

Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, XXIII<sup>1a,b)</sup>

## Carben-Addition an eine Fe=Fe-Doppelbindung. Synthese von Nitrosyleisen-Komplexen mit Methylen-Brücken

Wolfgang A. Herrmann\* und Christine Bauer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1

Eingegangen am 3. April 1981

Der Nitrosyleisen-Komplex **1** reagiert mit den Diazoalkanen **2a–g** im Temperaturbereich – 80 bis + 25 °C unter rascher Stickstoff-Eliminierung und gleichzeitiger Komplexierung der den Diazo-Vorstufen zugrundeliegenden Carbene als Brückenliganden. Im Zuge dieser als Carben-Additionen an die reaktive Eisen–Eisen-„Doppelbindung“ von **1** zu klassifizierenden Reaktionen bilden sich die dreifach verbrückten  $\mu$ -Methylen-Komplexe  $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$  (**3d–g**), die infolge der großen Raumerfüllung der Substituenten R und R' und/oder der Resistenz der NO-Brücken gegen Isomerisierung in Substanz isolierbar sind. Die sterisch weniger anspruchsvollen Diazoalkane **2–c** ergeben die einfach verbrückten Derivate  $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})]_2$  (**4a–c**), deren Bildung auf die in den Vorstufen vom Typ **3** mögliche Nitrosyl-Isomerie zurückzuführen ist.

Transition Metal Methylene Complexes, XXIII<sup>1a,b)</sup>

Carbene Addition to a Fe=Fe-Double Bond.

Synthesis of Methylene-bridged Nitrosyl Iron Complexes

The nitrosyl iron complex **1** reacts with the diazoalkanes **2a–g** in the temperature range of – 80 to + 25 °C with rapid nitrogen elimination and concomitant complexation of the carbenes derived from the respective diazo precursors. The CRR' units act as metal-to-metal bridges. The reactions which are to be classified as carbene additions onto the reactive iron-iron “double bond” of **1**, primarily yield the triply bridged  $\mu$ -methylene complexes of composition  $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$  (**3d–g**) which can be isolated in case of bulky substituents R and R' attached to the bridgehead carbon and/or because of the resistance of the nitrosyl bridges towards isomerization. The singly bridged derivatives  $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})]_2$  (**4a–c**) are accessible from the sterically less demanding diazoalkanes **2a–c**, arising from nitrosyl isomerization of the immediate precursors **3**.

Am Beispiel der Reaktivität der zweikernigen, formal eine Metall-Metall-Doppelbindung aufweisenden Rhodium-Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$  (Me = CH<sub>3</sub>) gegenüber Diazoalkanen konnten wir kürzlich das bisher leistungsfähigste Syntheseverfahren für Dimetallacyclopropane vorstellen<sup>2–4)</sup>. Es galt nun zu prüfen, ob dieses einfache Reaktionsprinzip – Carben-Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungen – gleichermaßen auf Komplexsubstrate mit anderen Metallen und Ligandensystemen an-

Chem. Ber. 115 (1982)

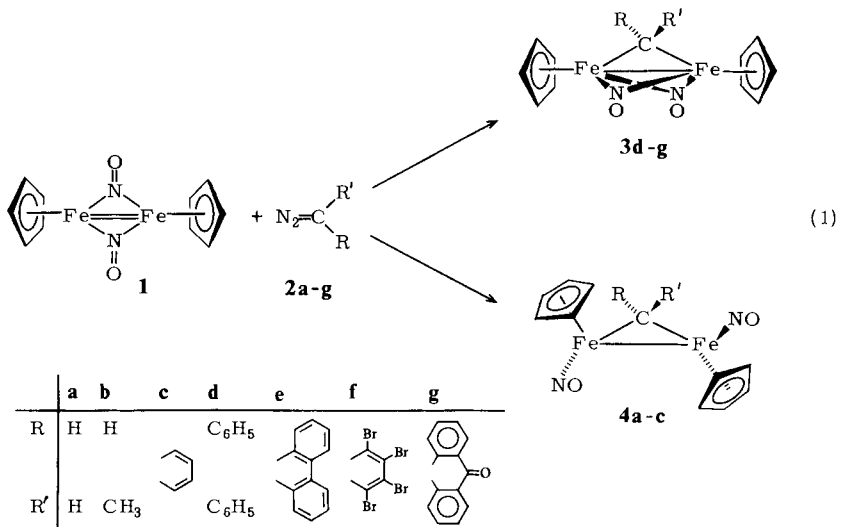
wendbar ist. Von diesen Untersuchungen erwarteten wir auch Auskunft darüber, ob unsere Vorstellungen über die sterische Kontrolle des Produktspektrums bei der Synthese von  $\mu$ -Methylen-Rhodium-Komplexen<sup>2,4)</sup> allgemeine Gültigkeit besitzen. Anknüpfend an eine vorläufige Mitteilung<sup>5)</sup> berichten wir nun über die Synthese neuer  $\mu$ -Methylen-Eisen-Komplexe durch Carben-Addition an Bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -nitrosyl-eisen](*Fe-Fe*) mit Hilfe aliphatischer Diazoverbindungen.

### Präparative Ergebnisse

Die Nitrosyleisen-Verbindung **1** bot sich für diese Untersuchungen insofern an, als sie unter Einhaltung spezieller Reaktionsbedingungen besonders einfach zugänglich ist<sup>6,7)</sup> und im übrigen dieselben Strukturcharakteristika wie die bereits gründlich untersuchte, jedoch kostspieligere Rhodium-Verbindung [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh( $\mu$ -CO)]<sub>2</sub> aufweist: Beide Komplexe verfügen über zueinander parallel angeordnete, auf dem Metall-Metall-Vektor senkrecht stehende (Pentamethyl-)Cyclopentadienyl-Liganden, während die Metall-Metall-Doppelbindung<sup>8-10)</sup> durch zwei Nitrosyl- bzw. Carbonyl-Brücken symmetrisch überspannt ist. Die für beide Fälle röntgenstrukturanalytisch<sup>11,12)</sup> nachgewiesene strenge Planarität der M( $\mu$ -L)M-Gerüste (M = Fe bzw. Rh; L = NO bzw. CO) ermöglicht geeigneten Substraten einen ungehinderten Zugang zum ungesättigten Metall-System. Vom Eisen-Komplex **1** war wegen der Anwesenheit substituitions-resistenter Nitrosyl-Liganden anstelle der leichter eliminierbaren CO-Gruppen der Rhodium-Verbindung ein noch übersichtlicheres Produktbild zu erwarten.

#### A. $\mu$ -Methylen-Komplexe mit terminalen Nitrosyl-Funktionen

Das überzeugendste Beispiel für die ausgeprägte Reaktivität des Nitrosyleisen-Komplexes **1** fanden wir bei seiner Umsetzung mit dem Grundkörper Diazomethan: Einwirkung einer etherischen Lösung von **2a** im Überschuß auf eine Suspension des Komplexsubstrats **1** in Tetrahydrofuran führt bereits bei Temperaturen um  $-30^\circ\text{C}$  unter zügiger N<sub>2</sub>-Eliminierung zum  $\mu$ -Methylen-Komplex **4a**, der ohne vorherige Chromato-



graphie unmittelbar durch Kristallisation des mit n-Pentan extrahierten Rohprodukts in 78–90% Reinausbeute erhältlich ist [Gl. (1)]. Berücksichtigt man, daß **1** nahezu unlöslich ist und während der Reaktion seiner in Lösung befindlichen Anteile ständig nachgelöst werden muß, so ist es zweifellos nicht weniger reaktiv als die homologe Rhodium-Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ , die sich mit **2a** bereits bei  $-80^\circ\text{C}$  schlagartig und quantitativ zum entsprechenden Methylen-Komplex  $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Rh}(\text{CO})_2]$  umsetzt<sup>2,4)</sup>.

Tab. 1. Auszug aus den IR-Spektren der  $\mu$ -Methylen-Eisen-Komplexe **4a–c** und **3d–g**<sup>a)</sup>

Verb.	$\nu(\text{NO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Sonstige charakteristische Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Solvens
<b>4a</b>	1720 st (Sch), 1713 sst	806 m	KBr
<b>4a</b>	1736 sst	–	n-Pentan
<b>4b</b>	1716 st (Sch), 1700 sst	996 st, 798 st	KBr
<b>4b</b>	1786 st (Sch), 1726 sst	–	n-Pentan
<b>4b</b>	1767 st (Sch), 1722 sst	–	THF
<b>4c</b>	1738 sst, 1718 st (Sch)	3075 s, 1425 m, 814 st, 732 st	KBr
<b>4c</b>	1744 sst	–	n-Pentan
<b>4c</b>	1738 sst	–	THF
<b>3d</b>	1579 Sch, 1573 sst, 1524 sst	809 sst, 748 st, 717 sst, 691 sst	KBr
<b>3d</b>	1580 sst, 1535 sst	–	THF
<b>3e</b>	1582 sst, 1530 Sch, 1518 sst	1439 st, 806 st, 729 st	KBr
<b>3e</b>	1582 sst, 1534 sst	–	THF
<b>3e</b>	1583 sst, 1532 sst	–	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>3f</b>	1607 sst, 1544 sst, 1529 st (Sch)	1233 m-st, 1087 m-st (br), 814 m-st	KBr
<b>3f</b>	1615 sst, 1545 sst	–	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>3f</b>	1614 sst, 1547 sst	–	THF
<b>3g</b>	1585 sst, 1543 Sch, 1531 sst	1638 sst ( $\nu\text{CO}$ )	THF
<b>3g</b>	1584 sst, 1530 sst	1631 sst ( $\nu\text{CO}$ )	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

a) Beckman-Infrarotgitterspektrophotometer Modell 4240; Reproduzierbarkeit  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\delta$ -Werte) der  $\mu$ -Methylen-Eisen-Komplexe **3d–g** sowie **4a–c**<sup>a)</sup>

Verb.	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$ <sup>b)</sup>	Übrige Signale	Lösungs- mittel
<b>3d</b>	4.67 [10H]	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 7.31, 7.58 [mc; 10H]	$[\text{D}_8]\text{THF}$
<b>3e</b>	4.53 [10H]	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ 7.07 [mc; 4H], 7.52 [mc; 4H]	$\text{CDCl}_3$
<b>3f</b>	4.88	–	$\text{CDCl}_3$
<b>3g</b>	4.58 [10H]	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ 8.4–7.1 [m; 8H]	$\text{CDCl}_3$
<b>4a</b>	5.04 [10H]	$\delta_{\text{CH}_2}$ 8.07 [s; 2H]	$\text{CDCl}_3$
<b>4b</b>	5.03 [10H]	$\delta_{\text{CH}}$ 9.52 [q; 1H; $^3J_{\text{H,H}} = 7.60 \text{ Hz}$ ] $\delta_{\text{CH}_3}$ 2.54 [d; 3H]	$[\text{D}_8]\text{THF}$
<b>4c</b>	5.05 [10H]	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_4}$ 6.38 [mc; 4H] <sup>c)</sup>	$\text{CDCl}_3$

a) 90 MHz-FT-Spektren (Bruker WH-90); Meßtemp. 25–32°C. Die Spektren wurden an frisch zubereiteten Lösungen aufgenommen und sind gegen int. TMS standardisiert; relative Intensitäten, Multiplizitäten sowie Kopplungskonstanten in eckigen Klammern. – b) Die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale erscheinen in allen Fällen als scharfe Singulett. – c) AA'BB'-System.

$\mu$ -Methylen-bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nitrosyleisen](Fe-Fe) (**4a**) bildet braunschwarze, luftstabile Kristalle, die in praktisch allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut löslich sind. Die Lösungen sind allerdings luftempfindlicher als die der zitierten  $\mu$ -Methylen-Rhodium-Verbindung<sup>2-4</sup>). Die aus der Totalanalyse abgeleitete Zusammensetzung von **4a** (Tab. 4) wird durch das übersichtliche Massenspektrum bestätigt (Varian CH 5;  $T_E$  40°C,  $T_Q$  140°C,  $P_E$  70 eV, Em 0.3 mA); letzteres weist neben der vom Fragment-Ion  $(C_5H_5)_2Fe(CH_2)^+$  verursachten Basislinie bei  $m/e$  200 (<sup>56</sup>Fe) ein intensives Molekül-Ion ( $m/e$  316; rel. Int. 58%) sowie die davon ausgehende Fragmentierung auf. Der schlüssige Konstitutionsbeweis erfolgt anhand der IR- sowie NMR-Spektren (Tabb. 1-3): Die NO-Valenzschwingungen verursachen eine intensive Bande bei 1736  $cm^{-1}$  (n-Pentan) bzw. 1713  $cm^{-1}$  (1720 Sch; KBr), die im Vergleich zu den  $\nu(\mu\text{-NO})$ -Banden der Startverbindung **1** um mehr als 200  $cm^{-1}$  hochfrequent verschoben ist (1514 Sch, 1506 sst, 1498 s, 1490 sst [KBr]<sup>6)</sup>) und damit für die Nitrosyl-Liganden zweifelsfrei den terminalen Koordinationstyp nachweist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 2) erscheint neben einem scharfen Singulett der Cyclopentadienyl-Protonensätze ( $\delta$  5.04; 5H) in dem für  $\mu\text{-CH}_2$ -Protonen typischen Tieffeldbereich<sup>4,13)</sup> die Resonanz der Methylen-Protonen ( $\delta$  8.07; Singulett; 1H).

Tab. 3. <sup>13</sup>C-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) der  $\mu$ -Methylen-Eisen-Komplexe **3e**, **f** und **4a**, **c**<sup>a)</sup>

Verb.	$\delta_{C_5H_5}$	Übrige Resonanzen	Solvens
<b>3e</b>	98.51	$\delta_{C_{13}H_8}$ 118.92, 124.42, 126.11, 127.14, 134.43; 159.12 <sup>b)</sup>	CDCl <sub>3</sub>
<b>3f</b>	99.09	$\delta_{C_5Br_4}$ 110.93; 135.26 <sup>b)</sup>	CDCl <sub>3</sub>
<b>4a</b>	91.25	$\delta_{CH_2}$ 127.38	[D <sub>8</sub> ]THF
<b>4c</b>	91.49	$\delta_{C_5H_4}$ 116.76, 146.57; 148.59 <sup>b)</sup>	CDCl <sub>3</sub>

<sup>a)</sup> Bruker WH-90; <sup>1</sup>H-entkoppelte Spektren; ca. 0.8 M Lösungen; Meßtemp. 25-29°C. Die  $\delta$ -Werte [ppm] sind gegen int. TMS standardisiert. - <sup>b)</sup> Resonanz des Brückenkopf-C-Atoms (Fe-C-Fe).

Die chemische Verschiebung des Methylen-Kohlenstoffatoms ( $\delta_{CH_2}$  127.38; Tab. 3) bestätigt für **4a** die Konstitution eines Dimetallacyclopropane. Die IR- und NMR-Daten lassen darauf schließen, daß der  $\mu$ -Methylen-Komplex **4a** ebenso wie die konfigurationsstabilen, röntgenstrukturanalytisch charakterisierten analogen Mangan- und Rhodium-Verbindungen  $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  (R = H bzw. CH<sub>3</sub>)<sup>14-17)</sup> und  $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ <sup>18-20)</sup> in Lösung wie auch im kristallinen Zustand in der *trans*-Konfiguration bezüglich der äquivalenten Ligandsätze vorliegen. Auch die Pentamethyl-Derivate  $[\mu\text{-C}(\text{H})\text{R}][(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$  (R = H<sup>21)</sup>; R = CH<sub>3</sub><sup>22)</sup>) und  $[\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ <sup>2,4)</sup> weisen zueinander *trans*-orientierte Peripherie-Liganden auf (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>/C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> bzw. CO/CO), besitzen aber in Lösung fluktuierende, zur Racemisierung der chiralen Metallzentren führende Geometrien (intramolekularer CO-Austausch)<sup>4)</sup>. Während sämtliche bisher bekannten Dimetallacyclopropane noch Kohlenmonoxid oder Phosphane als Liganden enthalten, repräsentiert **4a** den ersten  $\mu$ -Methylen-nitrosyl-Komplex.

Diazoethan (**2b**) und Diazocyclopentadien (**2c**) schließen sich dem Reaktionsverhalten der Stammverbindung **2a** an und ergeben in fast quantitativen Ausbeuten die thermisch ebenfalls ziemlich beständigen, in kristalliner Form kurzzeitig an Luft handhabbaren, in Lösung jedoch sehr oxidationsempfindlichen Derivate **4b** bzw. **4c**, die durch Elementaranalyse (Tab. 4) und IR- sowie NMR-Spektren (Tabb. 1–3) widerspruchsfrei charakterisiert sind\*). Auffällig ist lediglich die ausgeprägte Labilität des Ethyliden-Komplexes **4b** gegenüber chlorierten Kohlenwasserstoffen (z. B.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ).

Der grundsätzlich auch zur  $\eta^5$ -Brückenkoordination<sup>23)</sup> befähigte, von **2c** abgeleitete Cyclopentadienyl(iden)-Ligand vervollständigt in **4c** ebenso wie die übrigen Methylengruppen der hier beschriebenen Komplexserie **4** ein symmetrisches Dimetallacyclopropan-Gerüst. Die <sup>1</sup>H-NMR-Parameter (AA'BB'-System) zeigen, daß die 1,3-Dien-Funktion im komplexgebundenen Liganden erhalten geblieben ist (Tab. 2); auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum findet sich hiermit in Einklang (Tab. 3).

### B. $\mu$ -Methylen-Komplexe mit Nitrosyl-Brücken

Weder die Reaktionsgeschwindigkeit noch die Bruttozusammensetzung (Tab. 4) der wiederum in fast quantitativer Ausbeute entstehenden Komplexverbindungen **3d–g** ändern sich, wenn Diphenyldiazomethan (**2d**), 9-Diazo-fluoren (**2e**), 1,2,3,4-Tetrabrom-5-diazo-1,3-cyclopentadien (**2f**) bzw. 10-Diazo-9(10*H*)-anthracenon (**2g**) mit dem Komplex **1** umgesetzt werden. Schon in der einheitlich schlechteren Löslichkeit der Produkte **3d–g** in den üblichen organischen Solventien deutete sich jedoch eine im Vergleich zu den Verbindungen vom Typ **4** veränderte Konstitution an. In den IR-Spektren (Tab. 1) treten die intensiven NO-Valenzschwingungsbanden im Bereich  $1520–1610\text{ cm}^{-1}$  auf und sind gegenüber der Startverbindung **1**<sup>6)</sup> nur mehr um  $50–100\text{ cm}^{-1}$  hochfrequent verschoben. Hieraus folgt, daß die Nitrosyl-Funktionen nach der Einführung der Diphenylmethylengruppen-, 9-Fluorenylidengruppen-, 1,2,3,4-Tetrabrom-1,3-cyclopentadien-5-ylidengruppen- bzw. 10-Oxo-9(10*H*)-anthracenylidengruppen-Bausteine ihren metallverbrückenden Charakter beibehalten haben [Gl. (1)]. Der wohldokumentierte, zur Verminderung der Elektronendichte des Metall-Metall-Systems führende  $\pi$ -Akzeptor-Charakter der  $\mu$ -Methylen-Gruppen<sup>24–26)</sup> macht die verglichen mit **1** kurzweilige Verschiebung der  $\nu\text{NO}$ -Frequenzen in den Carben-Additionsprodukten **3d–g** verständlich und wurde auch für die  $\nu\text{CO}$ -Absorptionen in der Serie der strukturanalogenen Komplexe  $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$  beobachtet<sup>2,4)</sup>. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten sind in Tab. 2 bzw. 3 zusammengestellt.

Die dreifach verbrückten Komplexverbindungen **3d–g** sind in kristalliner Form längere Zeit an Luft handhabbar, zersetzen sich aber bei fortgesetzter thermischer Belastung. Im Gegensatz zu den entsprechenden Rhodium-Verbindungen  $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$  und  $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ <sup>2,4)</sup> eröffnen weder die Komplexe **4** noch deren Konstitutionsisomere **3** die Möglichkeit der erneuten Ausbildung einer  $\text{Fe}=\text{Fe}$ -Doppelbindung, da sie im Gegensatz zu ersteren elektronisch nichtäquivalente Sätze von Brückenliganden (NO/CRR') aufweisen. Es ist bekannt, daß Nitrosyl-

\*) Anmerkung bei der Korrektur (21.8.1981): Auch Diazoessigsäure-ethylester sowie Diazo-malonsäure-dimethylester ergeben ausschließlich die vollständig charakterisierten Komplexe vom Typ **4**  $[\text{CRR}' = \text{C}(\text{H})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  bzw.  $\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2]$  mit endständigen NO-Liganden.

Eliminierungen erheblich schwerer ablaufen als Decarbonylierungsprozesse und daß ferner der Verlust des 3-Elektronen-Liganden Stickstoffmonoxid zu radikalischen, selten isolierbaren Folgeprodukten führt. Hiermit im Einklang blieben auch Versuche zur stöchiometrischen Abspaltung der NO-Gruppen aus **3** bzw. **4** erfolglos.

### Diskussion der Ergebnisse

Die übersichtliche Bildung der  $\mu$ -Methylen-Komplexe **3** und **4** bestätigt unsere Vermutung<sup>3,5)</sup>, daß die von Diazoalkanen als einfach zugänglichen Vorstufen ausgehende Carben-Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungssysteme ein allgemein anwendbares Konzept zur gezielten Synthese von Dimetallacyclopropanen darstellt. Diese Methode zeichnet sich nicht nur durch fast beliebige Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konstitution der brückengebundenen Carben-Liganden, sondern auch durch leichte Durchführbarkeit sowie problemlose und verlustfreie Aufarbeitung der Produkte aus.

Das Produktspektrum spiegelt nur teilweise die in der Reihe homologer Rhodium-Komplexe<sup>2,4)</sup> gefundenen sterischen Einflüsse wider. Bei Anwesenheit sterisch anspruchsvoller Methylen-Substituenten endet die Carben-Addition deshalb auf der Stufe der nitrosylverbrückten Spezies vom Typ **3**, weil mit der nachfolgenden Öffnung der beiden Nitrosyl-Brücken eine starke Kippung der Cyclopentadienyl-Liganden bezüglich der Dimetallacyclopropan-Ebene verbunden ist. Dabei ist eine Annäherung der planaren  $C_5H_5$ -Gruppen an die verbleibende  $\mu$ -Methylen-Funktion unvermeidlich. Diese Vorstellungen stützen sich auf die umfangreichen Informationen zur Strukturchemie der homologen Rhodium-Verbindungen<sup>2,4,18-22</sup> und dürften für  $\mu$ -Methylen-Komplexe mit vergleichbaren Metall-Metall-Abständen<sup>27)</sup> Gültigkeit besitzen. Die sterisch kontrollierte Möglichkeit der Isomerisierung **3**  $\rightarrow$  **4** wird von allen bisher erprobten Diazoalkanen mit wenig raumerfüllenden Substituenten wahrgenommen; die Komplexe **4a** bzw. **4b** seien als typische Beispiele zitiert. Die Grenze der sterischen Belastbarkeit ist in der Reihe der cyclisch-planaren Brückenliganden beim Cyclopentadienyliden-System erreicht. Letzteres bildet noch den Komplexotyp **4** aus, während insbesondere die sperrigen Halogen-Substituenten in den  $\alpha$ -Positionen des Tetrabrom-Derivats **3f** die Isomerisierung zu **4f** nicht mehr tolerieren. Dies gilt auch für die sterischen Einflüsse, die cyclisch-planare Methylen-Brücken auf die übrigen Liganden ausüben: Strukturchemisch ist die Fluorenyliden-Funktion als dibenzo-anelliertes Derivat des Cyclopentadienylidens einzuordnen. Aus dieser Sicht erklärt sich das ausschließliche Auftreten der dreifach verbrückten Verbindung **3e** zwanglos; eine weitere Annäherung der beiden  $C_5H_5$ -Gruppen im Zuge einer Isomerisierung **3e**  $\rightarrow$  **4e** ist offenbar nicht mehr möglich. Die große Raumerfüllung des von 10-Diazo-9(10*H*)-anthracenon (**2g**) abgeleiteten, nicht-planaren Carbens ist für einkernige Systeme aus den Strukturdaten eines korrespondierenden  $\eta^2$ -Anthronylketen-Komplexes ableitbar<sup>28)</sup> und verhindert gleichermaßen die Ausbildung des Strukturtyps **4**.

Die Diphenylmethylen-Brücke hatte in der Serie der Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium-Komplexe<sup>2,4)</sup> die Grenzen der sterischen Belastbarkeit in den nicht-verbrückten Isomeren aufgezeigt: Bereits am Beispiel der unter thermischen wie auch photochemischen Bedingungen sehr rasch und quantitativ ablaufenden Decarbonylierung der

Verbindung  $[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]^{2,4)}$  war dieser Sachverhalt zum Tragen gekommen. In der hier beschriebenen Reihe der Eisen-Komplexe finden wir für das Diphenylcarben nur mehr den dreifach verbrückten Strukturtyp **3**. Für das Ausbleiben der Isomerisierung **3d**  $\rightarrow$  **4d** kann jedoch mit Sicherheit nicht mehr eine sterische Hinderung zwischen den Wasserstoffatomen der Cyclopentadienyl-Ringe und den Phenyl-Substituenten verantwortlich gemacht werden, da für letztere eine nicht-koplanare Anordnung möglich und gewiß auch realisiert ist. Zudem hat sich die zitierte homologe Rhodium-Verbindung<sup>2,4)</sup> zumindest im kristallinen Zustand als stabil erwiesen, obwohl die Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppen einen ungleich größeren Platzbedarf für sich in Anspruch nehmen als ein unsubstituierter  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ligand. Somit scheint der Ersatz von Carbonyl- durch Nitrosyl-Gruppen neben einer zusätzlichen Beeinflussung durch die Art der Metallzentren die Bindungssituation in Dimetallacyclopropanen doch soweit zu verändern, daß die lediglich auf sterischen Argumenten beruhende Erklärung des Produktbildes den Experimentalbefunden nicht mehr in vollem Umfange genügt. Möglicherweise weicht die relative Orientierung der Peripherie-Liganden in den Eisen-Komplexen vom Typ **4** aus bindungstheoretischen Gründen soweit von den Strukturen der zitierten Rhodium-Systeme<sup>2,4,21,22)</sup> ab, daß ein strenger Vergleich zwischen beiden Verbindungsklassen nicht mehr durchführbar ist. Auch die unterschiedlichen Energiebarrieren für die Öffnung von CO- bzw. NO-Brücken können als Erklärung der beobachteten Diskrepanzen herangezogen werden und sind wiederum auf die speziellen Bindungssituationen dieser beiden Metall-Ligand-Systeme zurückzuführen.

Den unmittelbaren Beweis für die starke Metall-Abhängigkeit der Aktivierungsbarrieren der intramolekularen Isomerisierung von verbrückten Systemen (z. B. **3**) zu den entsprechenden Komplexen mit endständigen Liganden erbrachte ein Vergleich der Produktspektren, die aus den Umsetzungen der Zweikern-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\mu\text{-CO})_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}^{29)}$  bzw.  $\text{Rh}^{2,4)}$  mit Diazoalkanen resultieren: Nahmen die Rhodium-Verbindungen die Möglichkeit zur Öffnung der CO-Brücken stets dann wahr, wenn dies aus sterischen Gründen möglich war, so widersetzten sich die homologen Methylen-Cobalt-Derivate  $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2]$  ( $\text{CRR}' = \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ ,  $\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , 9-Fluorenyliden) allen Versuchen zur Isomerisierung<sup>29)</sup>.

Präparativ ist von Bedeutung, daß die Reaktivität der Fe=Fe-Bindung von **1** erst dann nicht mehr genutzt werden kann, wenn die sterischen Ansprüche der Diazoalkane so groß werden, daß die Primärkomplexierung<sup>30)</sup> ausbleibt. So zeigt 5-Diazo-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadien keinerlei Reaktion mit **1**; die beiden Edukte konnten selbst nach 12stdg. Kochen in Tetrahydrofuran unverändert zurückgewonnen werden. Erst Zusatz von Cu-Pulver führte zur katalytischen Abspaltung von Stickstoff aus dem Diazo-Substrat, wobei allerdings die Eisen-Verbindung **1** intakt blieb. Dasselbe Verhalten zeigt der Rhodium-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ .

Für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten durch Sach- und Personalmittel gilt unser Dank der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF Aktiengesellschaft*, der *Degussa Hanau* sowie der *Hoechst Aktiengesellschaft*. Ferner danken wir Herrn Dr. *Th. Burgemeister* für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Dr. *K. K. Mayer* sowie Herrn *E. Fischer* für die Aufnahme der FD-Massenspektren.

## Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von *Barbara Reiter*)

Bezüglich der allgemeinen Arbeitstechnik sei auf frühere Experimentalarbeiten<sup>31–33</sup>) sowie die Vorbemerkungen zu den Präparatevorschriften von Lit.<sup>7)</sup> verwiesen. Rigoroser Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit ist wegen der Empfindlichkeit des Edukts **1** unerlässlich. Die Darstellung von *reinem, kristallinem* (!) Bis[ $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-nitrosyl-eisen}$ ](*Fe = Fe*) (**1**) erfolgte im 5-g-Maßstab nach Lit.<sup>7)</sup>; die Verbindung darf keine Verunreinigungen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  enthalten. Wegen der begrenzten Haltbarkeit sollte **1** möglichst bald nach der Synthese verarbeitet werden.

Diazomethan (**2a**)<sup>34</sup>), Diazoethan (**2b**)<sup>35</sup>), Diazocyclopentadien (**2c**)<sup>36</sup>), Diphenyldiazomethan (**2d**)<sup>37,38</sup>), 9-Diazofluoren (**2e**)<sup>39</sup>), 1,2,3,4-Tetrabrom-5-diazo-1,3-cyclopentadien (**2f**)<sup>40</sup>) und 10-Diazo-9(10*H*)-anthracenon (**2g**)<sup>41</sup>) wurden unter Berücksichtigung der bei der Synthese von Diazoalkanen erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen dargestellt. **2d – g** wurden dabei in Substanz isoliert; **2a** und **2b** wurden als etherische Lösungen eingesetzt. **2c** wurde in Form benzolischer Lösungen gehandhabt, die vor der Verwendung zur Abtrennung des von der Synthese herrührenden Tosylazids zuerst über Kieselgel filtriert<sup>36c</sup>) und dann i. Hochvak. umkondensiert wurden (max. Badtemp. 35 °C (!)). 5-Diazo-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadien wurde nach *Regitz et al.*<sup>36a</sup>) synthetisiert. Wegen der Giftigkeit von Nitrosylkomplexen ist es angeraten, alle Arbeiten in gut ziehenden Abzügen durchzuführen.

1)  $\mu\text{-Methylen-bis}[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nitrosyleisen}](\text{Fe} - \text{Fe})$  (**4a**): Eine Suspension von 1.51 g (5.00 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird auf  $-80^\circ\text{C}$  abgekühlt, bei dieser Temp. mit 20 ml einer ca. 1 M Lösung von Diazomethan in Diethylether versetzt (Überschuß) und anschließend unter kräftigem Rühren innerhalb von ca. 60 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach Beendigung der um  $-30^\circ\text{C}$  zügig einsetzenden  $\text{N}_2$ -Entwicklung kühlt man erneut auf  $-80^\circ\text{C}$  ab, setzt nochmals 20 ml  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Lösung zu und läßt wiederum auf Raumtemp. aufwärmen. Im Verlaufe der Carben-Additionsreaktion nimmt die ursprünglich hellbraun gefärbte Suspension einen sattbraunen Farbton an; der Komplex **4a** geht bei seiner Bildung sofort in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird anschließend i. Wasserstrahlvak. bei max.  $30^\circ\text{C}$  zur Trockne eingeeengt. Nach der sich anschließenden Extraktion des braunen, pulvrigen Rückstands mit 40 ml n-Pentan und Filtration des Extrakts wird auf ca. 30 ml eingeeengt und die rostbraune Lösung bei  $-15$  bis  $-30^\circ\text{C}$  der Kristallisation überlassen. Hierbei scheiden sich zentimeterlange, braunschwarze, metallisch glänzende Nadeln und/oder Spieße von **4a** ab, die 3 h i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet werden. Aus den auf das halbe Volumen eingeeengten Mutterlaugen kristallisiert weiteres **4a** ( $-35$  bis  $-78^\circ\text{C}$ ). Gesamtausb. 1.23 – 1.42 g (78 – 90%). Braunschwarze, metallisch glänzende und vollkommen luftstabile Nadeln (aus n-Pentan), die in der abgeschmolzenen Kapillare bei  $98^\circ\text{C}$  schlagartig schmelzen (Zersetzung). Hervorragend löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Lösungen in Chloroform sind nur kurzzeitig haltbar.

2)  $\mu\text{-Ethyliden-bis}[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nitrosyleisen}](\text{Fe} - \text{Fe})$  (**4b**): Eine Suspension von 302 mg (1.0 mmol) **1** in 60 ml Tetrahydrofuran wird auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temp. unter Rühren tropfenweise mit insgesamt 10 ml einer ca. 1 M etherischen Lösung von Diazoethan (**2b**) versetzt (sofort einsetzende heftige Gasentwicklung und Farbänderung von Olivgrün nach Braunrot). Die ungelöste Ausgangsverbindung **1** wird beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. allmählich aufgebraucht und geht dabei in Lösung. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 30 min) zieht man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab und trocknet kurzzeitig im Ölpumpenvak. (20 min), um überschüssiges Diazoethan zu entfernen. Der feste Rückstand wird möglichst rasch mit ca. 60 ml n-Pentan extrahiert, der Extrakt auf 30 ml eingeeengt und der Kristallisation ( $-35^\circ\text{C}$ ) überlassen. Hierbei fällt **4b** in analysenreiner Form an. Ausb. 312 mg (95%). Rot-



braune, metallisch glänzende, luftstabile Kristalle (aus n-Pentan), die sich in der abgeschmolzenen Kapillare bei 82 °C unter Gasentwicklung schlagartig zersetzen. Mit rotbrauner Farbe sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Die Lösungen sind selbst in N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Raumtemp. nur kurzzeitig (ca. 20 min) haltbar. Die Kristallisation (s. o.) soll daher so rasch wie möglich erfolgen. Besonders ausgeprägt ist die Zersetzlichkeit von **4b** in allen chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Tab. 4. Analytische Daten der  $\mu$ -Methylen-Eisen-Komplexe **3d–g** sowie **4a–c**

Verb.	Summenformel Molmasse <sup>a)</sup>	Analyse					
			C	H	Fe	N	
<b>3d</b>	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ber. 468.1 Gef. 468	Ber.	59.02	4.31		5.98	
		Gef.	59.00	4.30		6.01	
<b>3e</b>	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ber. 466.1 Gef. 466	Ber.	59.27	3.89	23.96	6.01	
		Gef.	59.29	3.92	23.99	6.02	
<b>3f</b>	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ber. 681.6 Gef. 678	Ber.	26.43	1.47	16.39	4.11	Br 46.90
		Gef.	26.34	1.40	16.23	4.49	Br 46.67
<b>3g</b>	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ber. 494.1 Gef. 494	Ber.	58.34	3.67	22.61	5.67	
		Gef.	58.15	3.49	22.86	5.44	
<b>4a</b>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ber. 315.9 Gef. 316	Ber.	41.82	3.83	35.36	8.87	O 10.12
		Gef.	41.90	3.84	35.23	8.86	O 10.16
<b>4b</b>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ber. 329.9 Gef. 330	Ber.	43.65	4.27	33.86	8.49	
		Gef.	43.89	4.27	33.67	8.55	
<b>4c</b>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ber. 366.0 Gef. 366	Ber.	49.23	3.86	30.52	7.65	O 8.74
		Gef.	48.99	3.83	30.69	7.71	O 8.71

<sup>a)</sup> Massenspektrometrisch (Felddesorption); Gerät Varian MAT 311-A. Die Spektren wurden an frisch bereiteten, N<sub>2</sub>-gesättigten Aceton- oder Toluol-Lösungen aufgenommen; Bezugsisotope <sup>56</sup>Fe, <sup>79</sup>Br. Meßdaten: Fadenheizung 15–20 mA; SEV 1.8–2.0 kV, T<sub>Q</sub> 130–150 °C, P<sub>Q</sub> < 10<sup>-6</sup> Torr, Emitter-Strom 0.1 mA, Emitter-Spannung 4.2 kV. – Die Verbindungen **4a** und **4b** sind auch durch EI-Massenspektren charakterisiert (Varian MAT CH 5).

3)  $\mu$ -(Cyclopentadienyliden)-bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nitrosyleisen](Fe–Fe) (**4c**): Eine Suspension von 302 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird auf –70 °C abgekühlt und bei dieser Temp. mit ca. 5 mmol Diazocyclopentadien (**2c**; tosylazidfreie, ca. 0.5 M Lösung in Benzol) versetzt. Unter sofort einsetzender N<sub>2</sub>-Entwicklung tritt ein Farbumschlag von Olivgrün nach Braunrot ein; der gebildete Komplex **3c** geht dabei sofort in Lösung. Man läßt unter Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmen, engt nach 20 min i. Vak. ein und extrahiert den mikrokristallinen Rückstand mit 40 ml n-Pentan. Der Extrakt wird auf etwa 25 ml eingengt und bei –35 °C der Kristallisation überlassen. **4c** ist nach Trocknung i. Hochvak. (Raumtemp.) analysenrein. Ausb. 339 mg (93%). Schwarze, metallisch glänzende Nadeln oder Spieße, die sich in der abgeschmolzenen Kapillare ab 148 °C zersetzen. Mit rotbrauner Farbe sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

4)  $\mu$ -Diphenylmethylen-bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -nitrosyl-eisen](Fe–Fe) (**3d**): Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie für **3f** beschrieben (Arbeitsvorschrift 6), ausgehend von 302 mg

(1.0 mmol) **1** und 194 mg (1.0 mmol) reinem **2d** (25 ml THF;  $-80$  bis  $+25^{\circ}\text{C}$ ). Farbumschlag erfolgt im Temperaturbereich um  $0^{\circ}\text{C}$ ; bei Raumtemp. geht innerhalb von ca. 70 min das anfänglich suspendierte **1** infolge Reaktion mit **2d** nahezu vollständig in Lösung; letztere ist am Ende der Reaktion braungrün gefärbt. Umkristallisation des Rohprodukts aus Ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-35^{\circ}\text{C}$ ) ergibt 445 mg (95%) analysenreines **3d**. Schwarze, metallisch glänzende, an Luft längere Zeit unzerstetzt haltbare Kristalle. Sehr gut löslich in Methylenchlorid, Benzol und Tetrahydrofuran mit olivgrüner Farbe. Die Lösungen sind luftempfindlich.

5)  $\mu$ -(9-Fluorenyliden)-bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -nitrosyl-eisen](Fe-Fe) (**3e**): Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie für **3f** beschrieben (Arbeitsvorschrift 6), ausgehend von 302 mg (1.0 mmol) **1** und 192 mg (1.0 mmol) **2e** (50 ml THF). Beim Aufwärmen der Suspension erfolgt ab ca.  $0^{\circ}\text{C}$  zügige Gasentwicklung; unter Bildung einer tiefbraunen Lösung geht **1** dabei vollständig in Lösung. Nach 30 min Rühren bei  $+25^{\circ}\text{C}$  ist die Reaktion beendet. **3e** wird aus Ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:3) bei  $-35/ -78^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. 438 mg (94%). Schwarze, metallisch glänzende, zentimeterlange, luftstabile Nadeln, die sich ab  $163^{\circ}\text{C}$  unter Gasentwicklung zersetzen. Mit grünbrauner Farbe sehr gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Benzol, Ether; mäßig löslich in n-Pentan, Diethylether und Aceton.

6)  $\mu$ -(1,2,3,4-Tetrabrom-1,3-cyclopentadien-5-yliden)-bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -nitrosyl-eisen](Fe-Fe) (**3f**): Eine Suspension von 302 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird auf  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temp. unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 408 mg (1.0 mmol) 1,2,3,4-Tetrabrom-5-diazo-1,3-cyclopentadien (**2f**) versetzt. Unter sofort einsetzender Gasentwicklung ( $\text{N}_2$ ) erfolgt Farbänderung von Olivgrün nach Braunrot. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und zieht nach Beendigung der Gasentwicklung das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab. Der feste Rückstand wird mit einigen ml n-Pentan gewaschen und dann mit ca. 40 ml Benzol extrahiert. Der Extrakt wird eingeeengt und der Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (5:3) bei  $-35/ -78^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Die Kristalle werden abschließend i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 644 mg (94%). Schwarze, rautenförmige, metallisch glänzende, luftstabile Kristalle (aus Methylenchlorid/Diethylether), die sich in der abgeschmolzenen Kapillare bei  $135^{\circ}\text{C}$  unter Gasentwicklung schlagartig zersetzen. Mit rotbrauner Farbe sehr gut löslich in Benzol, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran; mäßig löslich in n-Pentan, Diethylether, Aceton. Die Lösungen sind in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre längere Zeit stabil.

7)  $\mu$ -(10-Oxo-9(10H)-anthracenyliden)-bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -nitrosyl-eisen](Fe-Fe) (**3g**): Eine Suspension von 302 mg (1.0 mmol) **1** in 60 ml Tetrahydrofuran wird auf  $-70^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temp. unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 220 mg (1.0 mmol) 10-Diazo-9(10H)-anthracenon (**2g**) in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Beim langsamen Aufwärmen auf Raumtemp. erfolgt  $\text{N}_2$ -Entwicklung; gleichzeitig tritt Farbänderung von Olivgrün nach Braunrot ein, wobei die ungelöste Ausgangsverbindung nach und nach verschwindet. Wenn die Reaktion beendet ist (IR-Spektrum), zieht man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab, wäscht den festen Rückstand mit wenig n-Pentan und extrahiert anschließend mit Benzol. Das beim Einengen des Extrakts anfallende Rohprodukt wird aus Methylenchlorid/Diethylether (5:2) bei  $-35^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Nach Trocknung i. Hochvak. ist **3g** analysenrein. Ausb. 401 mg (81%). Schwarze, metallisch glänzende, luftstabile Kristalle (aus Methylenchlorid/Diethylether), die sich in der abgeschmolzenen Kapillare bei  $98^{\circ}\text{C}$  zersetzen. Mit rotbrauner Farbe gut löslich in Benzol, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran, wenig löslich in n-Pentan, Diethylether und Aceton. In  $\text{N}_2$ -Atmosphäre sind die Lösungen längere Zeit haltbar.

- 1) Vorangehende Arbeiten dieser Reihe: <sup>1a)</sup> XXI. Mittel.: *D. A. Clemente, B. Rees, G. Bandoli, M. Cingi Biagini, B. Reiter* und *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **93**, 920 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 887 (1981). – <sup>1b)</sup> XXII. Mittel.: *D. C. Calabro, D. L. Lichtenberger* und *W. A. Herrmann*, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 2) *W. A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth* und *M. L. Ziegler*, *Angew. Chem.* **93**, 212 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Edit. Engl. **20**, 193 (1981).
- 3) *Ch. Bauer* und *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **209**, C 13 (1981).
- 4) Übersicht: *W. A. Herrmann*, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1981), im Druck; *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- 5) *W. A. Herrmann* und *Ch. Bauer*, *J. Organomet. Chem.* **204**, C 21 (1981).
- 6) *H. Brunner*, *J. Organomet. Chem.* **14**, 173 (1968).
- 7) *W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann* und *K. Öfele*, Metallorganische Komplexverbindungen, in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer, Hrsg.)*, 3. Aufl., 3. Bd., S. 1799 ff., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 8) Auf die Problematik der Bindungsordnungen bei Metall–Metall-Bindungen sei erneut hingewiesen (vgl. Lit.<sup>2)</sup>, Fußnote 6, sowie Lit.<sup>9,10)</sup>). Wir stellen ausdrücklich fest, daß sich die Zuordnung einer „Doppelbindung“ bei **1** ebenso wie bei isoelektronischen Komplexen dieses Strukturtyps lediglich auf die Anwendung der Edelgas-Regel stützt, aber *nicht zwingend* aus den röntgenstrukturanalytisch ermittelten Metall–Metall-Abständen folgt<sup>9,10)</sup>. Die in der Literatur häufig anzutreffenden Analogieschlüsse zwischen der Reaktivität von sog. M=M- und M≡M-Systemen mit der Chemie der Alkene bzw. Alkine halten wir daher für umso riskanter.
- 9) *I. Bernal, J. D. Korp, M. G. Reisner* und *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **139**, 321 (1977).
- 10) *I. Bernal, M. Creswick* und *W. A. Herrmann*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1345 (1979).
- 11) *J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day* und *D. A. Iske*, *J. Organomet. Chem.* **64**, C 16 (1974).
- 12) *M. L. Ziegler* et al., unveröffentlichte Ergebnisse 1981.
- 13) *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **90**, 855 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 800 (1978).
- 14) *W. A. Herrmann, B. Reiter* und *H. Biersack*, *J. Organomet. Chem.* **97**, 245 (1975).
- 15) *M. Creswick, I. Bernal* und *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **172**, C 39 (1979).
- 16) *M. Creswick, I. Bernal, B. Reiter* und *W. A. Herrmann*, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 17) *D. A. Clemente, B. Rees, G. Bandoli, M. Cingi Biagini, W. A. Herrmann* und *B. Reiter*, *Inorg. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- 18) *W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard* und *I. Bernal*, *Angew. Chem.* **89**, 342 (1977); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **16**, 334 (1977).
- 19) *W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard* und *I. Bernal*, *J. Organomet. Chem.* **140**, 73 (1977).
- 20) *F. Takusagawa, A. Fumagalli, T. F. Koetzle* und *W. A. Herrmann*, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 21) *W. A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M. L. Ziegler, E. Guggolz* und *R. Alt*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 22) *M. L. Ziegler* und *E. Guggolz*, unveröffentlichte Ergebnisse 1981. Die Strukturdaten sind auf Wunsch von den Autoren (*W. A. H.* und *M. L. Z.*) erhältlich.
- 23) *W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, Ch. Bauer* und *E. Guggolz*, *Angew. Chem.* **93**, 838 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 815 (1981), sowie die dort zitierte Literatur.
- 24) *P. Hofmann*, *Angew. Chem.* **91**, 591 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 554 (1979).
- 25) *A. R. Pinhas, T. A. Albright, P. Hofmann* und *R. Hoffmann*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 29 (1980).
- 26) *D. C. Calabro, D. L. Lichtenberger* und *W. A. Herrmann*, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 27) Für die Diskussion der Isomerisierung **3** → **4** ist von Bedeutung, daß die Fe–Fe-Abstände in  $\mu$ -Methylen-Eisen-Komplexen durchschnittlich um nur 5–8 pm kürzer sind als in vergleichbaren Rhodium-Verbindungen (Tab. 1 in Lit.<sup>4)</sup>).
- 28) *W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler* und *K. Weidenhammer*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3133 (1979).
- 29) *W. A. Herrmann, J. M. Huggins, B. Reiter* und *Ch. Bauer*, *J. Organomet. Chem.* **214**, C 19 (1981).
- 30) Wegen der extrem rasch verlaufenden N<sub>2</sub>-Eliminierung bei der Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Rh}(\mu\text{-CO})_2]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\mu\text{-NO})_2]$  mit Diazoalkanen konnten stickstoffhaltige Primäraddukte bisher nicht nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, daß die Addition der intakten Diazo-Substrate entweder über eine 1,3-Dipol-Addition an die M–M-Gerüste ([3 + 2]-Addition) oder – weniger wahrscheinlich – über die endständigen N-Atome erfolgt; vgl. Lit.<sup>4)</sup>,

- sowie <sup>30a)</sup> *N. M. Boag, M. Green, R. M. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone und P. Woodward*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1171. – <sup>30b)</sup> *L. Messerle und M. D. Curtis*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7789 (1980). – <sup>30c)</sup> *W. A. Herrmann und M. Smischek*, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- <sup>31)</sup> *W. A. Herrmann, I. Steffl, M. L. Ziegler und K. Weidenhammer*, *Chem. Ber.* **112**, 1731 (1979); *W. A. Herrmann und H. Biersack*, ebenda **110**, 896 (1977).
- <sup>32)</sup> *W. A. Herrmann, H. Biersack, K. K. Mayer und B. Reiter*, *Chem. Ber.* **113**, 2655 (1980).
- <sup>33)</sup> *W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz und B. Balbach*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 63 (1981).
- <sup>34)</sup> *T. J. DeBoer und H. J. Backer*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **73**, 229 (1954); vgl. *T. J. DeBoer und H. J. Backer*, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, 250 (1963).
- <sup>35)</sup> *E. A. Werner*, *J. Chem. Soc.* **115**, 1093 (1919).
- <sup>36)</sup> <sup>36a)</sup> *M. Regitz und A. Liedhegener*, *Tetrahedron* **23**, 2701 (1967). – <sup>36b)</sup> *W. v. E. Doering und C. H. DePuy*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5955 (1953). – <sup>36c)</sup> *W. A. Herrmann und M. Huber*, *Chem. Ber.* **111**, 3124 (1978).
- <sup>37)</sup> *H. Staudinger und O. Kupfer*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 2199 (1911).
- <sup>38)</sup> *H. Staudinger, Eu. Anthes und F. Pfenninger*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 1928 (1916).
- <sup>39)</sup> *A. Schönberg, W. J. Awad und N. Latif*, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1368.
- <sup>40)</sup> *W. A. Herrmann und M. Huber*, *J. Organomet. Chem.* **140**, 55 (1977); vgl. *D. J. Cram und R. D. Partos*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1273 (1963).
- <sup>41)</sup> *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **97**, 2742 (1964).

[132/81]