

*Journal of Organometallic Chemistry*, 226 (1982) C59—C64  
Elsevier Sequoia S. A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## Preliminary communication

---

### ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE

#### XXX\*. STUFENWEISER AUFBAU VON METHYLEN-BRÜCKEN DURCH CARBEN-ADDITION AN METALL—METALL-DOPPELBINDUNGEN

WOLFGANG A. HERRMANN\*\*, JOHN M. HUGGINS\*\*\*, CHRISTINE BAUER,  
MARTINA SMISCHEK,

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

HEIKE PFISTERER und MANFRED L. ZIEGLER

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900  
Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 20. November 1981)

#### Summary

A simple, high-yield synthetic route to otherwise inaccessible multiply bridged organometallic compounds having carbonyl, alkylidene and sulfur dioxide bridges is exemplified by the reactivity of bis[ $\mu$ -carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co—Co) towards diazoalkanes and sulfur dioxide.

---

Die Carben-Übertragung von Diazoalkanen auf Metall—Metall-Mehrfachbindungssysteme verläuft bereits unter schonenden Reaktionsbedingungen rasch und übersichtlich und zählt daher zu den Standardverfahren für den Aufbau von Dimetallacyclopropanen [1—4]. Wir haben kürzlich Regeln für die Voraussage der Konstitution von  $\mu$ -Methylen-Komplexen mitgeteilt [4] und berichten nun exemplarisch über eine präparativ wertvolle, der Verallgemeinerung fähige Erweiterung der Carben-Additionsmethode.

Die leicht zugängliche und strukturchemisch wohlcharakterisierte Stammverbindung I reagiert mit Diazomethan und Diazoethan unter fast quantitativer Bildung der entsprechenden  $\mu$ -Alkyliden-Komplexe IIa bzw. IIb, die

---

\*XXIX Mittel, vgl. Ref. 1. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hoechst AG und den Chemischen Werken Hüls für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. H. Alt (Universität Bayreuth) für die Aufnahme von Kernresonanzspektren

\*\*Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)

\*\*\*Alexander-von-Humboldt-Stipendiat 1980—1982 (University of California, Berkeley/USA)



TABELLE 1

## IR- UND NMR-DATEN DER KOMPLEXE II–V

Verbindung	IR-Daten ( $\nu(\text{CO})$ , $\text{cm}^{-1}$ )	NMR-Daten ( $\delta$ , ppm) <sup>a</sup>
IIa <sup>b</sup>	1929vs, 1786w ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 1930vs 1791w ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) 1938m, 1914s, 1792m (KBr)	$\text{CH}_3$ 1 69 $\text{CH}_2$ 5 25 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
IIb	1829vs 1786vs (THF) 1827vs 1780vs (KBr)	$\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$ 5 05 (q $^3J(\text{H,H})$ 7 1 Hz) $\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$ 1 61 <sup>e</sup> (d) $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ 1 63 (s) ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
IIIa	1769 (THF)	<sup>c</sup>
IIIb	1770 (THF)	<sup>d</sup>
IV	1897 (THF) 1805 (KBr)	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ 1 83 $\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$ 2 18 (d $^3J(\text{H,H})$ 7 2 Hz $\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$ 5 95 (q $^3J(\text{H,H})$ 7 2 Hz $\text{CH}_2$ 6 00 (d) und 7 08 (d $^2J(\text{H,H})$ 3 3 Hz) (Toluol- $d_8$ )
V	1973vs 1938s (sh) (KBr) 1973 (THF) 1978 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\text{CH}_3$ 1 83 ( $\text{CDCl}_3$ )
VI	1849 (KBr) 1847 (THF) 1851 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\text{CH}_3$ 1 63, $\text{CH}_2$ 6 58 (d) und 7 57 (d $^2J(\text{H,H})$ 2 4) ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

<sup>a</sup> Messtemp 25–31°C (90–bzw 260 MHz-Spektren), int TMS Falls nicht anders vermerkt besitzen die Signale die Multiplizität 1 Alle Signale weisen die korrekten rel Intensitäten auf <sup>b</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR (–93°C THF- $d_6$  -  $\delta(\text{CH}_3)$  9 92  $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$  96 04  $\delta(\text{CH}_2)$  116 06  $\delta(\text{CO})$  220 37 ppm <sup>c</sup> Vgl Lit [8] <sup>d</sup> Substanz nicht isoliert <sup>e</sup> Tieffeld-Signal des Dubletts koinzidiert mit dem Signal der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Gruppe

sprechenden Bis( $\mu$ -methylen)- bzw. Bis( $\mu$ -ethyliden)-Derivate von IV schrittweise und übersichtlich synthetisieren, über deren Thermolyseverhalten wir in einer gesonderten Arbeit berichten werden [6].

Obwohl Metall–Metall-Abstände von Komplexverbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung und Konstitution nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar und mit Bindungsordnungen korrelierbar sind [7], weist die mit der Carbonylierung von IIIa einhergehende drastische Aufweitung des Co–Co-Abstandes von 232.0(1) pm [8] auf 250.2(2) pm auf eine weitgehende Angleichung an eine Einfachbindung hin. Praktisch unberührt von dieser geometrischen Veränderung bleiben die Co–C(Methylen)-Abstände (190.9 [8] bzw. 192.5 pm)

Als weiterer Beleg für die hohe Reaktivität von Metall–Metall-Doppelbindungen sei die Bereitschaft von I bzw. IIIa zur Addition von Schwefeldioxid angeführt. Die beiden Produkte V bzw. VI bilden sich rasch und quantitativ, und die  $\text{SO}_2$ -Liganden nehmen aufgrund ihres ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptorvermögens erwartungsgemäss Brückenpositionen ein. Die Carbonylierung der ungesättigten  $\mu$ -Methylen-Verbindung IIIa erfolgt unter Normalbedingungen schlagartig und ergibt quantitativ den Komplex IIa als Gemisch der beiden Konstitutionsisomeren. Den Vorzug des hier beschriebenen Verfahrens sehen wir in der schrittweisen Einführung gleicher oder verschiedenartiger Alkyliden-Brücken in Zweikernkomplexe, wobei im Unterschied zu anderen Methoden [8] den hohen Gesamtausbeuten sowie der einfachen Aufarbeitung der Produkte besondere Bedeutung zukommt.

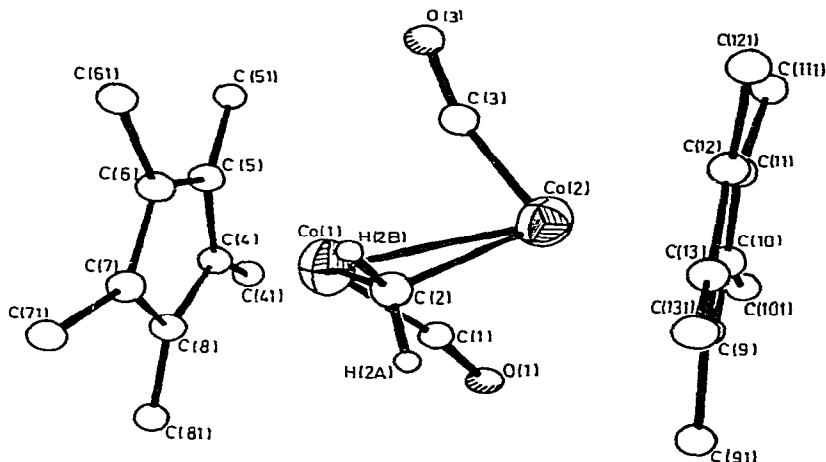


Fig 1 Molekülstruktur des  $\mu$ -Methylen-Komplexes IIa Monoklin (aus Diethylether/*n*-Pentan), Raumgruppe  $C_2^2h-P2_1/c$   $a = 966.9(4)$ ,  $b = 1688.2(7)$   $c = 1419.9(6)$  pm  $\beta = 109.86(3)^\circ$ ;  $Z = 4$ , 1675 unabhängige von Null verschiedene Reflexe ( $2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , Mo- $K\alpha$ -Strahlung, Syntex),  $R_{150} 0.11$ ,  $R_{\text{anis}} 0.051$ . Ausgewählte Strukturdaten Bindungslängen (pm) Co(1)—Co(2) 250.2(2), Co(1)—C(2) 190.7(10) Co(2)—C(2) 194.3(8) Co(1)—C(1) 169.9(9) Co(2)—C(3) 173.3(9), C(1)—O(1) 117.0(11) C(3)—O(3) 115.0(10), Bindungswinkel (grad) Co(1)—C(2)—H(2A) 81.0(3), Co(1)—C(1)—O(1) 166.6(10) C(1)—Co(1)—Co(2) 74.7(4), C(3)—Co(2)—Co(1) 75.9(3), C(1)—Co(1)—C(2) 94.5(5), C(3)—Co(2)—C(2) 96.6(4) Die Sätze äquivalenter Liganden ( $C_5Me_5/C_5Me_5$  bzw. CO/CO) beschreiben wie in den meisten Komplexen dieses Typs eine *trans*-Orientierung (vgl hierzu z B (a) W A Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *J. Organometal. Chem.* 140 (1977) 73, (b) M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann und I. Steffl, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1377). Die beiden Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind praktisch coplanar (Interplanarwinkel  $0.7^\circ$ ). Die vollständigen Listen der Atom- und Strukturparameter können bei den Autoren (W A H und M L Z) abgerufen werden.

## Experimenteller Teil

Bezüglich der allgemeinen Arbeitstechnik sei auf frühere Experimentalarbeiten [9a] sowie die Vorbemerkungen zu den Präparatevorschriften in Lit. [9b] verwiesen. Der Halbsandwich-Komplex  $(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2$  (Me = CH<sub>3</sub>) [10b] wurde im 6 g-Massstab durch Umsetzung von  $Co_2(CO)_8$  mit überschüssigem Pentamethylcyclopentadien in siedendem Methylenechlorid (48 h) dargestellt und durch Säulenchromatographie an  $SiO_2$ /Petroether gereinigt (Ausb. 60–70%).

1. Bis[ $\mu$ -carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt] (Co=Co) (I): In einem 500 ml-Kolben mit Intensivkühler werden 6.00 g (24 mmol)  $(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2$  in 300 ml Toluol 50 h unter Rückfluss gekocht, wobei die Apparatur zur Abführung des freigesetzten Kohlenmonoxids gelegentlich mit  $N_2$  gespült wird. Infolge der Bildung von I färbt sich die ursprünglich orangebraune Lösung allmählich intensiv grün. Anschliessend wird das Lösungsmittel bei 30–40°C im Ölpumpenvakuum abgedampft und der feste, mikrokristalline Rückstand an Kieselgel 60 (Merck 7734, Akt. II-III; Säule 40X 2.6 cm, Wasserkühlung) chromatographiert. Dabei eluiert man zunächst mit *n*-Pentan/Benzol (5/2) geringe Mengen unumgesetzten Edukts als orangefarbene Zone, während man den Zweikern-Komplex I aus einer tiefgrünen, mit Benzol wan-

dernden, langgezogenen Zone isoliert. Das sehr luftempfindliche Produkt ist nach Hochvakuum-Trocknung analysenrein. Ausb. 3 46 g (65%)

2.  $\mu$ -Methylen-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt] (*Co-Co*) (IIa): Eine auf ca  $-80^\circ\text{C}$  abgekühlte Lösung von 1.00 g (2.3 mmol) I in 350 ml Diethylether wird unter kräftigem Rühren mit 10 ml einer auf dieselbe Temperatur vorgekühlten ethanolfreien, ca 1 M etherschen Lösung von Diazomethan (Überschuss) versetzt. Unter sofort einsetzender, heftiger Gasentwicklung nimmt die anfangs tiefgrüne Lösung zuerst einen grünbraunen und anschließend einen rotvioletten Farbton an. Nach 10 min. lässt man auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmen und dampft bei dieser Temperatur das Lösungsmittel sowie überschüssiges  $\text{CH}_2\text{N}_2$  im Ölpumpenvakuum ab. Das zurückbleibende dunkelgrüne Pulver wird bei  $25^\circ\text{C}$  in ca. 90 ml n-Pentan aufgenommen, rasch filtriert und durch Abkühlen auf  $-80^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Nach Trocknen im Hochvakuum ist IIa analysenrein. Ausb. 1.02 g (97%). Rautenförmige, violette, metallisch glänzende, luftbeständige Kristalle. Fp.  $215-218^\circ\text{C}$  (abgeschmolzene Kapillare). Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Analyse Gef.: C, 60.26, H, 7.04; Co, 25.57, N, 0.05.  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{O}_2$  ber., C, 60.27; H, 7.04; Co, 25.71, N, 0.00%; Molmasse 458.38 (458; FD-MS, aus Toluol)

3. Thermische Decarbonylierung des  $\mu$ -Methylen-Komplexes IIa und konsekutive Ligand-Addition. Eine Lösung von 250 mg (0.55 mmol) IIa in 50 ml THF wird in einem 100 ml-Schlenkkolben mit Intensivkühler solange unter Rückfluss gekocht, bis die CO-Abspaltung vollständig ist (IR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsverlaufs, vgl. Tab. 1). Spült man die Apparatur gelegentlich mit  $\text{N}_2$ , so ist in der Regel nach 7–10 h vollständiger Umsatz (IIa  $\rightarrow$  IIIa) erreicht. Der sehr luftempfindliche Komplex IIIa kann entweder in Substanz isoliert werden (Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum, Ausb. quantitativ) oder in Lösung unmittelbar der Umsetzung mit Diazoethan ( $\rightarrow$  IV) bzw. Schwefeldioxid ( $\rightarrow$  VI) zugänglich gemacht werden.

(a) ( $\mu$ -Carbonyl)( $\mu$ -ethyliden)( $\mu$ -methylen)bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt] (*Co-Co*) (IV). Die Lösung von IIIa in THF (s. o.) wird bei  $-70^\circ\text{C}$  mit überschüssigem Diazoethan versetzt (vgl. 2), auf Raumtemperatur aufgewärmt und nach 15 min. Rühren eingedampft (Ölpumpenvakuum). Bei Umkristallisation des Rückstands aus n-Pentan/Ether erhält man 91% reines IV (Fp.  $170-175^\circ\text{C}$ , Zers.). Analyse Gef.: C, 63.00, H, 7.97, Co, 25.33.  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{O}$  ber.: C, 62.88; H, 7.92; Co, 25.71%; Molmasse 458.42 (458. FD-MS, aus Toluol).

(b) ( $\mu$ -Carbonyl)( $\mu$ -methylen)( $\mu$ -schwefeldioxid(*S*))bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt] (*Co-Co*) (VI). Die Lösung von IIIa in THF (s. o.) wird bei Raumtemperatur 3 min mit  $\text{SO}_2$ -Gas behandelt. Nach dem alsbald auftretenden Farbumschlag von Tiefbau nach Grün engt man im Vakuum vollständig ein, wäscht den dunkelgrünen, festen Rückstand mit wenig n-Pentan und kristallisiert das Rohprodukt aus Methylenchlorid/Diethylether um ( $-35. . . -78^\circ\text{C}$ ). Ausb. 94%. Metallisch glänzende Kristalle. Zers.  $225^\circ\text{C}$  (abgeschmolzene Kapillare). Unlöslich in Petrolether, mässig löslich in Diethylether, vorzüglich löslich in Methylenchlorid, Aceton und Tetrahydrofuran. Die Lösungen sind luftempfindlich. Analyse Gef.: C, 52.79, H, 6.21; Co, 23.95, N, 0.03; S, 6.53.  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{O}_3\text{S}$  ber.: C, 53.45, H, 6.52, Co 23.84;

N, 0.00; S, 6.49%; Molmasse 494.43 (494, FD-MS, aus Toluol).

4.  $\mu$ -Schwefeldioxid(S)-bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-cobalt](Co—Co) (V). Durch eine Lösung von 222 mg (0.5 mmol) I in 60 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur unter Rühren ein schwacher Strom trockenen SO<sub>2</sub>-Gases geleitet. Binnen 5 min erfolgt ein Farbumschlag von Grün nach Braun. Die Lösung wird anschliessend im Wasserstrahlvakuum zur Trockne gebracht. Der mikrokristalline Rückstand ergibt nach gründlichem Waschen mit n-Pentan und nachfolgender Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (2/1; -35 . -78°C) sowie kurzzeitiger Trocknung im Hochvakuum analysenreines V. Ausb. 243 mg (96%) Violette, metallisch glänzende Rauten und/oder Würfel, die einige Stunden an Luft haltbar sind und sich ab 142°C unter teilweisem Schmelzen und Bildung von gleichzeitig sublimierendem ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub> zersetzen (geschlossene Kapillare). Mit brauner Farbe sehr gut löslich in Benzol, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, mässig löslich in n-Pentan, Diethylether und Aceton. Die Lösungen sind oxidationsempfindlich. Analyse Gef.: C, 51.66; H, 5.89; Co, 23.25; S, 6.44 C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S ber. C, 51.97; H, 5.94, Co, 23.18, S, 6.31%, Molmasse 508.41 (Gef. 508; FD-MS, aus Toluol).

## Literatur

- 1 D A Clemente B Rees G Bandoli M Cingri Biagini B Reiter und W A Herrmann Inorg Chem in Vorbereitung XXVIII Mittel W A Herrmann Ch Bauer G Knechbaum, H Kunkely, M L Ziegler, D Speth und E Guggolz Chem. Ber., im Druck.
- 2 Übersichtsartikel (a) W.A. Herrmann Adv Organometal Chem, 21 (1982), im Druck (b) W A Herrmann Pure Appl. Chem im Druck
- 3 (a) W A Herrmann, Ch. Bauer, J Plank, W. Kalcher, D. Speth und M L Ziegler Angew. Chem Int Edit Engl, 20 (1981) 193 (b) A D. Clauss P A. Dimas und J R. Shapley J Organometal Chem, 201 (1980) C31 (c) N M. Boag M. Green R N Mills, G N Pam und F.G A Stone, J C S Chem Commun, (1980) 1171; (d) W.A. Herrmann und C. Bauer, J. Organometal Chem 204 (1981) C21, (e) Ch. Bauer und W.A. Herrmann, ibid, 209 (1981) C13, (f) W A. Herrmann und Ch Bauer, Chem Ber im Druck (g) Ch Bauer, E Guggolz, W A Herrmann, G. Knechbaum und M L Ziegler, Angew Chem, im Druck; (h) W A Herrmann, J Plank, Ch Bauer, M L Ziegler, L Guggolz und R Alt, Z Anorg Allgem. Chem im Druck, (i) W A Herrmann und J Huggins, Chem Ber, im Druck (j) P A Dimas und R J Shapley, J Organometal. Chem, im Druck
- 4 W A Herrmann J M. Huggins B. Reiter und Ch. Bauer, J. Organometal. Chem 214 (1981) C19
- 5 L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- 6 W A. Herrmann und J M. Huggins in Vorbereitung
- 7 (a) I Bernal, J D Korp, M G. Reisner und W A Herrmann, J Organometal Chem, 139 (1977) 321, zit Lit. (b) I. Bernal, M. Creswick und W A. Herrmann Z. Naturforsch B, 34 (1979) 1345.
- 8 T R. Halbert M E. Leonowicz und D J Maydonovitch, J Am. Chem Soc 102 (1980) 5101
- 9 (a) Vgl W A Herrmann, J Plank, D Riedel, M L Ziegler, K Weidenhammer, E Guggolz und M L Ziegler, J Am Chem. Soc 103 (1981) 63 (b) W P Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, Metallorganische Komplexverbindungen, in G. Brauer (Hrsgb) Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie 3. Aufl., 3. Band, S. 1799 ff., Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 10 (a) W I. Bailey Jr D.M. Collins, F.A Cotton, J C. Baldwin und W C Kaska, J. Organometal. Chem 165 (1979) 373 (b) R Ginsburg L M Cirjak und L F Dahl, J C S. Chem. Commun, (1979) 468