

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE

**XX*. KONSEKUTIVE CARBEN-ADDITION AN EINE
METALL—METALL-DOPPELBINDUNG**

CHRISTINE BAUER und WOLFGANG A. HERRMANN*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400
Regensburg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Dezember 1980)

Summary

Addition of diphenylcarbene to the Rh—Rh bond of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ (I) results in clean formation of $\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ (II) which, upon subsequent CO elimination and consecutive carbene (CH_2) addition, gives the triply bridged derivative $(\mu\text{-CH}_2)[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2](\mu\text{-CO})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}\}_2$ (IV) in 91% overall yield. Compound IV is the first known organometallic molecule containing structurally different methylene bridges.

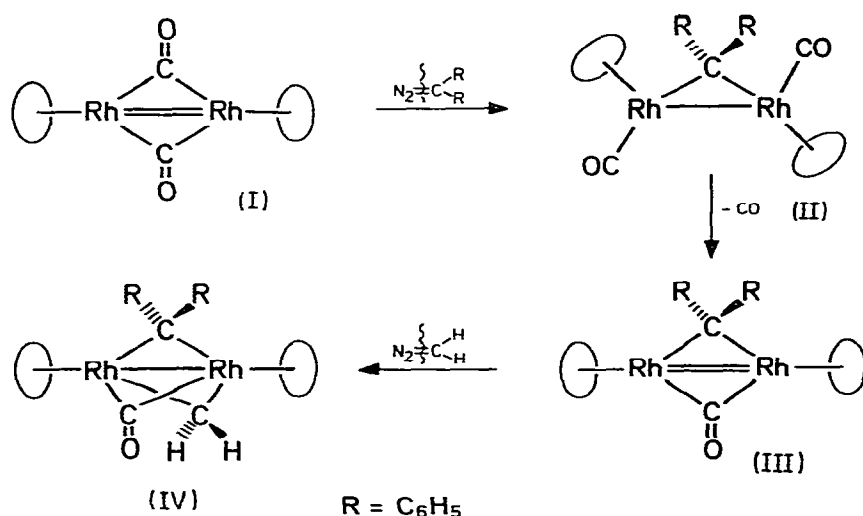
Obwohl die intensiv bearbeitete Chemie der Übergangsmetall—Methylen-Komplexe leistungsfähige Synthesemethoden kennt [2], ist die Darstellung von Verbindungen mit mehreren Methylen-Brückenliganden unterschiedlicher Konstitution bisher nicht gelungen. Anhand eines typischen Beispiels beschreiben wir hier ein einfaches Verfahren, das den stufenweisen Einbau von μ -Methylen-Liganden in Organometall-Komplexe und damit auch den Aufbau gemischter Methylen-Systeme erlaubt.

Es ist bekannt, dass die Umsetzung der jetzt leicht zugänglichen [3] zweiker-nigen Rhodium-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ (I) mit Diazoalkanen zur Carben-Addition an die hochreaktive Metall—Metall-Doppelbindung führt [3—5] und bei Verwendung von Diphenyldiazomethan den μ -Methylen-Komplex II ergibt [3, 4]. Bei Sublimation [4] oder übersichtlicher und einfacher durch Kochen in Tetrahydrofuran [3] erleidet der aus dem entsprechenden dreifach verbrückten Primärprodukt [3] durch CO-Isomerisierung abgeleitete Komplex II Decarbonylierung zu dem in Substanz isolierbaren, zweifach verbrückten Derivat III. Da im Zuge der CO-Eliminierung II→III die für die Reaktivität des Startmaterials I verantwortliche Metall—Metall-Doppelbindung wieder-

*XIX. Mitteilung s. Ref. 1.

hergestellt wird, bot sich die konsekutive Carben-Addition zur Synthese von Methylen-Komplexen des Typs $(\mu\text{-CR}_2)(\mu\text{-CR}'_2)(\mu\text{-CO})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}]_2$ an.

Lässt man überschüssiges Diazomethan auf eine Lösung von III in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur einwirken, so bildet sich unter mässiger Gasentwicklung der zweifach methylen-verbrückte, in kristalliner Form luftstabile, thermisch bis ca. 144°C belastbare Komplex IV in praktisch quantitativer Ausbeute (Schema 1).



SCHEMA 1

Zusammensetzung sowie Konstitution der neuen Komplexverbindung folgen schlüssig aus der vollständigen Elementaranalyse, den EI- und FD-Massenspektren bzw. den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten: Während sich die durch CH_2 -Addition an die $\text{Rh}=\text{Rh}$ -Bindung der Vorstufe III in das Molekül eingeführte Methylen-Gruppe anhand typischer Protonen-Signale im Bereich δ 5.0 ausweist (ABX_2 -System, $^2J(\text{H,H})$ 4.22 Hz; $^2J(\text{Rh,H})$ 0.92 Hz), gilt die im IR-Spektrum bei 1829 cm^{-1} (KBr) auftretende intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorption als schlüssiger Beleg für die Brückenkoordination der Carbonyl-Funktion (vgl. Experimenteller Teil). Die Struktur dieser Verbindung entspricht somit prinzipiell der röntgenstrukturanalytisch ermittelten Geometrie des isolierbaren Primärprodukts $(\mu\text{-C}_5\text{Br}_4)(\mu\text{-CO})_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}]_2$ aus der Umsetzung von I mit Tetrabrom-diazocyclopentadien [3, 6], die zueinander parallele, zum Metall-Metall-Vektor senkrecht orientierte, fünfgliedrige Ringliganden aufweist. Wie ihre Dimetallacyclopropan-Vorstufe II besitzt die dreifach verbrückte Verbindung IV chirale Metallzentren (*R,S*- bzw. *S,R*-Konfiguration; "meso-Form").

Das hier vorgestellte Verfahren der konsekutiven Carben-Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungen verspricht wegen der ständig zunehmenden Zahl geeigneter Ausgasverbindungen allgemeine Anwendbarkeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt werden (absoluierte Lösungsmittel; Schlenkrohr-Technik).

1. μ -Diphenylmethylen-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (II): Eine Lösung von 266 mg (0.5 mmol) I in 60 ml Tetrahydrofuran wird in einer Aceton/Trockeneis-Kältemischung auf -78°C abgekühlt und bei dieser Temperatur tropfenweise mit einer Lösung von 97 mg (0.5 mmol) Diphenyldiazomethan in 10 ml THF versetzt. Bei dieser Temperatur ist keine sichtbare Farbänderung oder Gasentwicklung festzustellen. Erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur tritt langsam Farbänderung von tiefblau nach dunkelrot ein. Man lässt noch 1 h rühren, zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und extrahiert zur Reinigung den festen, roten Rückstand mit n-Pentan. Bei -35°C kristallisiert das Produkt in analysenreiner Form aus. Ausb. 284 mg (81%).

Dunkelrote, luftstabile Kristalle aus n-Pentan, die sich in der abgeschlossenen Kapillare ab 145°C unter Grünfärbung zersetzen. Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Die dunkelroten Lösungen sind nur kurze Zeit stabil und verändern sich allmählich unter Grünfärbung (teilweise Decarbonylierung II \rightarrow III). IR: (KBr) 1938 cm^{-1} sst; (n-Pentan) 1948 cm^{-1} sst; (THF) 1941 cm^{-1} sst. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 90 MHz): δ (C_5Me_5) 1.62 (Pseudosingulett; 30 H), δ (C_6H_5) 7.16–6.16 (Multipllett; 10 H). Elementaranalyse: Gef.: C, 60.49, H, 5.90, Rh, 29.70; Molmasse 698 (MS, Felddesorption; aus Aceton). $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Rh}_2$ (698.5) ber.: C, 60.18, H, 5.77, Rh, 29.46%.

2. μ -Carbonyl- μ -diphenylmethylen-bis[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh=Rh) (III): Man löst 349 mg (0.5 mmol) II in 70 ml Tetrahydrofuran und lässt das Reaktionsgemisch 12 h unter Rückfluss kochen. Dabei tritt nach etwa 1 h Farbänderung von dunkelrot nach grasgrün ein; gleichzeitig ist Gasentwicklung (CO) zu beobachten. Nach Beendigung der Reaktion, wenn die Ausgangsverbindung II laut IR-Spektrum vollständig verbraucht ist, lässt man auf Raumtemperatur abkühlen, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und kristallisiert den festen Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (5/2) um. Bei -35°C kristallisiert das Produkt in analysenreiner Form aus. Ausb. 317 mg (95%).

Grünschwärze, rautenförmige, luftstabile Kristalle (aus Methylenchlorid/Ether), die in der abgeschmolzenen Kapillare bis 250°C vollkommen stabil sind. In Benzol, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran mit grasgrüner Farbe sehr gut löslich, mässig löslich in n-Pentan, Diethylether, Aceton. Die Lösungen sind über längere Zeit vollkommen stabil. IR: (KBr) 1767 cm^{-1} sst; (CH_2Cl_2) 1752 cm^{-1} sst; (THF) 1764 cm^{-1} sst. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 90 MHz): δ (C_5Me_5) 1.26 (Singulett; 30 H), δ (C_6H_5) 7.11–7.02 (Multipllett; 10 H). Elementaranalyse: Gef. C, 60.85, H, 6.02, Molmasse 658 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform), 670 (MS, Felddesorption; aus Aceton). $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{ORh}_2$ (670.5) ber.: C, 60.91, H, 6.01%.

3. μ -Carbonyl- μ -diphenylmethylen- μ -methylen-bis[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (IV): Eine Lösung von 335 mg (0.5 mmol) III in 70 ml Tetrahydrofuran wird im Aceton/Trockeneis-Kältebad auf -78°C abgekühlt und bei dieser Temperatur tropfenweise mit insgesamt 10 ml einer ethe-

rischen, ca. 1 M Diazomethan-Lösung versetzt. Man lässt anschliessend langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei Farbänderung von grasgrün nach gelbgrün eintritt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet (IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion). Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum bei 25°C und Umkristallisieren des festen Rückstandes aus Methylchlorid/Ether (5/2; -35°C) ergibt ein analysenreines Produkt. Ausb. 327 mg (96%).

Gelbgrüne, rautenförmige, metallglänzende, vollkommen luftstabile Kristalle (aus Methylchlorid/Ether), die sich in der abgeschmolzenen Kapillare bei 144°C zu zersetzen beginnen. Mit gelbgrüner Farbe vorzüglich löslich in Benzol, Methylchlorid, Tetrahydrofuran; mässig löslich in n-Pentan, Diethylether und Aceton. Die Lösungen sind über mehrere Tage vollkommen stabil. IR: (KBr) 1829 cm⁻¹ sst; (CH₂Cl₂) 1827 cm⁻¹ sst; (THF) 1833 cm⁻¹ sst. ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ (C₅Me₅) 1.55 (Dublett; ³J(Rh,H) 0.35 Hz; 30 H); δ (C₆H₅) 7.22–6.48 (Multipletts, 10 H); δ (CH₂) (ABX₂-System; A,B = H, X = Rh) 5.13 (Pseudosingulett), 5.08 (Pseudosingulett), 4.95 (Triplet, ²J(Rh,H) 0.92 Hz), 4.91 (Triplet, ²J(Rh,H) 0.92 Hz); ²J(H,H) 4.22 Hz. Elementaranalyse: Gef.: C, 61.22, H, 6.21, O, 2.30, Rh, 30.15, Molmasse 684 (MS, Felddesorption; aus Aceton). C₃₅H₄₂ORh₂ (684.5) ber.: C, 61.42, H, 6.18, O, 2.34, Rh, 30.06%. Im EI-Massenspektrum (Varian MAT CH 5, T_Q 140, T_E 120°C) wird das Molekül-Ion nicht beobachtet; die Basislinie entspricht dem einkernigen Zerfallsprodukt (η^5 -C₅Me₅)Rh(CH₂)[C(C₆H₅)₂] (*m/e* 418).

Literatur

- 1 M. Creswick, I. Bernal, B. Reiter und W.A. Herrmann, Inorg. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht. Die vorliegende Arbeit wurde erstmals vorgetragen beim Symposium on Binuclear Metal Compounds (W.A.H.), New Orleans/Louisiana (USA), 11.-12. Dezember 1980. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG für grosszügige finanzielle Unterstützung.
- 2 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, Angew. Chem., 90 (1978) 855; Angew. Chem. internat. Edit. Engl., 17 (1978) 800; (b) W.A. Herrmann, Advan. Organometal. Chem., im Druck.
- 3 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth und M.L. Ziegler, Angew. Chem., 93 (1981) im Druck; Angew. Chem. internat. Edit. Engl., 20 (1981) im Druck.
- 4 A.D. Clauss, P.A. Dimas und J.R. Shapley, J. Organometal. Chem., 201 (1980) C31.
- 5 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.
- 6 Röntgenstrukturanalysen von I, III und IV befinden sich in Arbeit (M.L. Ziegler et al., Heidelberg).