

ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE

VIII *. MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN μ -METHYLEN-KOMPLEXEN VON KOBALT, RHODIUM, MANGAN UND EISEN

KLAUS K. MAYER * und WOLFGANG A. HERRMANN

*Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg, Universitätsstr. 31, D-8400
Regensburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 11. Mai 1979)

Summary

The electron impact induced decomposition pathways of several μ -methylene complexes of Co, Rh, Mn, and Fe were elucidated by high resolution measurements, analysis of metastable transitions, and ^2H -labelling. The fragmentation patterns are discussed with regard to the nature of the different central atoms and methylene ligands, and compared with those of terminal carbene complexes.

Zusammenfassung

Die elektronenstossinduzierten Fragmentierungen von μ -Methylen-Komplexen von Co, Rh, Mn und Fe wurden mit Hilfe hochauflösender Messungen, Analyse metastabiler Übergänge und ^2H -Markierung untersucht. Die Abhängigkeit der Zerfallsmuster von der Art des Zentralatoms und der Methylen-Liganden wird diskutiert und mit dem Verhalten terminaler Carbenkomplexe verglichen.

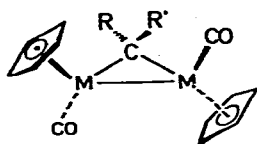
Einleitung

Einkernige Komplexverbindungen mit einfachen, vorwiegend nucleophilen Carbenen als Liganden sind eingehend untersucht worden [2a–2c]. Erhebliches Interesse fand auch ihr Verhalten unter verschiedenartigen massenspektrometrischen Bedingungen [3a–3p]. Von zweikernigen Carben- bzw. μ -Methylen-Komplexen wurden bisher nur wenige Massenspektren diskutiert [4a–4d].

Vor kurzem konnte eine Reihe neuartiger zweikerniger Komplexverbindungen

* VII. Mitteilung s. Lit. [1].

von Kobalt, Rhodium, Mangan und Eisen mit Carbenen als überbrückenden Liganden zugänglich gemacht und spektroskopisch wie auch strukturell gesichert werden [5]. Wir haben diese Verbindungen auch massenspektrometrisch charakterisiert und ihre elektronenstossinduzierten Fragmentierungen, auch zum Vergleich mit entsprechenden einkernigen Carbenkomplexen, mit Hilfe hochauflösender Messungen, Analyse metastabiler Übergänge und ^2H -Markierung erstmals näher untersucht.

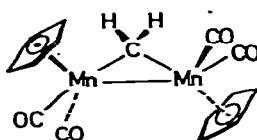


(I) M = Co

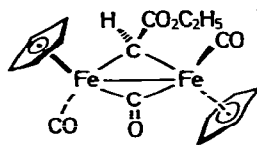
(II) M = Rh

1	a	b	c	d	e	f	g
R	H	H	H	CO_2CH_3	CO_2CD_3	CO_2CH_3	$\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$
R'	CO_2CH_3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	CO_2CH_3	CO_2CD_3	$\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$

2	a	b	c	d	e	f	g
R	H	H	H	H	CO_2CH_3	CO_2CD_3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
R'	H	CH_3	CO_2CH_3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CO_2CH_3	CO_2CD_3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$



(III)



(IV)

Ergebnisse und Diskussion

Die wesentlichen Signale ($>2\%$ rel. Int.) in den Massenspektren der Komplexe Ia–Ig, IIa–IIg, III und IV sind in den Tabellen 1–4 aufgeführt.

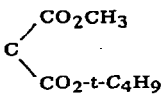
Die Molekülionen aller hier beschriebenen Verbindungen verlieren schrittweise (DADI) die an die zentralen Metallatome gebundenen Carbonylgruppen und ähneln darin den analogen Komplexen mit terminalen Carben-Liganden [3]. Die Festigung der Metall-CO-Bindung nach Abspaltung der ersten CO-Einheit eröffnet den entsprechenden Co- bzw. Rh-haltigen (I und II) Fragmentationen zwei konkurrierende Folgeschritte: zum einen den erwarteten Verlust der zweiten CO-Gruppe, andererseits bei Anwesenheit von Ethyl- oder t-Butylresten im Carben-Baustein (s. Ia, Ib, Ic, If, Ig und IId, IIg) die Abspaltung von C_2H_4 bzw. C_4H_8 (HR), ein Verhalten, wie es für π -gebundene Liganden mit Esterfunktionen mehrfach gefunden wurde [6].

Von Interesse ist weiterhin, dass alle Verbindungen I und II als untergeordnete Nebenreaktion bereits ausgehend vom Moleküliion den Verlust eines Alkoxyradikals RO^\cdot mit nachgeschalteter schrittweiser Abgabe von drei CO-Gruppen aufweisen. Der weitere Abbau ist ebenso wie der primärer Fragmentationen höherer rel. Int. stark abhängig von der Art des μ -Methylen-Liganden und soll daher im folgenden an den einzelnen Beispielen gesondert besprochen werden.

In den Massenspektren aller untersuchten Verbindungen treten im unteren Massenbereich erwartungsgemäss [6] Bruchstücke der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ sowie deren bekannte Zerfallsprodukte auf, wobei für die Rh-Komplexe II, im Vergleich mit den analogen Co-, Mn- und Fe-Verbindungen, der Anteil noch beide Metallatome enthaltender Ionen erheblich

TABELLE 1

 AUSZUG AUS DEN MASSENSPEKTREN (70 eV) DER μ -METHYLEN-KOMPLEXE $(C_5H_5)_2Co_2(CO)_2L$ (I)

Verbindung	L	m/e (% rel. Intensität)			
Ia	CHCO ₂ CH ₃	376(4)	348(21)	320(54)	292(8)
		277(10)	266(5)	262(18)	260(7)
		249(1)	248(3)	203(5)	202(8)
		189(100)	184(29)	124(35)	
Ib	CHCO ₂ C ₂ H ₅	390(3)	362(54)	345(2)	334(74)
		317(1)	306(4)	290(10)	277(7)
		262(100)	260(9)	248(3)	203(8)
		202(18)	189(88)	184(62)	124(57)
Ic	CHCO ₂ -t-C ₄ H ₉	418(2)	390(24)	362(6)	334(4)
		306(59)	278(64)	264(5)	260(7)
		202(16)	200(44)	189(82)	184(2)
		183(7)	143(10)	137(26)	135(15)
		124(100)			
Id	C(CO ₂ CH ₃) ₂	434(2)	406(11)	378(35)	350(9)
		320(13)	310(6)	307(2)	292(6)
		262(1)	260(2)	248(4)	247(5)
		211(10)	207(8)	189(100)	184(15)
		125(17)	124(40)		
Ie	C(CO ₂ CD ₃) ₂	440(2)	412(26)	384(50)	356(9)
		324(18)	316(11)	310(7)	296(10)
		282(8)	264(1)	260(2)	248(3)
		247(5)	219(4)	213(2)	211(13)
		189(100)	185(5)	184(7)	183(12)
		126(18)	124(31)		
If		476(1)	448(15)	420(13)	392(8)
		364(31)	336(29)	332(5)	316(10)
		306(4)	296(16)	288(46)	278(3)
		276(8)	264(23)	260(29)	246(5)
		230(3)	202(11)	201(14)	200(9)
		189(100)		124(54)	
Ig	C(CO ₂ -t-C ₄ H ₉) ₂	578(0.5)	490(22)	462(38)	434(7)
		406(22)	378(5)	350(62)	333(7)
		332(18)	322(31)	316(24)	305(11)
		288(100)	282(19)	264(31)	260(43)
		159(61)	124(37)		

höher ist (s. Tab. 1–4) und erneut die grössere Festigkeit der Rh–Rh-Bindung widerspiegelt.

Komplexe mit Methylen- bzw. Ethyliden-Brücke

Als erste überbrückte Komplexe mit Carbenliganden ohne funktionelle Gruppen wurden von uns die Beispiele IIa, IIb und III beschrieben [7,8] *.

* Kürzlich wurden drei weitere Beispiele beschrieben, aber massenspektrometrisch nicht näher untersucht [16].

TABELLE 2

AUSZUG AUS DEN MASSENSPEKTREN (70 eV) DER μ -METHYLEN-KOMPLEXE $(C_5H_5)_2Rh_2(CO)_2L$ (II)

Verbindung	L	m/e (% rel. Intensität)			
IIa	CH ₂	406(34)	378(45)	350(8)	348(59)
		283(4)	282(6)	281(3)	270(10)
		256(5)	247(9)	233(100)	218(28)
		168(7)			
IIb	CHCH ₃	420(12)	392(1)	364(0.5)	336(8)
			233(100)	218(8)	168(6)
IIc	CHCO ₂ CH ₃	464(12)	436(41)	408(18)	378(8)
		350(30)	348(29)	336(3)	233(100)
		218(21)	168(20)		
IIId	CHCO ₂ C ₂ H ₅	478(27)	450(59)	433(2)	422(18)
		405(1)	378(22)	350(43)	348(47)
		336(5)	283(8)	271(10)	247(4)
		245(6)	233(100)	218(17)	168(15)
IIe	C(CO ₂ CH ₃) ₂	522(4)	494(36)	466(27)	436(2)
		408(12)	380(4)	378(10)	363(3)
		350(11)	348(13)	336(3)	335(5)
		283(4)	271(6)	233(100)	218(8)
		169(4)	168(9)		
IIIf	C(CO ₂ CD ₃) ₂	528(4)	500(23)	472(21)	440(1)
		438(3)	412(10)	384(3)	380(6)
		368(2)	352(7)	350(9)	349(6)
		336(2)	335(2)	332(5)	304(15)
		303(25)	283(5)	271(12)	268(14)
		233(100)	218(21)	170(10)	168(12)
IIg	C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	550(8)	522(68)	505(6)	494(51)
		477(1)	450(8)	422(33)	378(26)
		350(25)	348(21)	336(2)	335(5)
		283(4)	271(3)	233(100)	218(7)
		169(2)	168(7)		

TABELLE 3

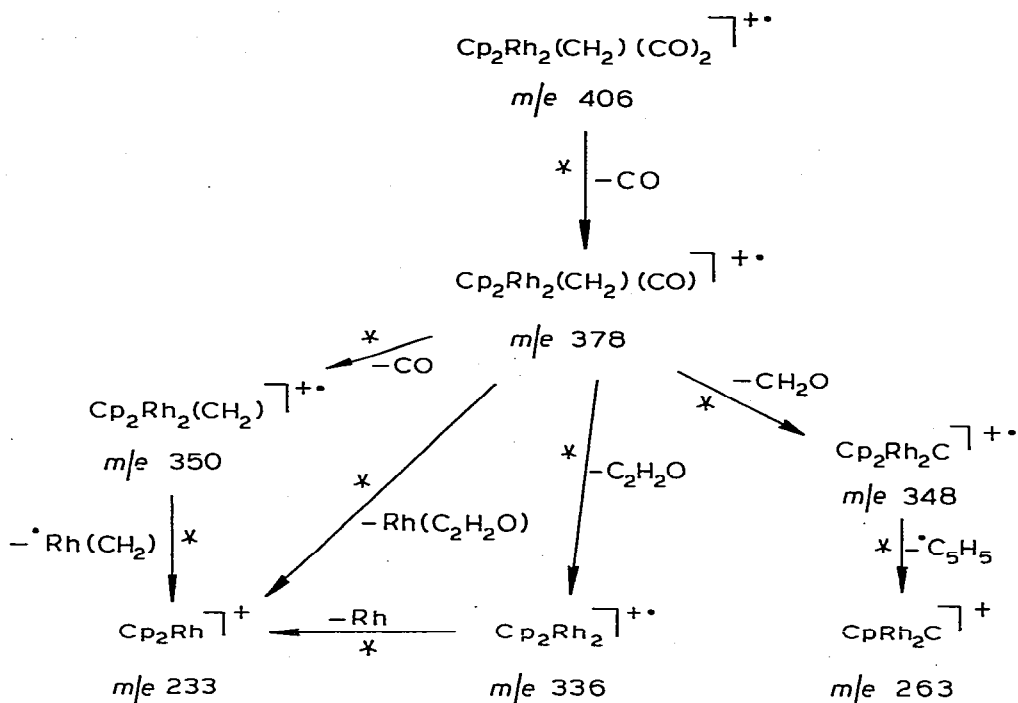
AUSZUG AUS DEM MASSENSPEKTRUM (70 eV) VON $(C_5H_5)_2Mn_2CH_2(CO)_4$ (III)

m/e (% rel. Intensität)			
366(22)	238(2)	310(38)	282(3)
254(71)	199(100)	186(4)	185(5)
134(18)	133(13)	120(49)	66(40)
65(24)	55(58)		

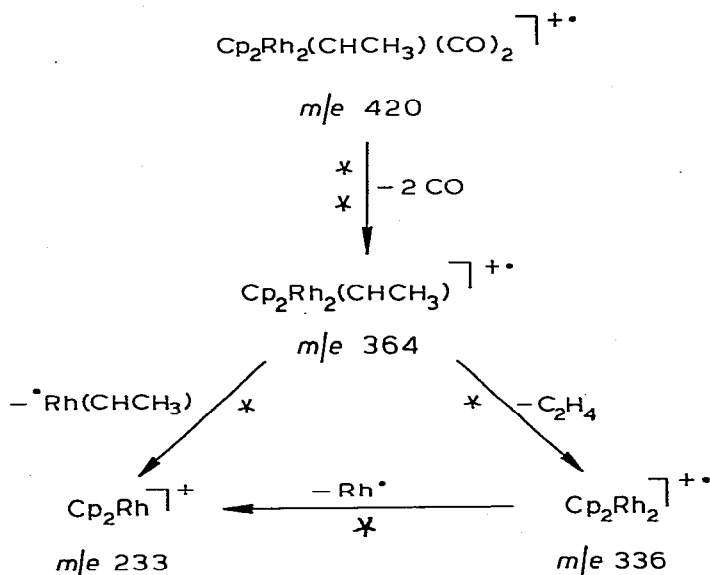
TABELLE 4

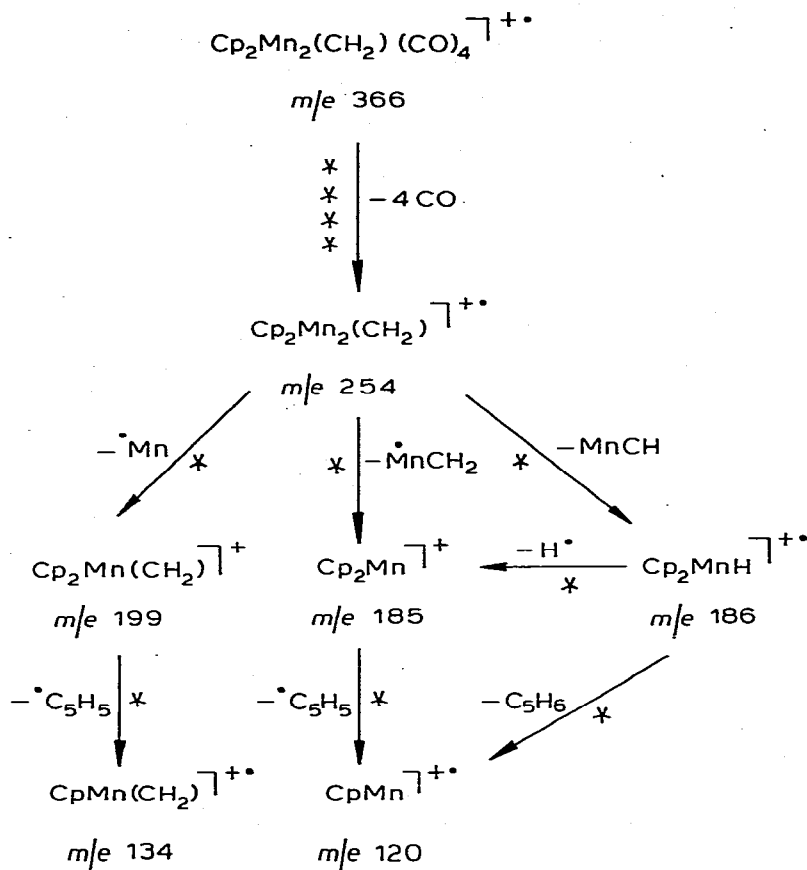
AUSZUG AUS DEM MASSENSPEKTRUM (70 eV) VON $(C_5H_5)_2Fe(CHCO_2C_2H_5)(CO)_3$ (IV)

m/e (% rel. Intensität)			
412(6)	384(73)	356(26)	328(14)
300(42)	284(7)	256(44)	242(39)
200(6)	193(8)	191(10)	186(100)
177(11)	121(43)	112(10)	56(14)

SCHEMA 1. Zerfall von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CH}_2)(\text{CO})_2$ (IIa)

Die Fragmentierungsmuster sind einfach und, soweit durch metastabile Übergänge im 1. und 2. FFR belegt, in den Schemata 1–3 wiedergegeben. Während die Molekülionen von IIb und III stufenweise die CO-Liganden verlieren und erst dann Weiterzerfall der Fragmentionen $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MeL}]^{+\bullet}$ eintritt, zeigt sich

SCHEMA 2. Zerfall von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CHCH}_3)(\text{CO})_2$ (IIb)

SCHEMA 3. Zerfall von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CH}_2)(\text{CO})_4$ (III)

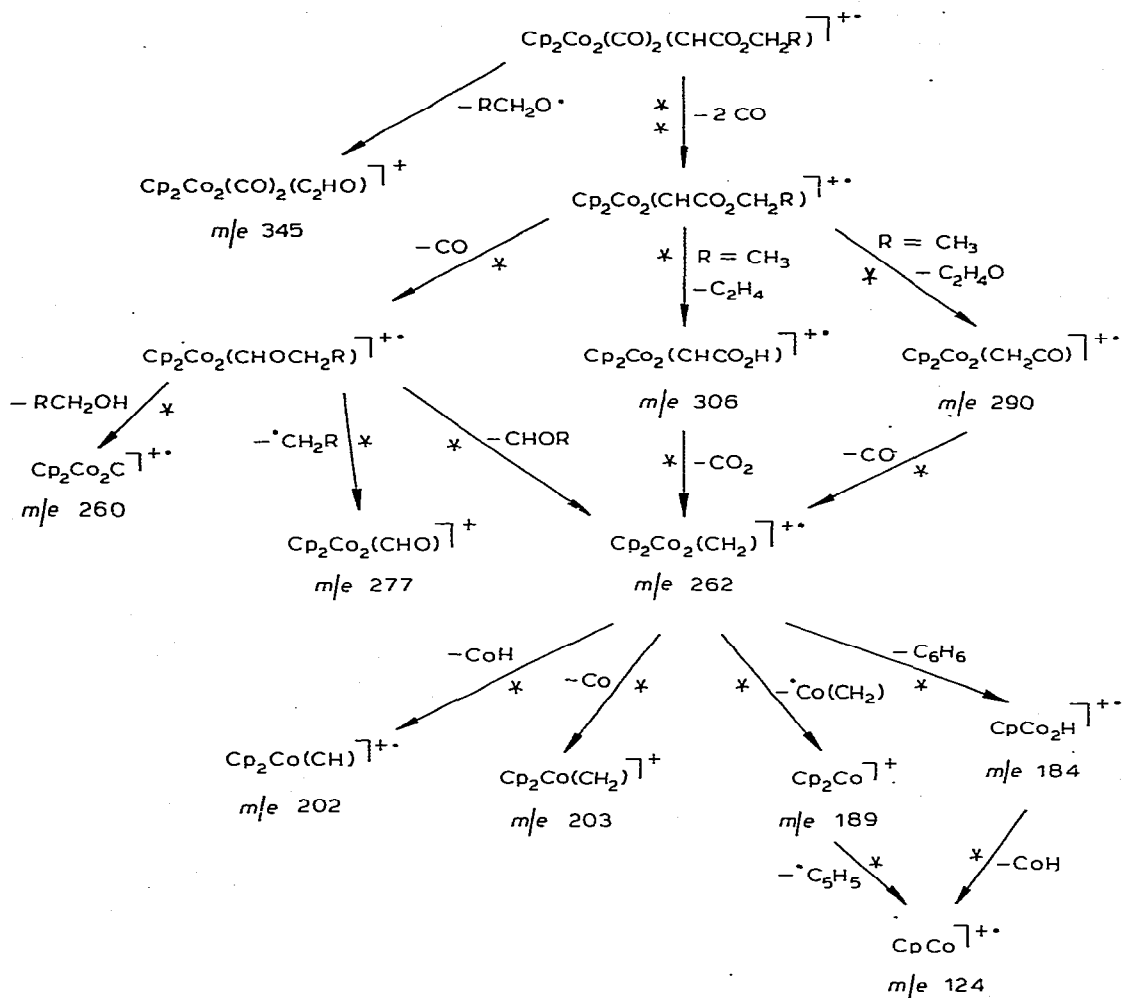
für IIa bereits nach Abgabe der ersten CO-Gruppe eine Verzweigung im Zerfallsverhalten. Dem Ion bei m/e 378 stehen vier miteinander konkurrierende Zerfallswege offen: Eliminierung von CO ($\rightarrow \text{Cp}_2\text{Rh}_2\text{CH}_2^{+\bullet}$), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ ($\rightarrow \text{Cp}_2\text{Rh}_2^{+\bullet}$), $\cdot\text{RhC}_2\text{H}_2\text{O}$ ($\rightarrow \text{Cp}_2\text{Rh}^+$) und besonders interessant CH_2O ($\rightarrow \text{Cp}_2\text{Rh}_2\text{C}^+$); ein Übergang von $\text{Cp}_2\text{Rh}_2\text{CH}_2^{+\bullet}$ nach $\text{Cp}_2\text{Rh}_2^{+\bullet}$ lässt sich nicht nachweisen. Eine strukturelle Umwandlung der CH_2 - und CO-Liganden ($\rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$?) ist somit wahrscheinlich. Hinweise auf Insertion von Methylen in einen C_5H_5 -Rest, wie man sie bei sämtlichen Kobalt-Komplexen I findet (s.d.), waren nicht nachweisbar. Wasserstoffübertragung tritt hingegen bei III ein. Das Ion $(M - 4 \text{CO})^{+\bullet}$ geht unter Verlust von $\cdot\text{MnCH}$ in Cp_2MnH^+ (m/e 186) über, Weiterzerfall erfolgt unter Abspaltung eines H-Atoms bzw. von C_5H_6 .

Komplexe mit Alkoxy-carbonylgruppen in der Carbenbrücke

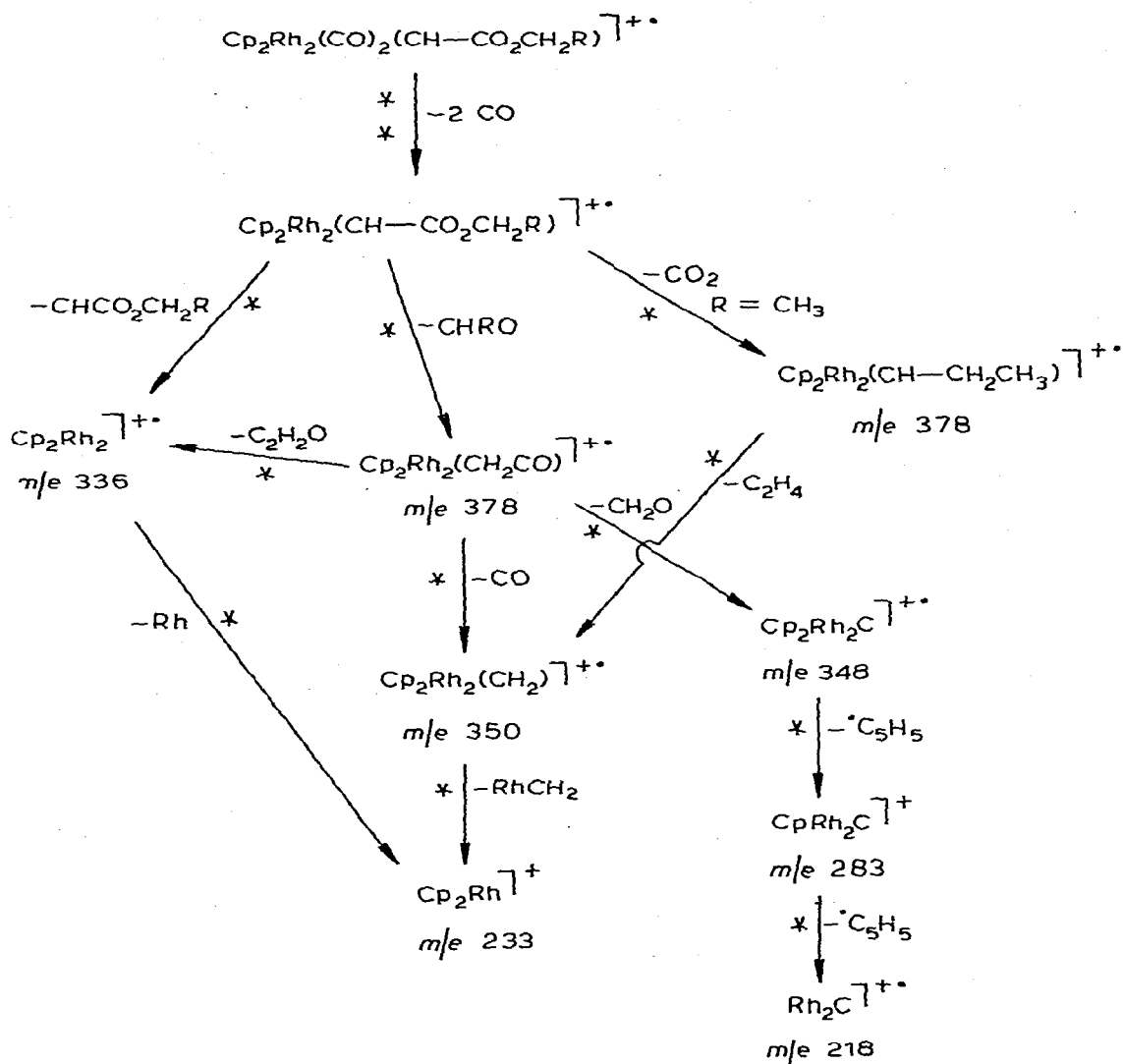
Ersatz eines oder beider H-Atome der Methylengruppe der Komplexe I und II durch Alkoxy-carbonylreste eröffnet Molekül- und Fragmentationen eine Reihe neuer Zerfallsmöglichkeiten, die sich je nach Art des Zentralmetalls z.T. erheblich voneinander unterscheiden.

Den Verbindungen mit einer Methoxy-carbonylgruppe (Ia, IIc) ist nach der

Ionisierung der stufenweise Verlust der CO-Liganden gemeinsam. Die Co-haltigen Ionen (Ia) verlieren anschliessend CO und daraufhin CH₂O, während im Fall des Rh-Komplexes IIc erst CH₂O und anschliessend CO eliminiert wird, wobei sich das für diese überbrückten Carbenkomplexe charakteristische Bruchstück [(C₅H₅)₂Me₂(CH₂)]⁺⁺ bildet. Ersetzt man den Methylrest durch eine Ethylgruppe (Ib, IV), so tritt eine weitere Verzweigung auf. Wie hochauflösende Messungen beweisen, konkurriert in beiden Fällen die Abspaltung von CO mit einer C₂H₄-Eliminierung, als deren Folgeschritt der Verlust von CO₂ zum Ion [(C₅H₅)₂M(CH₂)]⁺⁺ führt. Bei IIc kann entsprechend erst CO₂ und anschliessend C₂H₄ austreten. Bei Ib und IV ist wie bei den Rh-Komplexen IIc und IIc bereits auf der Stufe (M - 2 CO)⁺⁺ bzw. (M - 3 CO)⁺⁺ die konkurrierende Abspaltung von CO bzw. C₂H₄O möglich (s. Schemata 4 und 5). Die weiteren in den Schemata 4-6 aufgezeigten, durch metastabile Übergänge belegten Fragmentierungsschritte ähneln weitgehend denen einkerniger Carben-



SCHEMA 4. Zerfall von $[(C_5H_5)_2Co_2(CO)_2(CHCO_2CH_2R)]$ (Ia, R = H; Ib, R = CH₃)

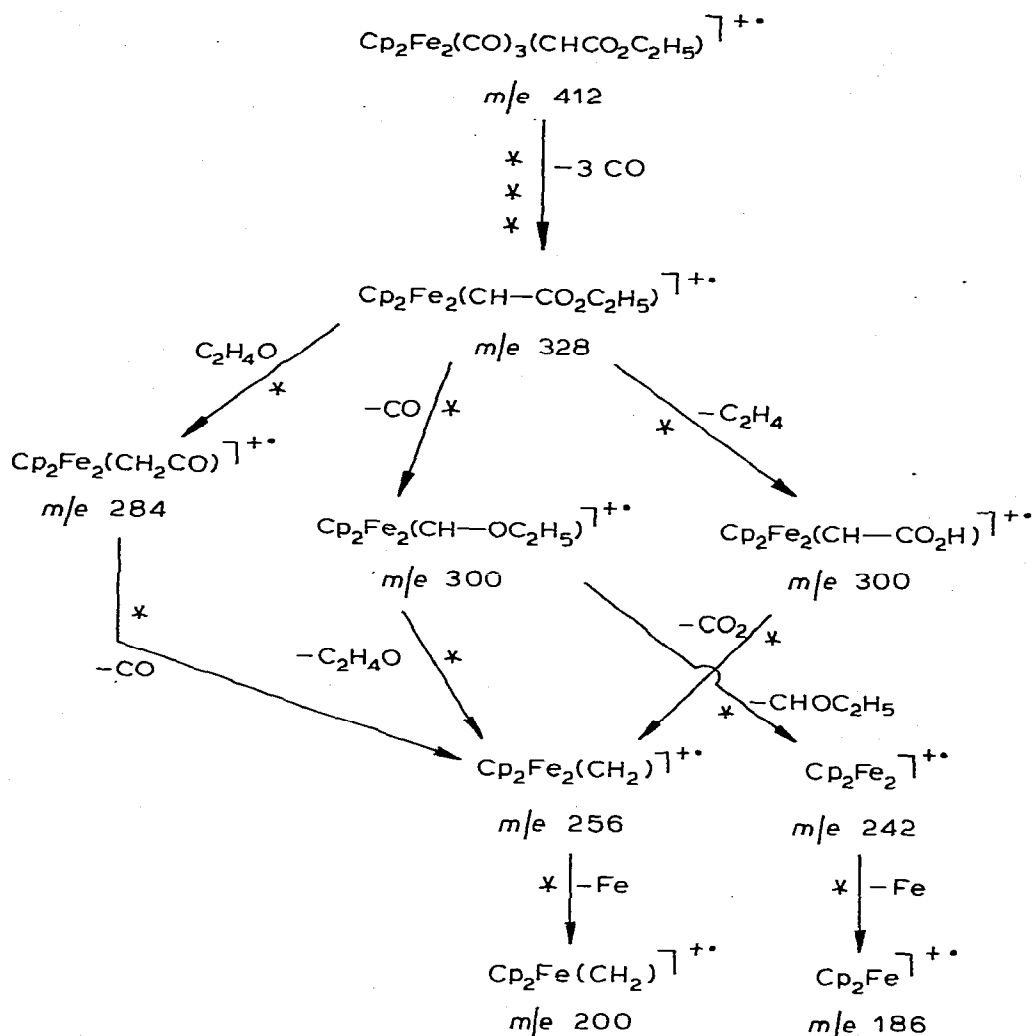


SCHEMA 5. Zerfall von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{R})]$ (Ic. R = H; Id. R = CH_3)

Komplexe [3] und bedürfen keiner weiteren Diskussion.

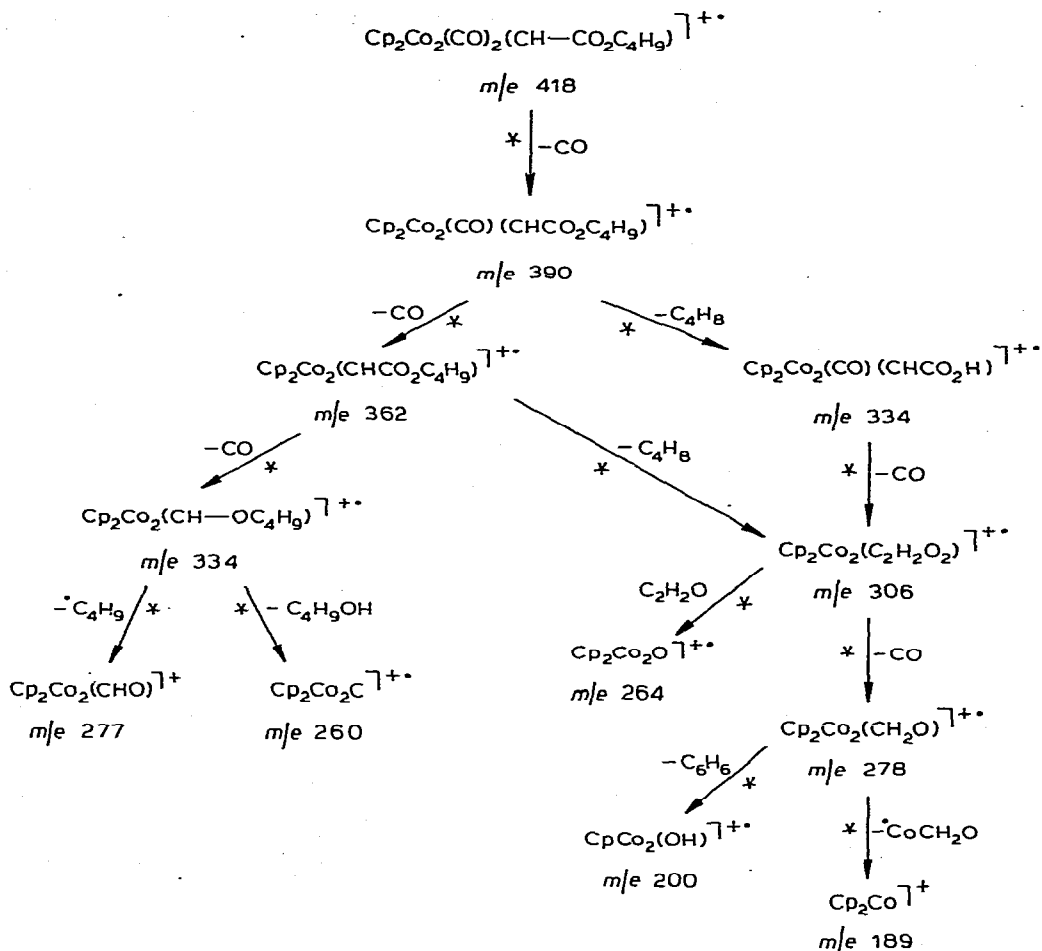
Besonders hervorzuheben ist, dass nur im Fall der Kobalt-Verbindungen Ia–Ig die Abspaltung von C_6H_6 (Benzol?) aus dem Fragmentation $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}_2(\text{CH}_2)]^{+\bullet}$ (Me = Co) nachgewiesen werden kann.

Formal lässt sich die Abspaltung einer C_6H_6 -Einheit aus dem Schlüsselion $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(\text{CH}_2)]^{+\bullet}$ über Addition von Carbin (CH) an einen der π -gebundenen C_5H_5 -Liganden erklären. Dazu müssen zuvor beide Metall-Methylen-Bindungen gelöst werden, wobei eine neue Spezies $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}(\equiv\text{CH})\text{MeH}(\text{C}_5\text{H}_5)]^{+\bullet}$ durch Aktivierung der CH_2 -Bindungen resultiert. Ähnliche Tautomerie-Phänomene wurden kürzlich an mehrkernigen Osmiumkomplexen in Lösung [9] und bei $\text{CO}-\text{CH}_3$ -Verbindungen in der Gasphase [10] nachgewiesen. Offenbar ist nur

SCHEMA 6. Zerfall von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]^{7+}$ (IV)

bei den untersuchten Kobalt-Komplexen dieses Umlagerungsprodukt zur Umwandlung in ein Ion $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Co}-\text{CoH}(\text{C}_5\text{H}_5)]^{7+}$ befähigt. Das Bruchstück $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CH}_2)]^{7+}$ zerfällt hingegen unter Abspaltung eines $\cdot\text{C}_6\text{H}_7$ -Radikals ($\rightarrow m/e \ 271$), was auf Methylen-Addition an einen C_5H_5 -Rest hinweist.

Eine weitere Komplizierung des Fragmentierungsverlaufs tritt bei Einbau einer *t*-Butylgruppe in den Carbenliganden ein (Ic); bereits nach Austritt der ersten CO-Gruppe wird nun Reaktionsverzweigung möglich. Neben der auch bei Ia und Ib gefundenen stufenweisen Abspaltung von zwei weiteren CO-Einheiten verliert das Ion $[\text{M}-\text{CO}]^{7+} \text{C}_4\text{H}_8$ und anschliessend zweimal CO (HR) unter Bildung eines Fragments $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(\text{CHO})]^{7+}$, das dann unter Austritt von C_6H_6 oder $[\text{CoCHO}]^{\cdot}$ weiterzerfällt. In Schema 7 sind alle durch Metastabilen-Analyse und hochauflösende Messungen belegten Fragmentierungsschritte beschrieben.

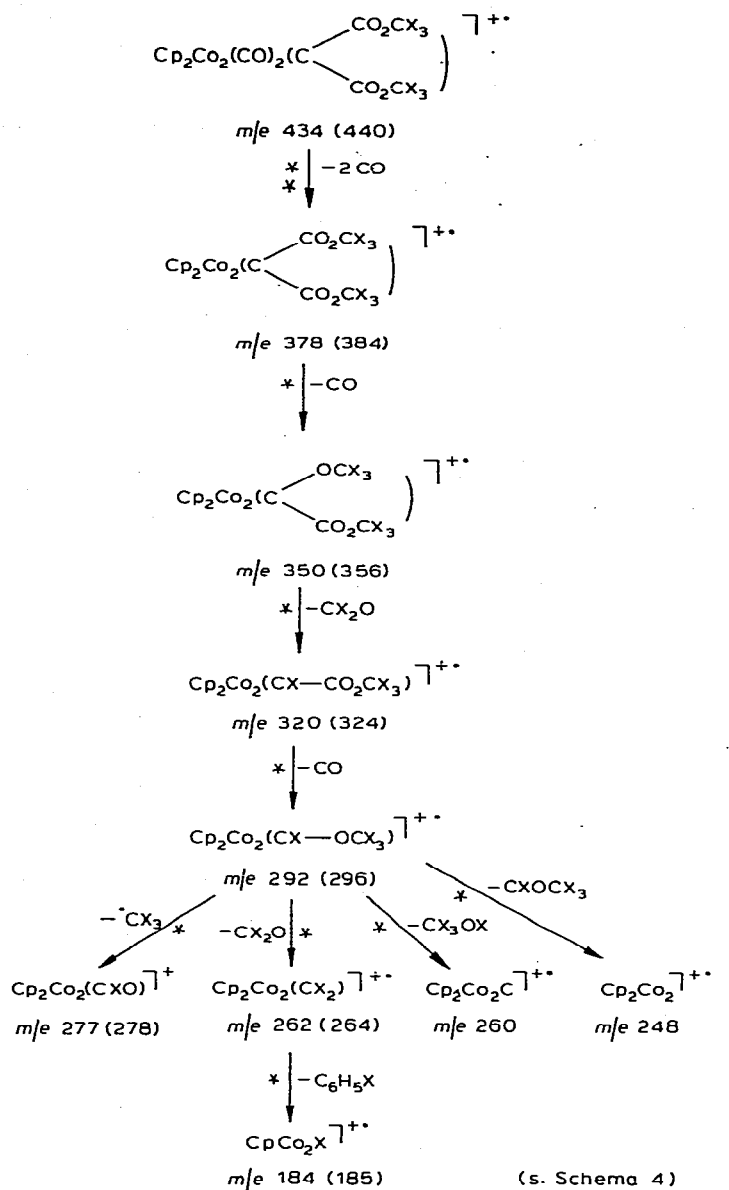


SCHEMA 7. Zerfall von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{CHCO}_2\text{-t-C}_4\text{H}_9)] \uparrow^{+\bullet}$ (Ic)

Die μ -Methylen-Komplexe Id, Ie und IIf–IIg mit zwei Estergruppen im Carbenanteil weisen ein den monofunktionellen Vertretern analoges Fragmentierungsverhalten auf. Die durch ^2H -Markierung und metastabile Übergänge im 1. und 2. FFR gesicherten Zerfallsmuster von Id und Ie sind in Schema 8 skizziert. Die eindeutige Verschiebung der Ionen im Spektrum des deuterierten Komplexes Ie gegenüber Id sind ein weiterer Beweis für die vorgeschlagenen Reaktionsschritte. Intramolekulare Wasserstoffverschiebungen zwischen Carben- und C_5H_5 -Liganden treten nicht auf, auch das Schlüsselion $\text{Cp}_2\text{Co}_2\text{CD}_2^{+\bullet}$ (Ie; m/e 264) verliert ausschliesslich $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$.

Die Spektren von IIf–IIg sind in Tabelle 2 zusammengefasst. ^2H -Markierung (IIf) und Metastabilen-Analyse brachten keine Hinweise auf neuartige, vom Verhalten der nur eine Esterfunktion enthaltenden Verbindungen IIc und II d abweichende Zerfallsprozesse.

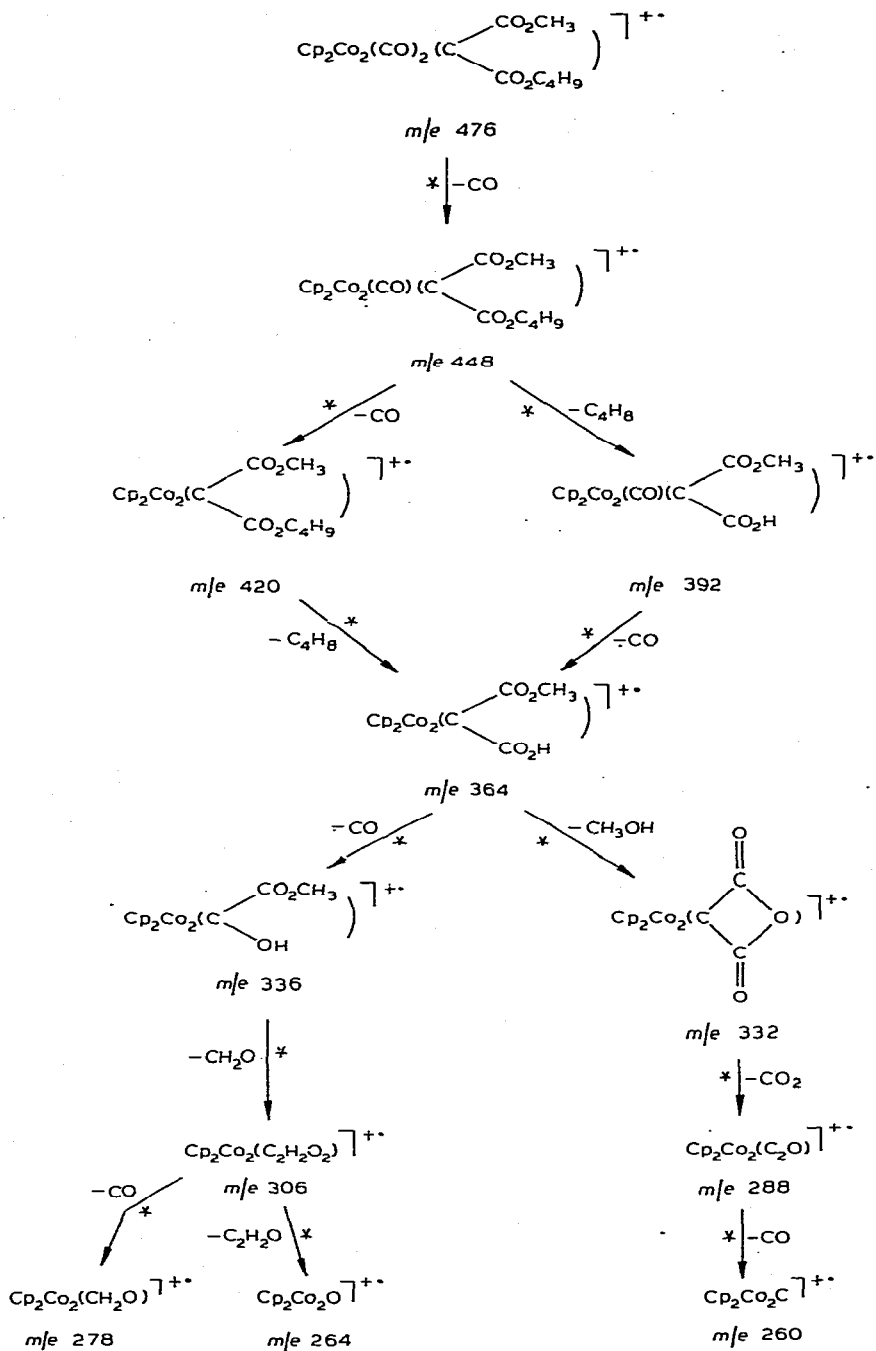
Hingegen unterscheidet sich das Fragmentierungsverhalten von If deutlich von dem der einfacheren Co-haltigen Analogen und ist dem von Ic ähnlich.



(s. Schema 4)

SCHEMA 8. Zerfall von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(\text{CO})_2\left(\text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{CX}_3 \\ \text{CO}_2\text{CX}_3 \end{array} \right) \text{]} \text{]} \text{ (Id, X = H; Ie, X = D)}$

Nach Verlust des ersten CO-Liganden tritt Reaktionsverzweigung ein, die verbliebene Metall-CO-Bindung ist soweit verstärkt, dass C_4H_8 -Eliminierung nach vorhergehender oder unter gleichzeitiger H-Wanderung und Abspaltung der zweiten CO-Gruppe miteinander konkurrieren können. Die dabei entstehenden Ionen bei m/e 392 und 420 verlieren ihrerseits CO bzw. C_4H_8 , es entsteht ein Bruchstück der Masse 364 $[\text{Cp}_2\text{Co}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})]$, das sich plausibel als Halbester formulieren lässt. Dies wird auch durch die nachfolgende Abspaltung



(s. Schema 7)

SCHEMA 9. Zerfall von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(\text{CO})_2 \left(\text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{-t-C}_4\text{H}_9 \end{array} \right)]$ (If)

von CH_3OH ($\rightarrow m/e$ 332) und anschliessend CO_2 ($\rightarrow m/e$ 288) gestützt. Alle durch metastabile Übergänge gesicherten Fragmentierungen sind in Schema 9 dargestellt. Bemerkenswert ist auch hier, dass sich wohl das Schlüsselion $[\text{Cp}_2\text{Co}_2\text{C}]^{++}$, nicht aber $[\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{CH}_2)]^{++}$ bildet, dafür aber — wie bei Ic — eine grössere Zahl sauerstoffhaltiger Zerfallsprodukte nachgewiesen werden kann.

Experimentelles

Die Massenspektren wurden am Gerät CH5 der Fa. Varian MAT, Bremen, bei 70 eV, 300 μA Emission und einer Quelltemperatur von 60–100°C im Direkteinlassverfahren (T_E zwischen 30 und 100°C) aufgenommen.

Hochauflösende Messungen (peak matching) und Analyse metastabiler Übergänge (DADI; linked scan) im 1. und 2. FFR wurden am Gerät 311A der Fa. Varian MAT, Bremen, durchgeführt.

Darstellung und Reinigung der untersuchten Substanzen erfolgten wie bereits beschrieben bzw. in Analogie zu bekannten Verfahren: Vbdgn. Ia–Ig [11–13]; IIa, IIb [8]; III [7]; IV [14]. Die neuen Rhodium-Komplexe IIc–IIf wurden nach der für die Synthese von $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ beschriebenen Methode dargestellt [8,12]. IIc: $\mu\text{-C}(\text{H})\text{CO}_2\text{CH}_3[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$: Schmp. 55–60°C (teilweise Zersetzung); IR: $\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$: 1985sst, 1968sst, 1955(Sch); $\nu(\text{CO})$ (Ester): 1690st (KBr); Elementaranalyse: Gef., C, 38.91; H, 3.15; Rh, 44.10. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Rh}_2$ (464.1) ber.: C, 38.82; H, 3.04; Rh, 44.35; IId: $\mu\text{-C}(\text{H})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$: Schmp. 119°C; IR: $\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$: 1984sst, $\nu(\text{CO})$ (Ester): 1672st-sst (CH_2Cl_2); $^1\text{H-NMR}$ τ : CH: 2.76m, CH_3 : 8.75 3 H, CH_2 : 5.95 4 H, C_5H_5 : 4.57 1 H; Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 2 : 10, $J(\text{Rh}, \text{H})$ 0.60 Hz (CDCl_3 ; int.-TMS); Elementaranalyse: Gef.: C, 40.96; H, 3.62; N, 0.00. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Rh}_2$ (478.1) ber.: C, 40.20; H, 3.37; N, 0.00%. IIe: $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$: Zers. > ca. 100°C (Braunfärbung), schlagartig bei 218°C; IR: $\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$: 1998sst, $\nu(\text{CO})$ (Ester): 1676m (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ (Ester): 1690m (KBr); $^1\text{H-NMR}$ τ : CH_3 : 6.35 1 H, C_5H_5 : 4.67 1 H, Intensitätsverhältnis 3 : 5 (CD_2Cl_2 ; int.-TMS); Elementaranalyse: Gef.: C, 38.80; H, 3.27; N, 0.00. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Rh}_2$ (522.1) ber.: C, 39.10; H, 3.09; N, 0.00%.

Die für die Synthese der deuterierten Komplexe Ic und IIf benötigte Vorstufe $\text{N}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{CD}_3)_2$ wurde nach der Vorschrift von Wulfman [15] durch Diazogruppenübertragung mittels Tosylazid auf $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CD}_3)_2$ dargestellt, das seinerseits wie folgt bereitet wurde: 20 ml CD_3OD (Überschuss; $\geq 99\%$ d_4 ; Merck) werden auf Eistemperatur abgekühlt, mit 5.0 g Na_2CO_3 (wasserfrei) unterschichtet und dann unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 10.0 g Malonsäuredichlorid pract., (Fluka) versetzt). Nach weiterem 90 min Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, im Wasserstrahlvakuum eingengt und schliesslich im rotierenden Kugelrohr destilliert. Kp. 25–30°C/2 $\times 10^{-2}$ Torr. Farblose Flüssigkeit; Deuterierungsgrad (MS) 99% d_6 , 1% d_5 . Der Deuterierungsgrad des hieraus bereiteten Diazomalonsäuredimethylesters- d_6 betrug 99% d_6 , 1% d_5 .

Der Deuterierungsgrad der Komplexverbindungen $\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{CD}_3)_2[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})]_2$ (M = Co: Ie; M = Rh; IIf) betrug jeweils 98% d_6 , 2% d_5 .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. Degussa, Hanau, für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. Frl. B. Reiter, Frl. I. Schweizer und Herrn Dipl.-Chem. J. Plank danken wir für experimentelle Mitarbeit bei der Darstellung der Substanzen, Herrn E. Fischer für seine Unterstützung bei der Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 M. Creswick, I. Bernal, W.A. Herrmann und I. Steffl, Chem. Ber., im Druck.
- 2 (a) E.O. Fischer, Nobel-Vortrag, Stockholm 11. 12. 1973; vgl. Angew. Chem., 86 (1974) 651 sowie Advan. Organometal. Chem., 14 (1976) 1; (b) D.J. Cardin, B. Cetinkaya und M.F. Lappert, Chem. Rev., 72 (1972) 545; (c) F.A. Cotton und C.M. Lukehardt, Progr. Inorg. Chem., 16 (1972) 487.
- 3 (a) J. Müller und J.A. Connor, Chem. Ber., 102 (1969) 1148; (b) E.O. Fischer und A. Maasböl, J. Organometal. Chem., 12 (1968) P16; (c) E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, Angew. Chem., 82 (1970) 325; Angew. Chem. Internat. Ed. Engl., 9 (1970) 309; (d) K. Öfele, Angew. Chem., 80 (1968) 1032; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 7 (1968) 950; (e) H. Werner und H. Rascher, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 181; (f) E.O. Fischer und H.J. Beck, Angew. Chem., 82 (1970) 44; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 9 (1970) 72; (g) E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, J. Organometal. Chem., 22 (1970) C39, 28 (1971) 237; (h) J.A. Connor und E.M. Jones, J. Organometal. Chem., 31 (1971) 389; (i) E.O. Fischer, H.-J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, Chem. Ber., 105 (1972) 162; (j) P. Hong, N. Mishii, K. Sonogashira und N. Hagihara, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972) 993; (k) K. Weiss und E.O. Fischer, Chem. Ber., 106 (1973) 1277; (l) J. Müller, K. Öfele und G. Krebs, J. Organometal. Chem., 82 (1974) 383; (m) P.J. Fraser, W.R. Roper und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 760; (n) D.H. Bowen, M. Green, D.M. Grove, J.R. Moss und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 1189; (o) E.O. Fischer, U. Schubert, W. Kalbfus und C.G. Kreiter, Z. Anorg. Allg. Chem., 416 (1975) 135; (p) A.E. Stevens und J.L. Beauchamp, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 2584.
- 4 (a) C.P. Casey, R.A. Boggs und R.L. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 8947; (b) C.P. Casey und C.P. Cyr, J. Organometal. Chem., 57 (1973) C69; (c) E.O. Fischer, E. Offhaus, J. Müller und D. Nöthe, Chem. Ber., 105 (1972) 3027; (d) V.F. Sizoi, Y.S. Nekrasov, Y.N. Sukarev, N.E. Kolobova, O.M. Khitova, N.S. Obezynk und A.B. Antonova, J. Organometal. Chem., 162 (1978) 171.
- 5 Übersicht: W.A. Herrmann, Angew. Chem., 90 (1978) 855; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 800 und dort zitierte Literatur.
- 6 Übersicht: J. Müller, Angew. Chem., 84 (1972) 725; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 653 und dort zitierte Literatur.
- 7 W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 245; M. Creswick, I. Bernal und W.A. Herrmann, *ibid.*, 172 (1979) 139
- 8 W.A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, Angew. Chem., 89 (1977) 347; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 334.
- 9 R.B. Calvert, J.R. Shapley, A.J. Shultz, J.M. Williams, S.L. Suib und G.D. Stucky, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 6240.
- 10 L.S. Pu und A. Yamamoto, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1974) 9.
- 11 W.A. Herrmann, Chem. Ber., 111 (1978) 1077.
- 12 I. Schweizer, Zulassungsarbeit, Univ. Regensburg, 1977.
- 13 W.A. Herrmann, I. Steffl, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, Chem. Ber., 112 (1979) im Druck.
- 14 W.A. Herrmann und J. Plank, unveröffentlichte Ergebnisse, 1978; J. Plank, Diplomarbeit, Univ. Regensburg 1978.
- 15 P.W. Peace, F.C. Carman und D.S. Wulfman, Synthesis, (1971) 658.
- 16 R.A. Anderson, R.A. Jones, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977) 865; R.B. Calvert und J.R. Shapley, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 5225; M.P. Brown, J.R. Fisher, S.J. Franklin, R.J. Puddephatt und K.R. Seddon, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1978) 749.