

Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, XLII¹⁾**Formylmethylen-Brücken in Eisen-, Cobalt- und Rhodium-Komplexen***Willibald Kalcher^a, Wolfgang A. Herrmann^{*a}, Claudia Pahl^b und Manfred L. Ziegler^b*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^a,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, und
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 14. März 1983

Formyldiazomethan (α -Diazoacetaldehyd; **1**) reagiert mit den zweikernigen, Metall-Metall-Doppelbindungen aufweisenden Eisen-, Cobalt- und Rhodium-Komplexen **2a–c** ohne Nebenreaktionen unter N_2 -Eliminierung zu den formylsubstituierten Dimetallacyclopropanen **3a–c**, deren Geometrie für das Rhodium-Derivat **3c** durch Kristallstrukturanalyse ermittelt wurde.

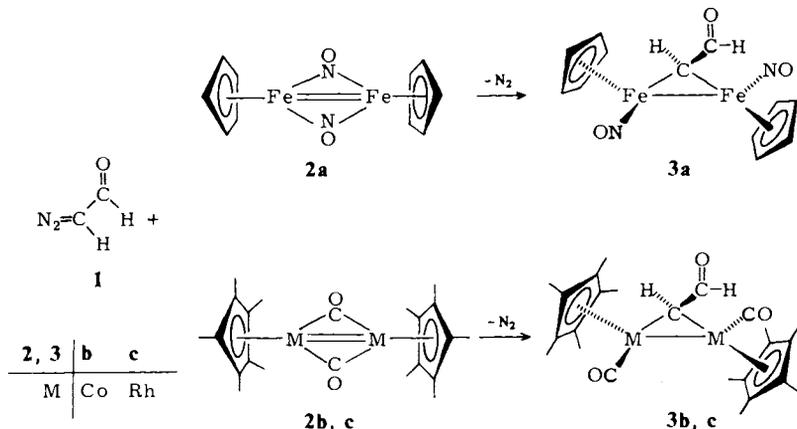
Transition Metal Methylene Complexes, XLII¹⁾**Formylmethylene Bridges in Iron, Cobalt, and Rhodium Complexes**

The formyl-substituted dimetallacyclopropanes **3a–c** are cleanly formed upon reaction of formyldiazomethane (α -diazoacetaldehyde; **1**) with the metal-metal double bonded dinuclear iron, cobalt, and rhodium complexes **2a–c**. The molecular structure of these compounds was elucidated in case of the rhodium derivative **3c** by X-ray diffraction.

Angesichts der Bedeutung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen in wichtigen großtechnisch praktizierten Katalyseprozessen hat man Aufbaureaktionen dieser Art in der metallorganischen Chemie schon immer besonderes Augenmerk zugeachtet^{2,3)}. Trotz der Vielzahl bekannter CC-Kupplungsreaktionen harren gerade die einfachsten Varietäten noch heute ihrer Realisierung in stöchiometrischen Modellreaktionen. Hier wäre beispielsweise die Kenntnis der Methylen/Kohlenmonoxid-Verknüpfung für die Aufklärung der mechanistischen Details der Fischer-Tropsch-Synthese von besonderer Bedeutung. Obwohl der Mechanismus der letztgenannten Reaktion noch immer umstritten ist, scheinen am Zwischenstufencharakter oberflächensorbierter Methylen-Gruppen keine Zweifel mehr verblieben zu sein⁴⁾. Bisher nicht in Betracht gezogen wurde die CO-Insertion in die CH-Bindungen von Methylen-Gruppen, deren Ergebnis die Formylmethylen-Spezies wäre. Um der Charakterisierung solcher Bauelemente den Weg zu ebnen, haben wir jetzt nach dem von uns entwickelten Verfahren der Carben-Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungen μ -Formylmethylen-Komplexe synthetisiert, spektroskopisch charakterisiert und deren Geometrie röntgenstrukturanalytisch ermittelt.

Präparative Ergebnisse

Die zweikernigen Eisen-, Cobalt- und Rhodium-Komplexe **2a**–**c** zeichnen sich aufgrund ihrer Metall-Metall-Doppelbindungen durch eine außerordentlich hohe Reaktivität gegenüber Diazoalkanen^{5–16} und anderen ungesättigten Molekülen aus^{5,11,17–21}. Es überraschte daher nicht, daß sie auch mit α -Diazoacetaldehyd (**1**) unter schonenden Bedingungen reagieren und dabei die stickstofffreien μ -Formylmethylen-Derivate **3a**–**c** ergeben. Wären schärfere Reaktionsbedingungen zur Bewerkstelligung dieser Umsetzungen notwendig, so würde man wegen der geringen Stabilität des Diazoalkans **1** an die Anwendungsgrenze des hier erneut praktizierten Syntheseverfahrens stoßen.



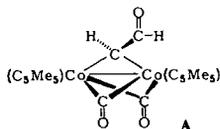
Die Konstitution der formylsubstituierten Dimetallacyclopropane **3a**–**c** ist insbesondere durch die IR- und ^1H -NMR-Spektren (Tab. 1) und für die Rhodium-Verbindung **3c** auch durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert. Die Infrarot-Spektren weisen gleichzeitig für die Derivate **3a** und **c** die terminale Koordination der Nitrosyl- bzw. Carbonyl-Liganden nach, während die Cobalt-Verbindung **3b** im Einklang mit den früher aufgestellten Konstitutionsregeln^{5b,9,16,22} im festen Zustand ausschließlich, in Lösung vorwiegend über Carbonyl-Brücken verfügt; somit dominiert die dreifach verbrückte Strukturvariante **A** (Tab. 1). Bezüglich ihrer π -Akzeptor/ σ -Donator-Qualität ist die Formylmethylen-Brücke nach Ausweis der hierauf sehr empfindlich ansprechenden (M–)CO- und (M–)NO-Valenzschwingungsfrequenzen wie ein schwach elektronenziehender, dem C(H)CF₃-System nahekommender Ligand einzuordnen^{7,9,13}. Die Valenzschwingungsbande der Formyl-Funktion findet sich lösungsmittelabhängig im Bereich 1590–1640 cm⁻¹ (Tab. 1) und ist damit im Vergleich zu herkömmlichen organischen Formyl-Verbindungen durch die Nähe der Metallzentren praktisch nicht beeinflusst. Die uniformen ^1H -NMR-Spektren weisen neben jeweils einem Signal für die Cyclopentadienyl- bzw. Pentamethylcyclopentadienyl-Ringliganden zwei Multiplett-Signalsätze auf (Tab. 1). Das im Bereich $\delta = 8–9$ auftretende Dublett ist dem Formyl-Proton zuzuordnen, welches zu $^3J_{\text{H,H}} = 9–10$ Hz mit dem Methylen-Proton gekoppelt ist. Letzteres weist eine ähnliche chemische Verschiebung wie strukturanaloge Komplexe auf^{7,9,13} und erfährt bei **3c** noch eine kleine Kopplung mit den beiden chemisch äquivalenten Rhodium-Kernen ($I = \frac{1}{2}$; 100%).

Frühere Beobachtungen an anderen Derivaten dieses Konstitutionstyps bestätigend, zeigt die Rhodium-Verbindung **3c** eine beachtliche thermische Stabilität und läßt sich auch unter drastischen Bedingungen (siedendes Toluol; 12 h) nicht zu Carbonyl-Substitution oder sonstigen Folgereaktionen bewegen. Die Photolyse führt in Tetrahydrofuran bereits bei Raumtemperatur zur CO-Eliminierung, welche offenbar rasch unüber-sichtliche Sekundärprozesse induziert. Das Cobalt-Derivat **3b** ist bedeutend substitu-tionslabiler: In siedendem Tetrahydrofuran gelingt die rasche CO-Eliminierung unter Aufbau einer Cobalt-Cobalt-Doppelbindung. Ungeeignet für Folgereaktionen ist die Eisen-Verbindung **3a**; wie ihr Grundkörper $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})]_2$ ⁷⁾ zersetzt sie sich beim Erwärmen oder Belichten. Als einzige der drei neuen Methylen-Komplexe ist sie bei Raumtemperatur selbst unter Ausschluß von Luftsauerstoff nicht monatelang haltbar.

Tab. 1. Spektroskopische Charakterisierung der μ -Formylmethylen-Komplexe **3a-c**

Verb.	IR-Daten (νCO bzw. νNO ; cm^{-1}) ^{d)}	¹ H-NMR-Daten (δ -Werte bzgl. int. TMS; CDCl_3 , 28 °C; 270 MHz)
3a	1785 m-st, 1745 sst; 1610 st [CH_2Cl_2] 1778 m-st, 1738 sst; 1628 st [THF] 1767 sst (br), 1729 sst; 1605 sst [KBr]	C_5H_5 5.15 [s, 10H]; CHO 7.90 [d, $^3J(\text{H,H}) = 10$ Hz; 1H]; CH 3.75 [d, $^3J(\text{H,H}) = 10$ Hz; 1H]
3b ^{a)}	1936 m (br), 1845 m, 1801 sst; 1605 st [<i>n</i> -Hexan] 1933 m (br), 1842 m, 1797 sst; 1589 st [THF] 1844 st, 1794 sst; 1598 st-sst [KBr]	CH_3 1.65 [s, 30H], CHO 8.29 [d, $^3J(\text{H,H}) = 10$ Hz; 1H], CH 2.78 [d, $^3J(\text{H,H}) = 10$ Hz; 1H] ^{c)}
3c ^{b)}	1975 m (Sch), 1954 sst; 1634 m-st [<i>n</i> -Hexan] 1970 m (Sch), 1948 sst; 1621 st [THF] 1968 st, 1935 sst; 1615 st-sst [KBr]	CH_3 1.94 [s, 30H], CHO 8.57 [d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz; 1H], CH 5.84 [dt, $^3J(\text{H,H}) = 9$, $^2J(\text{Rh,H})$ < 1.0 Hz; 1H]

a) Die Verbindung tritt in Lösung in Form zweier Konstitutionsisomere auf (s. Text), wobei die CO-verbrückte Form dominiert. Im festen Zustand liegt nur das Isomer mit CO-Brücken vor (IR-Nachweis). – b) ¹³C{¹H}-NMR (CDCl_3 , 28 °C): CH_3 $\delta = 10.56$, C_5Me_5 101.03, CH 119.65, CO nicht beobachtet. – c) Spektrum des Carbonyl-verbrückten Isomers **A**. – d) νCH -Schwingungen des CHO-Substituenten [KBr; cm^{-1}]: **3a**: 2735 s, 2825 s; **3b**: 2793 s, 2705 s; **3c**: 2720 ss, 2800 ss.



Molekülstruktur des Formylmethylen-Komplexes **3c**

Um sicherzustellen, daß der Formylmethylen-Brückenligand strukturchemisch nicht doch eine Außenseiterrolle spielt, haben wir für die besonders gut kristallisierende Rhodium-Verbindung **3c** exemplarisch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. In Tab. 2 sind die Atom-

koordinaten, in Tab. 3 die wichtigsten Strukturparameter, in Tab. 4 einige Geraden, beste Ebenen sowie Schnittwinkel und in Tab. 5 die kristallographischen Daten dieser Verbindung aufgelistet*).

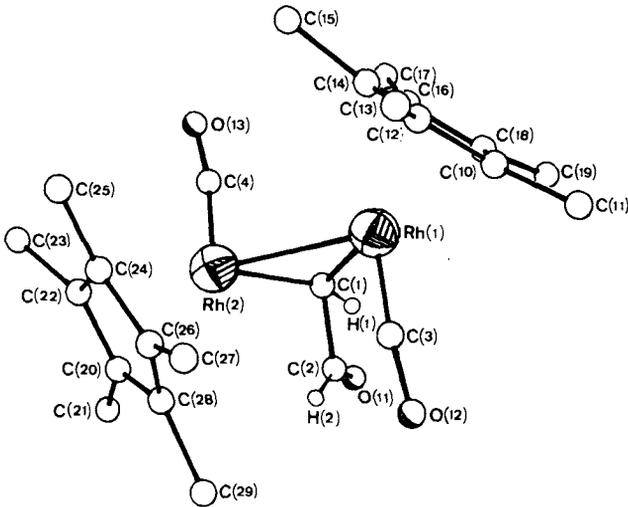


Abb. 1. Molekülstruktur von 3c

Tab. 2. Atomkoordinaten (in Bruchteilen der Zellkonstanten) des μ -Formylmethylen-Komplexes 3c^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Rh(1)	4291 (1)	350 (1)	1795 (1)	C(17)	250 (1)	107 (1)	189 (1)
Rh(2)	5219 (1)	826 (1)	3281 (1)	C(18)	300 (1)	29 (1)	91 (1)
C(1)	440 (2)	-7 (2)	207 (2)	C(19)	242 (1)	-45 (1)	78 (1)
C(2)	472 (1)	-85 (1)	318 (14)	C(20)	634 (1)	58 (2)	436 (1)
C(3)	505 (1)	-28 (1)	173 (12)	C(21)	635 (2)	10 (2)	511 (2)
C(4)	442 (2)	136 (1)	340 (2)	C(22)	620 (1)	141 (2)	426 (2)
C(10)	353 (1)	38 (1)	51 (1)	C(23)	606 (2)	204 (2)	484 (2)
C(11)	362 (1)	-14 (1)	-15 (1)	C(24)	629 (2)	165 (2)	354 (2)
C(12)	391 (1)	118 (1)	73 (1)	C(25)	628 (2)	251 (1)	321 (2)
C(13)	450 (1)	160 (1)	41 (1)	C(26)	654 (1)	96 (1)	322 (1)
C(14)	361 (1)	151 (2)	128 (2)	C(27)	678 (2)	95 (2)	252 (2)
C(15)	373 (1)	236 (1)	161 (14)	C(28)	653 (1)	32 (1)	373 (2)
C(16)	303 (1)	95 (1)	143 (12)	C(29)	687 (1)	-51 (1)	364 (1)
O(11)	431 (1)	-130 (1)	347 (1)	O(12)	555 (1)	-78 (1)	162 (1)
O(13)	395 (1)	179 (1)	354 (1)				

^{a)} Rh $\times 10^4$; C, H, O $\times 10^3$. – In diese Tabelle wurden nur die Atomkoordinaten des Moleküls 1 aufgenommen; vgl. Tab. 3, Fußnote a).

* Weitere Angaben zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50404, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die zentrale Dreiring-Geometrie weist das vorliegende Molekül in die bekannte Reihe der Dimetallacyclopropane ein (Abb. 1)⁵⁾. Der zu 267.5(2) pm gefundene Metall-Metall-Abstand liegt im engen für diese Verbindungsklasse typischen Wertebereich (261 – 272 pm)^{5a,22,23)} und indiziert den Einfachbindungscharakter dieses Strukturbestandteils. Da die Anordnung der terminalen Liganden keinen triftigen Grund für das Vorliegen einer unsymmetrischen Methylen-Brücke gibt, stimmen die Abstände des Brückenkopf-Kohlenstoffatoms C(1) zu den beiden Metallatomen überein (Tab. 3).

Tab. 3. Wichtigste Strukturparameter des μ -Formylmethylen-Komplexes **3c**^{a)}

A) Bindungslängen [pm]			
Rh(1)–Rh(2)	267.5(2)	Rh(1)–C(10)	219.5(18)
Rh(1)–C(1)	199(3)	–C(12)	224.7(22)
Rh(2)–C(1)	200(2)	–C(14)	227.6(24)
Rh(1)–C(3)	172(2)	–C(16)	227.2(20)
Rh(2)–C(4)	177(3)	–C(18)	222.2(16)
C(1)–C(2)	144(3)		
C(2)–O(11)	128(4)	Rh(2)–C(20)	222.4(19)
C(3)–O(12)	125(3)	–C(22)	218.0(22)
C(4)–O(13)	118(3)	–C(24)	220.4(26)
C(1)–H(1)	96.0 ^{b)}	–C(26)	234.5(24)
C(2)–H(2)	96.0 ^{b)}	–C(28)	227.9(23)
B) Bindungswinkel [grad]			
Rh(1), C(1), Rh(2)	84.3(10)	H(1), C(1), C(2)	106(2)
Rh(1), Rh(2), C(1)	47.6(8)	H(2), C(2), O(11)	121(1)
Rh(2), Rh(1), C(1)	48.1(7)	C(1), Rh(1), C(3)	93.5(11)
Rh(1), C(3), O(12)	173.8(15)	C(3), Rh(1), Rh(2)	93.0(6)
Rh(2), C(4), O(13)	170.8(21)	C(4), Rh(2), Rh(1)	93.0(8)
C(1), C(2), O(11)	119.0(24)	Rh(2), C(1), C(2)	113.2(15)
Rh(1), C(1), C(2)	124.4(21)		
Rh(2), C(1), C(2)	113.2(15)		
C(10), C(12), C(14)	107.1(22)	C(20), C(22), C(24)	108.5(25)
C(12), C(14), C(16)	109.9(21)	C(22), C(24), C(26)	107.7(24)
C(14), C(16), C(18)	103.9(21)	C(24), C(26), C(28)	105.3(24)
C(16), C(18), C(10)	112.4(18)	C(26), C(28), C(20)	111.5(22)
C(18), C(10), C(12)	106.5(19)	C(28), C(20), C(22)	106.8(24)

a) Es befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. Da die Bindungslängen und -winkel der beiden Spezies innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, wurden hier nur die Daten eines Moleküls aufgelistet. – b) Die Positionen der H-Atome wurden mit Hilfe des Programms H-FIX festgelegt.

Die somit streng symmetrische Formylmethylen-Brücke erfüllt auch das Orthogonalitätskriterium der μ -Alkylden-Komplexe⁵⁾ ($\varphi = 99.6^\circ$; Ebenenpaar A/B, Tab. 4), und der den Schnittwinkel zwischen der Carben-Ebene (Ebene B) und dem Metall-Metall-Vektor (Gerade a) definierende Winkel Θ weicht von der Orthogonalität um nur knapp 10° ab (Gerade a/Ebene B; Tab. 4). Die Winkel α ($84.3(1)^\circ$)^{5c,10)} und β ($106(2)^\circ$)^{5c,10)}

fügen sich ebenfalls in die Werteskala typischer μ -Methylen-Komplexe^{5a,5c}. Während die C(1) – C(2)-Bindung mit der Dimetallacyclopropan-Ebene einen Winkel von 41.3° einschließt (Ebene A; Tab. 4), stehen die beiden terminalen Carbonyl-Liganden annähernd senkrecht auf dieser Ebene und schließen auch mit dem Metall-Metall-Vektor von 90° wenig abweichende Winkel ein (Geradentripel a/e/f; Tab. 4). Auch für die beiden zentrisch gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden treffen die an anderer Stelle gemachten Anmerkungen zu^{11,13}: Bezüglich der Dimetallacyclopropan-Ebene transoide Positionen einnehmend, befinden sie sich auf der von der Formylmethyl-Bücke abgewandten Seite des Moleküls (Abb. 1); miteinander schließen sie einen spitzen Winkel von 42.9° ein, und ihre Orientierung in bezug auf die Rh(1),C(1),Rh(2)-Ebene stimmt erstaunlich genau mit jener in anderen Molekülen dieser Serie überein (Interplanarwinkel 49.0° bzw. 57.4°; Tab. 4)^{5a,11,13}.

Tab. 4. Geraden, beste Ebenen und Schnittwinkel des μ -Formylmethylen-Komplexes **3c**^{a)}

<u>Gerade a:</u>	Rh(1)	Rh(2)	<u>Ebene A:</u>	Rh(1)	Rh(2)	C(1)
<u>Gerade b:</u>	C(1)	C(2)	<u>Ebene B:</u>	C(1)	H(1)	C(2)
<u>Gerade c:</u>	C(1)	H(1)	<u>Ebene C:</u>	C(10)	C(12)	C(14) C(16) C(18)
<u>Gerade d:</u>	C(2)	O(11)	<u>Ebene D:</u>	C(20)	C(22)	C(24) C(26) C(28)
<u>Gerade e:</u>	Rh(1)	O(12)				
<u>Gerade f:</u>	Rh(2)	O(13)				

	<u>Schnittwinkel [grad]</u>									
	b	c	d	e	f	A	B	C	D	
a	82.9	96.9	89.6	95.3	83.9	90	9.6	46.3	42.6	
b		92.0	61.0	43.3	130.9	41.3	90	39.1	76.6	
c			31.1	131.3	43.2	131.6	90	106.9	138.2	
d				102.4	71.8	101.6	87.4	80.1	120.3	
e					174.1	5.4	104.9	54.2	61.7	
f						171.0	74.4	122.6	120.1	
A							99.6	49.0	57.4	
B								55.0	50.6	
C									42.9	

a) Vgl. Tab. 3, Fußnote a).

Da mit der Rhodium-Verbindung **3c** der erste röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Formylmethyl-Komplex gefaßt wurde, interessierte ferner die Architektur der brückenständigen Formyl-Gruppe. Man findet sie einschließlich des metallgebundenen Kohlenstoffatoms C(1) praktisch senkrecht zur Metall-Metall-Bindung orientiert; die beiden Wasserstoffatome H(1) und H(2) stehen sich in *trans*-Positionen gegenüber. Der C(1) – C(2)-Abstand (144(3) pm) stimmt mit dem Erwartungswert für C(sp³) – C(sp²)-Distanzen überein (143.9 pm)²⁴. Auch die formylische CO-Gruppierung ist strukturchemisch unauffällig: Der zu 128(4) pm gefundene Abstand diagnostiziert eine Doppelbindung, für die man einen Standardwert von 122 pm erwartet²⁴.

Die vorliegende Arbeit dokumentiert die lückenlose Einreihung des Formylmethylen-Brückenliganden in die Serie anderer Alkyliden-Brücken und läßt aufgrund der gefundenen Strukturparameter eine typische Formyl-Chemie der Brückenliganden erwarten. Daneben sollten sich Komplexe dieser Art durch stufenweise Dehydrierung des μ -Formylmethylen-Liganden in Ketenyliden-Systeme überführen lassen – eine Reaktionsmöglichkeit, die derzeit geprüft wird. Im Vergleich zu dem von Casey et al.²⁵⁾ an einem Einzelbeispiel aufgezeigten vierstufigen Syntheseweg für μ -Formylmethylen-Komplexe dürfte aufgrund der hier mitgeteilten Ergebnisse das von uns entwickelte Verfahren auch für die Bereitung von formylsubstituierten und funktionell verwandten Derivate nicht ohne weiteres zu überbieten sein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Degussa Hanau* und der *Merck-Stiftung* für die anhaltende Unterstützung unserer Arbeiten über Methylen-Komplexe.

Experimenteller Teil

Die Synthese der metallorganischen Edukte **2a** – **c** erfolgte nach bekannten Verfahren^{9,11,26)}. Insbesondere wegen der großen Luftempfindlichkeit dieser Verbindungen müssen alle Arbeiten unter rigorosem Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt werden (getrocknete N₂-Atmosphäre, absolutierte Lösungsmittel, Schlenkrohr-Technik). α -Diazoacetaldehyd (**1**) wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift durch Umsetzung des gemischten Ameisensäure-essigsäure-anhydrids mit Diazomethan hergestellt²⁷⁾, in Substanz isoliert und unmittelbar nach der Bereitung zur Synthese der Dimetallacyclopropane **3a** – **c** verwendet. Da Formyldiazomethan einen potentiellen Explosivstoff darstellt, wurde es stets nur in Mengen < 1 g bereitet. Bezüglich der Arbeitstechnik gelten die in vorangehenden Publikationen dieser Serie gemachten Angaben. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 283-B (Raumtemp.). – NMR-Spektren: Nicolet WB-300 (Meßtemp. 28 °C).

1. μ -(Formylmethylen)-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyleisen](Fe – Fe) (**3a**): Man kühlt eine Suspension von 302 mg (1.0 mmol) **2a** in 30 ml Tetrahydrofuran auf – 60 °C und versetzt mit überschüssigem α -Diazoacetaldehyd (**1**; ca. 0.1 ml), der in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst ist. Beim langsamen Aufwärmen setzt ab ca. – 20 °C ein Farbumschlag von grün nach rotbraun ein, wobei das ungelöste Edukt **2a** langsam verschwindet. Man rührt noch ca. 30 min bei Raumtemp. und zieht dann das Solvens im Wasserstrahlvak. ab. Der feste rotbraune Rückstand wird mit 25 ml Benzol extrahiert. Nach Einengen des Extraktes wird der verbleibende Rückstand aus Methylenchlorid/ Diethylether (1 : 2) bei – 35 °C umkristallisiert. Die schwarzen, metallisch glänzenden Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 295 mg (86%). Die Kristalle, die sich bei 149 °C schlagartig zersetzen, sind in *n*-Hexan kaum, in Benzol gut und in allen polaren organischen Solventien sehr gut löslich. Die Verbindung ist sowohl im festen Zustand als auch in Lösung luftempfindlich, jedoch unter N₂ bei – 85 °C zumindest einige Wochen haltbar.

C₁₂H₁₂Fe₂N₂O₃ (343.9) Ber. C 41.91 H 3.52 N 8.15

Gef. C 41.84 H 3.60 N 7.89

Molmasse 344 (FD-Massenspektren; Toluol-Lösung)

2. μ -(Formylmethylen)-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co – Co) (**3b**): Zur auf – 60 °C gekühlten tiefgrünen Lösung von 444 mg (1.0 mmol) **2b** in Tetrahydrofuran gibt man ca. 0.1 ml **1** in 5 ml THF und läßt dann langsam aufwärmen. Ab ca. – 40 °C ist ein zügiger

Farbumschlag nach braun zu beobachten. Hat die Lösung eine Temperatur von 0°C erreicht, zieht man das Lösungsmittel und unverbrauchtes **1** im Ölpumpenvak. ab. Der braune Rückstand wird aus Diethylether/*n*-Hexan (1:10) umkristallisiert. Nach Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen im Hochvak. erhält man 345 mg (71%) analysenreines **3b** in Form schwarzbrauner Kristalle, die sich ab 130°C langsam unter Bildung der grünen Verbindung **2b** zersetzen und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich sind; die Lösungen sind luftempfindlich.

$C_{24}H_{32}Co_2O_3$ (486.4) Ber. C 59.27 H 6.63

Gef. C 59.59 H 6.61

Molmasse 486 (FD-Massenspektren; Toluol-Lösung)

3. μ -(Formylmethylen)-bis(carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium)(Rh-Rh) (**3c**): Eine auf -70°C gekühlte Lösung von 226 mg (0.50 mmol) **2c** in 35 ml Tetrahydrofuran wird mit einer Lösung von überschüssigem **1** (ca. 0.05 ml) in 5 ml Tetrahydrofuran vereinigt. In Minutenfrist schlägt die Lösungsfarbe von tiefblau nach rot um. Man läßt noch 5 min rühren, wärmt dann auf Raumtemp. auf und zieht schließlich die flüchtigen Anteile im Ölpumpenvak. ab. Der feinkristalline rote Rückstand wird aus *n*-Hexan/Diethylether (75:25) bei -35°C umkristallisiert. Die roten, luftstabilen Kristalle werden im Hochvak. getrocknet und sind dann analysenrein. Ausb. 265 mg (92%), Schmp. 170–172°C (Zers.), in gesättigten Kohlenwasserstoffen mäßig, in Benzol gut und in stärker polaren organischen Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Chloroform, Diethylether, Tetrahydrofuran) sehr gut löslich; die Lösungen sind luftempfindlich.

$C_{24}H_{32}O_3Rh_2$ (574.3) Ber. C 50.19 H 5.62

Gef. C 50.18 H 5.71 Molmasse 574 (EI-Massenspektrum)

Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall im Massenspektrometer beobachtet man zwei vom Molekül-Ion ausgehende synchrone Eliminierungsschritte: a) Abspaltung von zwei CO-Gruppen; b) Abspaltung des Brückenliganden C_2H_2O , vermutlich als Keten ($H_2C=C=O$).

4. Röntgenstrukturanalyse des μ -Formylmethylen-Komplexes **3c**: Ein Kristall von **3c** wurde in der üblichen Weise auf einem Goniometerkopf befestigt; er war kleiner (0.2 × 0.3 × 0.2 mm) als die optimale Kristalldicke (0.145 cm; $Mo-K_{\alpha}$ = 71.069 pm). Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 25 diffraktometrisch zentrierten Reflexen (Syntex R3, monochromatisierte $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung), die der Reflexintensitäten durch Θ -2 Θ -Abtastung (3-Wert-Messung; $3^{\circ} \leq 2\Theta \leq 55^{\circ}$). Nur die Reflexe mit der Intensi-

Tab. 5. Kristallographische Daten des μ -Formylmethylen-Komplexes **3c**

Summenformel: $C_{24}H_{32}O_3Rh_2$	Molmasse: 574 amu
Farbe: rot	Kristallgröße: 0.2 × 0.3 × 0.2 mm
Dichte: $\rho(\text{röntg.}) = 1.59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$F(000)$ 2320
Kristallsystem: monoklin	Raumgruppe: $C_{2h}^5-P2_1/c$; $Z = 8$
(aus <i>n</i> -Pentan/Diethylether)	
Gitterdaten: $a = 1733.9(4) \text{ pm}$	
$b = 1658.4(5) \text{ pm}$	$\beta = 111.51(2)^{\circ}$
$c = 1792.3(5) \text{ pm}$	
Zellvolumen: $4795 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Reflexzahl (AED Syntex): 3901 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe	
Meßbereich: $3^{\circ} \leq 2\Theta \leq 55^{\circ}$; lin. Absorptionskoeff.: $\mu = 13.75 \text{ cm}^{-1}$	
Strahlung: $Mo-K_{\alpha}$ ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$)	
System. Auslöschungen: $0k0$ ($k = 2n+1$), $h0l$ ($l = 2n+1$) $t_{\text{opt.}} = 0.145 \text{ cm}$	
R -Werte: $R(\text{isotrop}) = 0.088$; $R(\text{anisotrop}) = 0.078^a$; $R_w = 0.062^b$	

^{a)} Es wurden nur die Schweratome (Rh) anisotrop verfeinert. – ^{b)} Siehe Text.

tatsbedingung $I > 2.5 \sigma(I)$ wurden für die Rechnung herangezogen und mit Gewichtungsfaktoren $W = 1/\sigma^2(F)$ versehen. Es wurden LP-Korrekturen und eine Absorptionskorrektur durchgeführt (empirische Korrekturen; Ψ -scans von vier Reflexen).

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/c$ mit $Z = 8$. Es liegen also zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor. Die Lageparameter der vier Rhodium-Atome wurden einer 3d-Patterson-Synthese entnommen, die der restlichen Nichtwasserstoffatome 3d-Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Synthesen. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Programm H-FIX²⁸) festgelegt. Sie wurden in einem Zyklus individuell mit isotropen U -Werten ($U = B/8\pi^2$) verfeinert, wobei letztere das 1.2fache der U -Werte der korrespondierenden Kohlenstoffatome waren. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL²⁸). Die Atomfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography²⁹) entnommen. Die isotrope Verfeinerung in 6 Zyklen ergab $R = 0.088$, die anisotrope (nur der vier Rh-Atome) mit Gewichtung der Strukturamplituden $R_w = 0.062$ [$R_w = \sum |F_o - F_c| / \sqrt{wghl} / \sum F_o / \sqrt{wghl}$; $wght = 1/\sigma^2(F)$]. Der „Goodness of fit“-Wert ($\{\sum_w(|F_o| - |F_c|)^2 / (n-p)\}^{1/2}$) beträgt 1.993 ($n = 3527$, $p = 319$).

Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2, Abstände und Winkel in Tab. 3 enthalten. Daten zu einigen besten Ebenen sind in Tab. 4 aufgelistet, kristallographische Daten in Tab. 5. Die Atombezeichnungen beziehen sich auf Abb. 1. Weitere Details zur Röntgenstrukturanalyse vgl. Lit.³⁰).

- 1) XLI. Mitteil.: *W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmidt, H. Pfisterer* und *M. L. Ziegler*, *Angew. Chem.* **95**, 331 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 314 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 363.
- 2) Zusammenfassende Darstellung: *J. P. Collman* und *L. S. Hege*, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley/California 1980.
- 3) Aktuelle Beispiele: ^{3a)} *W. A. Herrmann, J. Weichmann, B. Balbach* und *M. L. Ziegler*, *J. Organomet. Chem.* **231**, C 69 (1982). – ^{3b)} *D. H. Berry, J. E. Bercaw, A. J. Jircitano* und *B. Mertes*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4712 (1982), und zit. Lit. – ^{3c)} *E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich* und *D. Neugebauer*, *Angew. Chem.* **94**, 451 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 444 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1036. – ^{3d)} *C. P. Casey* und *P. J. Fagan*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4950 (1982).
- 4) Übersichtsartikel: *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **94**, 118 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 117 (1982).
- 5) Zusammenfassende Darstellungen: ^{5a)} *W. A. Herrmann*, *Adv. Organomet. Chem.* **20**, 159 (1982). – ^{5b)} *W. A. Herrmann*, *Pure Appl. Chem.* **54**, 65 (1982). – ^{5c)} *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **250**, 319 (1983).
- 6) *W. A. Herrmann* und *Ch. Bauer*, *J. Organomet. Chem.* **204**, C 21 (1981).
- 7) *W. A. Herrmann* und *Ch. Bauer*, *Chem. Ber.* **115**, 14 (1982).
- 8) *Ch. Bauer* und *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **209**, C 13 (1981).
- 9) *W. A. Herrmann, J. M. Huggins, B. Reiter* und *Ch. Bauer*, *J. Organomet. Chem.* **214**, C 19 (1981).
- 10) *Ch. Bauer, E. Guggolz, W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum* und *M. L. Ziegler*, *Angew. Chem.* **94**, 209 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 212 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 434.
- 11) *W. A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M. L. Ziegler, E. Guggolz* und *R. Alt*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 85 (1982).
- 12) *W. A. Herrmann* und *J. M. Huggins*, *Chem. Ber.* **115**, 396 (1982).
- 13) *W. A. Herrmann, Ch. Bauer, G. W. Kriechbaum, H. Kunkely, M. L. Ziegler, D. Speth* und *E. Guggolz*, *Chem. Ber.* **115**, 878 (1982).
- 14) *W. A. Herrmann, J. M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer* und *M. L. Ziegler*, *J. Organomet. Chem.* **226**, C 59 (1982).
- 15) *W. A. Herrmann, Ch. Bauer* und *K. K. Mayer*, *J. Organomet. Chem.* **236**, C 18 (1982).
- 16) *W. A. Herrmann, Ch. Bauer, J. M. Huggins, M. L. Ziegler* und *H. Pfisterer*, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 17) *W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler* und *P. Wülknitz*, *Chem. Ber.* **114**, 716 (1981).
- 18) *R. S. Dickson, G. S. Evans* und *G. D. Fallon*, *J. Organomet. Chem.* **236**, C 49 (1982).

- ¹⁹⁾ C. J. Schaverien, M. Green, A. G. Orpen und I. D. Williams, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 912.
- ²⁰⁾ W. A. Herrmann, Ch. Bauer und J. Weichmann, J. Organomet. Chem. **243**, C21 (1983).
- ²¹⁾ Übersichtsartikel: ^{21a)} F. G. A. Stone, Inorg. Chim. Acta **50**, 33 (1981). – ^{21b)} T. V. Ashworth, M. J. Chetcuti, L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, R. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone und P. Woodward, in Reactivity of Metal – Metal Bonds (M. H. Chisholm, Hrsg.), S. 299, American Chemical Society, Washington, D. C. 1981.
- ²²⁾ Vgl. die Ausführungen in Ref. ¹⁰⁾, Angew. Chem. Suppl. **1982**, 434.
- ²³⁾ Im strukturanalogen Allyliden-Derivat $[\mu\text{-C(H)CH=CH}_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh(CO)}]_2$ beträgt der Metall – Metall-Abstand 272.2(1) pm; die Alkyliden-Brücke ist hier unsymmetrisch angeordnet ($d\text{Rh - C}$ 201(3) und 212(3) pm): W. A. Herrmann, B. Koumbouris, C. Pahl und M. L. Ziegler, unveröffentlichte Ergebnisse 1982.
- ²⁴⁾ A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4. Aufl., S. 730, Clarendon Press, Oxford 1975.
- ²⁵⁾ C. P. Casey und P. J. Fagan, J. Am. Chem. Soc. **104**, 7360 (1982).
- ²⁶⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, Metallorganische Komplexverbindungen, in Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Bauer, Hrsg.), 3. Aufl., 3. Bd., S. 1799 ff., Enke Verlag 1981.
- ²⁷⁾ J. Hooz und G. F. Morrison, Org. Prep. Proc. Int. **3**, 227 (1971); K.-P. Zeller, Chem. Ber. **112**, 678 (1979); S. Aygen, Dissertation, Univ. Frankfurt 1982.
- ²⁸⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Version 1980, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.
- ²⁹⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, S. 99, Kynoch Press, Birmingham/England 1974.
- ³⁰⁾ C. Pahl, Diplomarbeit, S. 20 – 30, Univ. Heidelberg 1982.

[92/83]