

**Preliminary communication**

---

**ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE**

**XVII\*. CARBEN-ADDITION AN EINE Fe=Fe-BINDUNG: SYNTHESE DES ERSTEN  $\mu$ -METHYLEN(NITROSYL)-KOMPLEXES**

WOLFGANG A. HERRMANN\* und CHRISTINE BAUER

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

(Eingegangen den 27. Oktober 1980)

**Summary**

The diazoalkane method has been utilized for the simple synthesis of the first known example of a  $\mu$ -methylene(nitrosyl) complex: bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\mu$ -nitrosyl)iron] ( $Fe=Fe$ ), (I) which reacts with diazomethane (II) in the temperature range  $-80$  to  $+25^\circ C$  to give  $\mu$ -methylenebis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-nitrosyliron] ( $Fe-Fe$ ) (III) as a black, crystalline, air-stable compound which was characterized by elemental analysis, IR,  $^1H$  NMR and mass spectra. The successful synthesis of III points to the general applicability of the carbene addition reaction onto metal–metal multiple bonds.

---

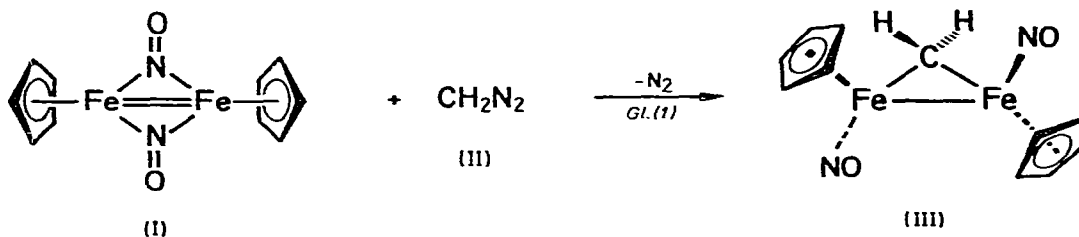
Übergangsmetall–Methylen-Komplexe mit brückengebundenen  $CH_2$ -Funktionen [2] haben in letzter Zeit aus strukturchemischen [2], spektroskopischen [2], bindungstheoretischen [3] und reaktionsmechanistischen Gründen [2,4] erhebliches Interesse geweckt. In der erstaunlichen Reaktivität dieser Verbindungsklasse [2,4,5] glaubt man enge Parallelen zu Elementarschritten katalytisch wichtiger Reaktionen, wie z.B. der Fischer–Tropsch-Synthese, erkannt zu haben [5]. Für die Synthese von  $\mu$ -Methylen-Komplexen bieten sich das breite Spektrum der Diazoalkane [1,2,6], geminale Dihaloalkane [5,7], Acetylene [8], die Addition von Fischer-Carbenen an koordinativ ungesättigte Organometall-Komplexe [9] und neuerdings auch die Wittig-Reaktion von  $\mu$ -Carbonyl-Komplexen an [10].

Die kürzlich entdeckte, von Diazoalkanen ausgehende Carben-Addition an Metall–Metall-Mehrfachbindungen ist ein besonders einfaches, übersichtliches

\*XVI. Mitteilung s. Ref. 1.

und ergiebiges Verfahren zum Aufbau von Dimetallacyclopropanen des Typs  $L_x M-CRR'-ML_x$ , das auch die Synthese von  $CH_2$ -verbrückten Komplexen einschliesst [1,11]; am Beispiel der Umsetzung von  $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-CO)]_2$  mit einer repräsentativen Auswahl von aliphatischen Diazoverbindungen konnten hierbei die dreifach-verbrückten Primärprodukte isoliert und analytisch, spektroskopisch sowie röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden [1,12]. Während jedoch sämtliche bisher bekannten  $\mu$ -Methylen-Komplexe noch Kohlenmonoxid oder Phosphine als Liganden enthalten, beschreiben wir hier die nach dem Carben-Additionsverfahren verlaufende Synthese des ersten  $\mu$ -Methylen(nitrosyl)-Komplexes.

Einwirkung von überschüssigem Diazomethan (II) auf eine Suspension des zweikernigen, formal eine Metall—Metall-Doppelbindung aufweisenden Nitrosyleisen-Komplexes  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(\mu-NO)]_2$  (I) [13] in Tetrahydrofuran führt unter  $N_2$ -Eliminierung in rascher Reaktion zum  $\mu$ - $CH_2$ -Komplex III, der ohne vorherige Chromatographie unmittelbar durch Kristallisation der mit n-Pentan ausgezogenen Rohprodukte in analysenreiner Form in 75–90% Ausbeute erhältlich ist (Gl. 1).



$\mu$ -Methylen-bis[ $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)nitrosyleisen] ( $Fe-Fe$ ) (III) bildet braunschwarze, luftstabile Kristalle, die in praktisch allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut löslich sind. Die aus der Totalanalyse abgeleitete Zusammensetzung der Verbindung wird durch das übersichtliche Massenspektrum bestätigt (Varian CH5;  $T_E$  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 ( $^{56}Fe$ ) ein intensives Molekül-Ion ( $m/e$  316; rel. Int. 58%) sowie die davon ausgehende Fragmentierung auf. Der schlüssige Konstitutionsbeweis erfolgt anhand der IR- sowie  $^1H$ -NMR-Spektren: Die NO-Valenzschwingungen von III verursachen eine intensive Bande bei  $1736\text{ cm}^{-1}$  (n-Pentan) bzw.  $1713\text{ cm}^{-1}$  (1720 Sch; KBr), die im Vergleich zu der  $\nu(\mu-NO)$ -Bande der Startverbindung I um mehr als  $200\text{ cm}^{-1}$  (!) hochfrequent verschoben ist (1514(Sch), 1506sst, 1498s, 1490sst [KBr] [13]) und damit für die Nitrosyl-Liganden den terminalen Koordinationstyp nachweist. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum (THF- $d_6$ ; int.-TMS; 32°C) erscheint neben einem scharfen Singulett der Cyclopentadienyl-Protonensätze ( $\delta$  5.04; 5 H) in dem für  $\mu$ - $CH_2$ -Protonen typischen Tieffeldbereich [14] die Resonanz der Methylen-Protonen ( $\delta$  8.07; Singulett; 1 H). Somit dürfte der Eisen-Komplex III ebenso wie die konfigurationsstabilen, röntgenstrukturanalytisch charakterisierten analogen Mangan- und Rhodium-Komplexe  $\mu$ - $CH_2[Mn(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)]_2$  [6,14] bzw.  $\mu$ - $CH_2[Rh(CO)(\eta^5-C_5R_5)]_2$  (R = H [15],  $CH_3$  [12]) ausschliesslich in der *trans*-Konfiguration vorliegen. Eine endgültige Entscheidung hierüber erwarten

wir von einer bereits in Arbeit befindlichen Röntgenstrukturanalyse [12].

Die hier nachgewiesene, zur Carben-Addition mit gleichzeitiger Öffnung der Nitrosyl-Brücken führende hohe Reaktivität der Fe=Fe-Doppelbindung von I gegenüber Diazoalkanen lässt vermuten, dass dieses übersichtliche Synthesprinzip für  $\mu$ -Methylen-Komplexe von allgemeiner Anwendbarkeit ist.

### Arbeitsvorschrift

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Schlenk-Technik) wird eine Suspension von 1.51 g (5.0 mmol)  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-NO})]_2$  (I) [13] in 50 ml Tetrahydrofuran bei  $-80^\circ\text{C}$  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 Raumtemperatur 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 Raumtemperatur aufwärmen. Im Verlaufe der Carbenadditions-Reaktion nimmt die ursprünglich hellbraun gefärbte Suspension einen sattbraunen Farbton an; der Komplex III geht bei seiner Bildung sofort in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird nun im Wasserstrahlvakuum bei max.  $30^\circ\text{C}$  zur Trockne eingengt. Nach der sich anschliessenden Extraktion des braunen, pulvrigen Rückstands mit 40 ml n-Pentan und Filtration des Extrakts wird auf ca. 30 ml eingengt und die rostbraune Lösung bei  $-15$  bis  $-35^\circ\text{C}$  der Kristallisation überlassen. Hierbei scheiden sich zentimeterlange, braunschwarze, metallisch glänzende Nadeln und/oder Spiesse ab, die 3 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden. Aus den auf das halbe Volumen eingengten Mutterlaugen kristallisiert weiteres III ( $-35$  bis  $-78^\circ\text{C}$ . Gesamtausbeute 1.18–1.42 g (75–90%). Fp.  $98^\circ\text{C}$  (schlagartige Zersetzung; abgeschmolzene Kapillare).

Elementaranalyse: Gef. C, 41.90; H, 3.84; Fe, 35.23, N, 8.90, O, 10.18.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (315.9) ber.: C, 41.82; H, 3.83; Fe, 35.35; N, 8.87; O, 10.13%. Molmasse 316 (massenspektrometrisch, bez. auf  $^{56}\text{Fe}$ ). Die kristalline Verbindung ist in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre unter Ausschluss von Feuchtigkeit monatelang ohne Zersetzung haltbar und löst sich sehr gut in n-Pentan, Benzol, Tetrahydrofuran und ähnlichen inerten Lösungsmitteln. Lösungen in Chloroform sind dagegen nur kurzzeitig haltbar.

### Literatur

- 1 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 800; (b) W.A. Herrmann, *Advan. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 3 P. Hofmann, *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 18 (1979) 554; A.R. Pinhas, T.A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, 63 (1980) 29.
- 4 W.A. Herrmann, J. Plank, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 19 (1980) 651; W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5906; W.A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz und B. Balbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.
- 5 Ch.E. Sumner jr., P.E. Riley, R.E. Davis und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1752; R. Pettit, 2nd Intern. Symp. Homogeneous Catalysis, Düsseldorf, 1.–3.9.1980.
- 6 W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 245.
- 7 K.H. Theopold und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5694.
- 8 D.L. Davies, A.F. Dyke, A. Endesfelder, S.A.R. Knox, P.J. Naish, A.G. Orpen, D. Plaas und G.E. Taylor, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) C43; zit. Lit.

- 9 T.V. Ashworth, J.A.K. Howard und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1980) 1609; zit. Lit.
- 10 R. Korswagen, R. Alt und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 11 (a) A.D. Clauss, P.A. Dimas und J.R. Shapley, *J. Organometal. Chem.*, im Druck; (b) N.M. Boag, M. Green, R.M. Mills, G.N. Pain, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- 12 M.L. Ziegler, W.A. Herrmann et al., unveröffentlichte Ergebnisse 1980.
- 13 H. Brunner, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 173; Röntgenstruktur: J.L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V.W. Day und D.A. Iske, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) C16.
- 14 M. Creswick, I. Bernal und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) C39.
- 15 W.A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 73.