwinden; stattdessen wird ein intensives Multiplett mit der Hyperfeinstruktur, die der des Signals von C₂H₅-Radikalen^[10] gleicht, beobachtet (der g-Faktor ähnelt dem des freien Elektrons). Gleichzeitig mit dem intensiven Multiplett erscheinen wesentlich schwächere Linien sowohl bei höherem als auch bei tieferem Feld; sie verschwinden jedoch im Laufe der Photolyse. Dies und ihr Aussehen erinnert an H₃CCuH, das primäre Photoprodukt des Systems Cu/CH₄^[2]. Danach ist wahrscheinlich, daß H₃C₂CuH als Intermediat auftritt.

IR-spektroskopisch konnte CuH als Produkt der Photolyse nachgewiesen werden (Bande bei 1840 cm⁻¹). Eine

schwache Absorption bei 1690 cm⁻¹ (νCuH) wird dem Insertionsprodukt H₃C₂CuH zugeordnet (H₃CCuH: νCuH = 1697 cm⁻¹^[6]). In Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen^[13] fanden wir, daß das Matrix-isolierte C₂H₅-Radikal nur sehr schwach im IR-Bereich absorbiert.

Alle diese Befunde sind durch folgenden Mechanismus plausibel zu erklären:



Die Tatsache, daß H₃CCuCH₃, H₃CCu und H₃C[•] nicht beobachtet werden konnten, zeigt, daß die Insertion von angeregten Cu-Atomen in C—H-Bindungen gegenüber der in C—C-Bindungen und gegenüber Spaltungsreaktionen stark bevorzugt ist. Das ähnliche Reaktionsverhalten angeregter Cu-Atome sowohl im System CH₄/Cu als auch in C₂H₆/Cu stützt die Annahme, daß der primäre Photoprozeß jeweils die C—H-Insertion ist.

Eingegangen am 31. Juli 1981 [Z 13 a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 369–380

- [1] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 113; A. E. Shilov, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 725, zit. Lit.
- [6] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. G. Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1574.
- [10] K. Toriyama, M. Iwasaki, K. Nunome, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 1698; R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *ibid.* 39 (1963) 2147.
- [13] J. Pacansky, H. Coufal, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 2811.

Aren-Metallcluster: Metallatom-Bis(aren)metall-Chemie in flüssiger Phase**

Von Geoffrey A. Ozin* und Mark P. Andrews

Flüssige Organomono-^[1], -di-^[2] und -trimetall-Polymere^[3] wurden kürzlich bei 250 K aus Übergangsmetallatomen und Poly(methylphenyl-siloxan) DC 510 synthetisiert. Dabei wurden auch durch flüssige Polymere stabilisierte Anfangsglieder von Reihen homologer Homo- und Heterometallcluster gefunden^[2,4].

Wir untersuchten nun die Anfangsstadien der Clusterbildung in DC 510 und ähnlichen Systemen, wobei Aggregate der Zusammensetzung (aren)_nM_m entstehen. Bis(toluol)vanadium 1 oder Bis(toluol)chrom 2, gelöst in Methylcyclohexan, reagieren bei 140–160 K mit Vanadium- oder Chromatomen (Metallatom-Mikrolösungsmethode)^[12]; der Reaktionsverlauf ließ sich UV-spektroskopisch verfolgen, da die Dimetallverbindungen 3–5 in einem Bereich absorbieren, der gegenüber den Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Banden der Komplexe 1 und 2 langwellig verschoben ist.

Die Absorptionsspektren von 1 und 2, die beide nach Fischer-Hafner- und Metallatom-Methoden synthetisiert wurden, enthalten eine intensive MLCT-Bande bei 324 bzw. 318 nm. 1 reagiert mit V-Atomen bei 140 K zu der bei 453 nm absorbierenden Divanadium-Verbindung 3 (Schema 1)^[2–4]; mit Cr-Atomen setzt sich 1 zu der bei 420

[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, M. P. Andrews
Lash Miller Chemistry Laboratory, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario, Canada M5S 1A1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (Canada) im Rahmen des Strategic Energy Programme unterstützt. M. A. dankt der Provinzregierung von Ontario für ein Stipendium.