

*Journal of Organometallic Chemistry*, 240 (1982) 381–393  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

### XXXIII \*. PRIMÄRKOMPLEXIERUNG VON DIAZOALKANEN AN METALL–METALL-MEHRFACHBINDUNGEN; EIN WEITERER KOORDINATIONSTYP

LINDA K. BELL, WOLFGANG A. HERRMANN \*, GANGOLF W. KRIECHBAUM

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main (B.R.D.)*

HEIKE PFISTERER und MANFRED L. ZIEGLER

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg I (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. Juni 1982)

#### Summary

An unexpected novel coordination mode of diazoalkanes has been verified via addition of 2-diazopropane to the metal–metal triple bond of bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)molybdenum] ( $Mo \equiv Mo$ ). The dinuclear 1:1 addition product isolated in nearly quantitative yield is structurally characterized by a bent, 4-electron type  $\eta^1 : \eta^2$ -diazoalkane ligand, with the terminal nitrogen atom symmetrically bridging the metal–metal “single bond” ( $d(MoMo)$  305.0(2) pm;  $d(Mo-N(1))$  212.0(12) and 212.6(10) pm, respectively) and the second nitrogen atom being bonded to one molybdenum atom only ( $d(Mo-N(2))$  213.4(13) pm).

#### Zusammenfassung

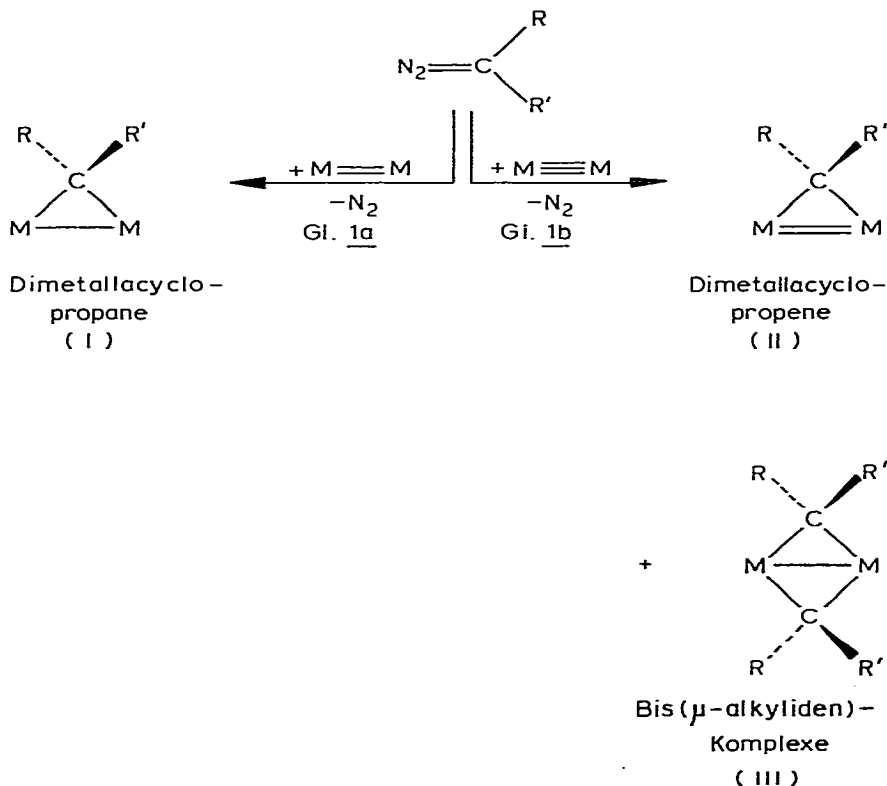
Ein unerwarteter, neuartiger Komplexierungsmodus der Diazoalkane konnte durch Addition von 2-Diazopropan an die Metall–Metall-Dreifachbindung von Bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän] ( $Mo \equiv Mo$ ) verifiziert werden: Das in nahezu quantitativer Ausbeute isolierte zweikernige 1:1 Additionsprodukt ist strukturell durch eine gewinkelte, als 4-Elektronen-Ligand fungierende  $\eta^1 : \eta^2$ -Diazoalkan-Brücke charakterisiert. Während das endständige Stickstoffatom

\* XXXII. Mitteil.: Ref. 1. Wir danken der Royal Society, London, für ein Forschungsstipendium (L.K.B.) und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium (G.W.K.).

eine Metall–Metall–“Einfachbindung” symmetrisch überbrückt ( $d(\text{MoMo})$  305.0(2) pm;  $d(\text{Mo–N(1)})$  212.0(12) bzw. 212.6(10) pm), ist das Diazostickstoffatom N(2) nur an eines der beiden Metallzentren gebunden ( $d(\text{Mo–N(2)})$  213.4(13) pm).

## Einleitung

Das wohldokumentierte Synthesepotential der leicht zugänglichen und überdies meist problemlos handhabbaren Diazoalkane in der Organometall-Chemie [2] wird seit der erstmaligen Darstellung der Methylenkomplexe  $(\mu\text{-CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) [3] von zahlreichen Arbeitskreisen insbesondere zum Aufbau von Methylen- und Alkyliden-Brücken (I) erfolgreich genutzt [4]. Hier zeichnet sich die Methylen-Übertragung auf Metall–Metall-Doppelbindungen sowohl durch den übersichtlichen, hohe Produktausbeuten nach sich ziehenden Reaktionsverlauf als auch durch allgemeine Anwendbarkeit aus [4–6]. Trotz der präparativen Vorzüge der von Diazoalkanen ausgehenden Alkyliden-Addition an koordinativ und elektronisch ungesättigte M–M-Systeme (Gl. 1a) ist über den Mechanismus dieses Reaktionstyps nichts bekannt. Da Metall–Metall-Dreifachbindungen auf formal analoge Weise den Weg zu Dimetallacyclopropenen (II) und/oder Bis( $\mu$ -alkyliden)-Komplexen (III) zu ebnen imstande sein sollten (Gl. 1b), galt unser Interesse



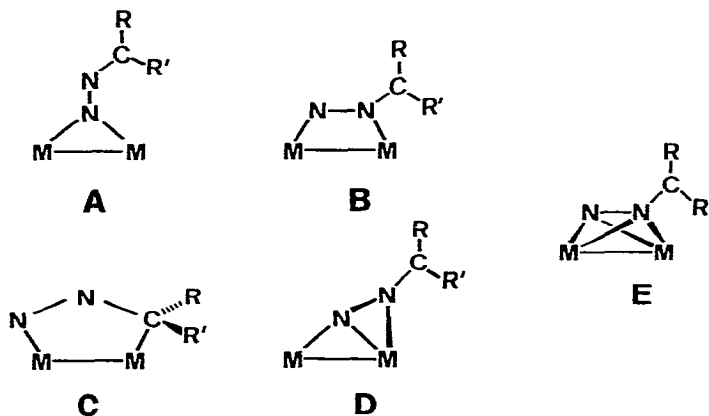
frühzeitig der Molybdän-Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$  (1b) sowie dessen Pentamethylcyclopentadienyl-Derivat 1a als den Schulbeispielen für

nucleophile MM-Dreifachbindungen [7,8]. Erste von Curtis et al. veröffentlichte Ergebnisse hatten jedoch Zweifel darüber aufkommen lassen, ob das erwartete Produktspektrum erzielbar ist [9,10], denn die Dimetallacyclopropen-Struktur II wird bei Verwendung von **1b** weder mit Aryldiazoalkanen [9,10] noch mit Diazocyclopentadien [11] verifiziert. Hier greifen vielmehr die zur Koordination befähigten Brückensubstituenten tiefgreifend in die Strukturchemie der formalen  $\mu$ -Methylen-Komplexe ein. Andererseits bieten die Molybdän-Komplexe **1a** [8] und **1b** [9,10] wegen ihrer besonderen Fähigkeit zur Bildung stabiler Diazoalkan-Komplexe die Möglichkeit, den Koordinationstyp der intakten Diazoliganden auf seine Bedeutung für die Konstitution der im Zuge der  $N_2$ -Eliminierung auftretenden Folgeprodukte auszuloten. Diese Zielsetzung verfolgend, konnten wir bei der systematischen Variation der Diazoalkan-Substrate unlängst den Bruch der Metall-Metall-Dreifachbindung durch chelatisierende  $\alpha$ -Diazoketone nachweisen [1] und haben jetzt am Beispiel des 2-Diazopropans einen neuen Komplexierungsmodus für aliphatische Diazokohlenwasserstoffe aufgefunden.

### Zur Konstitution von Diazoalkan-Brücken

Die Addition von Diazoalkanen an ungesättigte Metall-Metall-Bindungen lässt das Auftreten von fünf grundsätzlich voneinander verschiedenen, spektroskopisch jedoch derzeit noch nicht zweifelsfrei identifizierbaren Konstitutionsisomeren erwarten:

SCHEMA 1



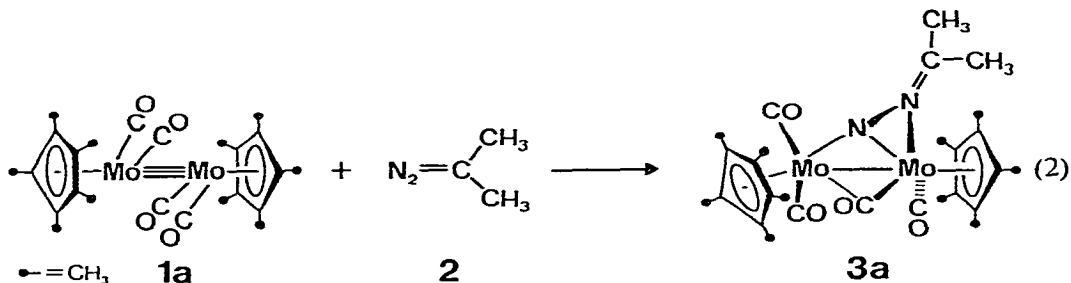
Raumerfüllende Substituenten R bzw. R' des Diazoliganden oder sterisch anspruchsvolle Liganden der Komplexkomponenten sollten zwar die endständige Verbindung A besonders favorisieren [12,13], aber auch die bisher nicht in Betracht gezogene  $\eta^1: \eta^2$ -Komplexierung D noch möglich erscheinen lassen. Bei letzterer ist nämlich eine beträchtliche Kopplung der Diazoalkan-Ebene (N,N',C) gegen die Ebene des Strukturelements  $M-N-M$  zu erwarten. Aus diesem Grunde können die Geometrieänderungen der metallorganischen Edukte auf ein Mindestmass beschränkt bleiben. Das  $[2+2]$ -Cycloaddukt B, bisher nicht realisiert, ist auf Metallzentren mit stark kontrahierter Ligandsphäre angewiesen, da sich hier die Alkylden-Substituenten stärker als in den Isomeren A und D dem Metallfragment

annähern. Noch gravierender sollten sterische Faktoren die Beständigkeit der [2 + 3]-Cycloaddukte **C** beeinflussen, in denen zusätzlich zur *N*-Koordination eine alkylartige Bindungsbeziehung des Diazokohlenstoffatoms zu einem der beiden Metalle vorliegt. Dieser Strukturtyp repräsentiert eine metallorganische Variante der Pyrazoline, die ihrerseits als oftmals isolierbare Zwischenstufen bei der Cyclopropanierung von Olefinen mithilfe von Diazoalkanen durchlaufen werden [14]. Die fünfgliedrigen Metallacyclen **C** sollten der nachfolgenden, zu Dimetallacyclopropanen führenden  $N_2$ -Eliminierung einen viel geringeren Widerstand entgegensetzen als alle anderen hier vorgestellten Isomere. Verbindungen der Struktur **C** sind bisher nicht authentisiert und entziehen sich somit einer Abschätzung ihrer mechanistischen Bedeutung für die Diazoalkan-Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungen. Interessanterweise geben dem Konstitutionstyp **A** zugehörige Molybdän-Komplexe bei thermischer Belastung den Diazostickstoff frei, um in intramolekularer (!) Reaktion die entsprechenden  $\mu$ -Methylen-Derivate zu bilden [9a,10]. In diese Umwandlung schalten sich zweifellos weitere Konstitutionsisomere ein, wobei insbesondere die Metallacyclen **C** (hier: M=M-Doppelbindung) zu diskutieren und bei Verwendung geeigneter Diazoalkane sowie additionsbereiter M-M-Mehrfachbindungssysteme ebenso wie die Isomeren **B**, **D** und **E** möglicherweise sogar in Substanz isolierbar sind.

### Präparative Ergebnisse

Wir verfolgten daher zunächst das Ziel, die bisher unbekanntenen Bauprinzipien **B**–**E** zu verifizieren und diese anschliessend einer vergleichenden Studie ihrer Reaktivität zu unterziehen. Da koordinationsfähige Substituenten **R** bzw. **R'** (z.B. Keto-Funktionen) die Strukturvielfalt der Primäraddukte nochmals erweitern [1.15] und damit die in erster Linie interessierende Komplexchemie des Diazoskeletts maskieren, fiel unsere Wahl auf 2-Diazoopropan (**2**) als einem der einfachsten Vertreter dieser Verbindungsklasse.

Die Umsetzung von überschüssigem **2** mit dem Molybdän-Komplex **1a** in Tetrahydrofuran/Diethylether verläuft bei 0°C rasch und praktisch quantitativ unter 1:1-Addition des intakten Diazoalkans an die Metall-Metall-Dreifachbindung (Gl.2). Durch Kristallisation erhält man das Reaktionsprodukt **3a** unmittelbar in



Form grüner, metallglänzender Nadeln, die sich in polaren organischen Solventien wie Chloroform, Tetrahydrofuran und Aceton sehr gut lösen. Die Verbindung ist in Lösung weitgehend lichtbeständig, ergibt aber bei thermischer Belastung (Toluol; Rückflussbedingungen) unter CO-Verlust ein blaues, luftempfindliches, gut kristallisierendes Folgeprodukt der Bruttozusammensetzung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3\text{-}$

(CN)[NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit bisher nicht schlüssig geklärter Konstitution. Die spektroskopischen Daten finden sich mit einer Formulierung im Einklang, die eine metallverbrückende Propylidenimin-Funktion sowie eine terminale CN-Gruppe vorsieht ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2212 cm<sup>-1</sup>; KBr). Die abschliessende Strukturzuordnung bleibt jedoch einer in Arbeit befindlichen Röntgenstrukturanalyse vorbehalten.

Der Molybdän-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  (**1b**) schliesst sich hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber 2-Diazopropan (**2**) seinem strukturchemischen analogen Derivat **1a** nahtlos an und ergibt unter gleichen Bedingungen den entsprechenden 2-Diazopropan-Komplex  $[\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  (**3b**), der nach Ausweis einer Röntgenstrukturanalyse [18] hinsichtlich der wichtigsten Strukturcharakteristika der Verbindung **3a** entspricht.

Obwohl die spektroskopischen Daten des 2-Diazopropan-Komplexes **3a** mit dem bekannten Koordinationstyp A (Schema 1) nicht im Widerspruch zu stehen schienen (vgl. Ref. 9a), führten wir zur Absicherung eine Röntgenstrukturanalyse durch, die ein überraschendes Ergebnis erbrachte.

### Molekülstruktur: $\eta^1$ : $\eta^2$ -Koordination des Diazoalkans

Die Röntgenstrukturanalyse (Tab. 1–4) zeigt, dass sich die in **3a** vorliegende Diazopropan-Brücke der Strukturchemie des bekannten Diphenyldiazomethan-Derivats nicht anschliesst: Hatte sich letzteres als Beispiel für den Komplexstyp A mit einem die Metall–Metall-Bindung unsymmetrisch verbrückenden Diazo-Liganden ausgewiesen [9a,10], so verwirklicht **3a** erstmals die isomere Konstitution D, bei der

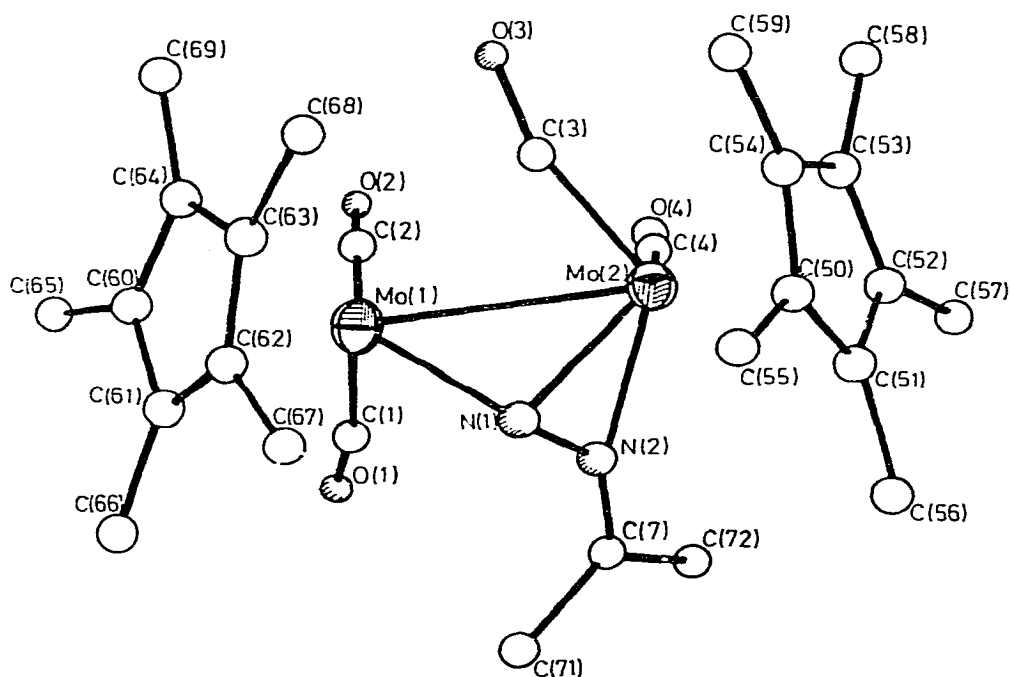


Fig. 1. Molekülstruktur des Reaktionsprodukts **3a**  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_2\text{CN}_2]$ .

die Distickstoffgruppe über die terminale Brückenkoordination hinaus mit dem in A unkomplexierten Stickstoffatom an ein Metallzentrum gebunden ist (hier: N(2)–Mo(2)). Der zu 305.0(2) pm gefundene MoMo-Abstand ist mit einer Einfachbindung im Einklang [16,17] und weist der Diazobrücke die Funktion eines 4-Elektronen-Liganden zu. Dieselbe Elektronenbilanz weist zwar auch der Diphenyldiazomethan-Baustein im stöchiometrisch analogen Komplex  $[\text{N}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  (**4**) auf, doch ist hierfür ausschliesslich das terminale N-Atom zuständig, während bei **3a** die gesamte Diazogruppe der Metallkoordination unterliegt. Diese Strukturalternanz war umso weniger voraussagbar, als sich die Methyl-Substituenten in **3a** von den Phenylgruppen in **4** bestenfalls durch einen

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) DES  $\mu$ -DIAZOPROPAN-KOMPLEXES **3a**<sup>a</sup>

Atom	x/a	y/b	z/c
Mo(2)	8038(2)	5478(1)	0903(1)
Mo(1)	6986(2)	3880(1)	1688(1)
N(1)	8201(15)	3957(7)	0918(5)
N(2)	7301(15)	4217(9)	0472(6)
C(1)	5278(19)	3312(13)	1268(7)
O(1)	4222(13)	2956(8)	1092(5)
C(2)	5202(20)	4618(13)	1919(7)
O(2)	4054(15)	5038(8)	2054(5)
C(3)	7843(19)	5727(9)	1705(7)
O(3)	7853(14)	6101(7)	2168(4)
C(4)	5892(17)	6103(11)	0902(7)
O(4)	4775(14)	6415(9)	0918(6)
C(50)	0705(17)	5638(11)	0622(7)
C(51)	9762(19)	5712(12)	0130(8)
C(52)	8872(19)	6532(12)	0207(8)
C(53)	9159(17)	6942(10)	0739(7)
C(54)	0302(18)	6390(11)	1000(7)
C(55)	1873(19)	4852(10)	0714(7)
C(56)	9893(23)	5078(14)	-0390(7)
C(57)	7813(22)	6950(12)	-0242(7)
C(58)	8555(20)	7896(11)	0998(8)
C(59)	1131(17)	6600(11)	1546(7)
C(60)	6711(18)	2917(10)	2472(7)
C(61)	7569(17)	2376(11)	2046(7)
C(62)	9103(20)	2830(13)	2018(7)
C(63)	9035(20)	3653(12)	2353(8)
C(64)	7592(16)	3726(11)	2658(7)
C(65)	5198(21)	2581(13)	2699(7)
C(66)	7216(22)	1431(10)	1780(8)
C(67)	10359(20)	2523(13)	1639(8)
C(68)	0392(19)	4295(13)	2497(9)
C(69)	7144(25)	4417(12)	3126(7)
C(7)	6661(21)	3737(13)	0065(7)
C(71)	6859(26)	2641(11)	0055(7)
C(72)	5751(22)	4256(12)	-0365(7)

<sup>a</sup> Die vollständigen Listen der Atomkoordinaten und alle übrigen Daten zur Röntgenstrukturbestimmung sind von den Autoren (M.L.Z. und W.A.H.) erhältlich.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE MOLEKÜLPARAMETER DES  $\mu$ -DIAZOPROPAN-KOMPLEXES 3a

<i>Bindungslängen (pm)</i>			
Mo(1)–Mo(2)	305.0(2)	Mo(1)–C(60)	230.8(15)
Mo(2)–N(2)	213.4(13)	Mo(1)–C(61)	232.0(16)
Mo(1)–N(1)	212.0(12)	Mo(1)–C(62)	248.8(18)
Mo(2)–N(1)	212.6(10)	Mo(1)–C(63)	241.1(18)
Mo(1)–C(1)	196.6(17)	Mo(1)–C(64)	237.4(16)
Mo(1)–C(2)	195.0(18)	Mo(2)–C(50)	243.8(15)
Mo(2)–C(3)	194.5(15)	Mo(2)–C(51)	239.9(18)
Mo(2)–C(4)	207.1(15)	Mo(2)–C(52)	233.0(17)
N(2)–C(7)	130.3(22)	Mo(2)–C(53)	229.9(15)
C(7)–C(71)	153.9(24)	Mo(2)–C(54)	236.7(16)
C(7)–C(72)	148.4(25)	C(50)–C(51)	143.6(24)
C(1)–O(1)	113.0(21)	C(51)–C(52)	139.7(24)
C(2)–O(2)	120.6(22)	C(52)–C(53)	141.0(23)
C(3)–O(3)	121.7(18)	C(53)–C(54)	140.5(22)
C(4)–O(4)	107.2(20)	C(54)–C(50)	142.4(22)
<i>Bindungswinkel (grad)</i>			
Mo(1)–N(1)–Mo(2)	91.8(4)	Mo(1)–C(1)–O(1)	171.2(15)
Mo(1)–Mo(2)–N(1)	44.0(3)	Mo(1)–C(2)–O(2)	176.8(14)
Mo(1)–Mo(2)–N(2)	66.4(4)	Mo(2)–C(3)–O(3)	164.0(12)
Mo(1)–N(1)–N(2)	113.1(9)	Mo(2)–C(4)–O(4)	177.7(16)
N(1)–N(2)–Mo(2)	70.9(7)	Mo(1)–Mo(2)–C(3)	60.3(4)
Mo(2)–N(2)–C(7)	155.4(12)	Mo(1)–Mo(2)–C(4)	91.9(5)
N(1)–N(2)–C(7)	133.3(13)	Mo(2)–Mo(1)–C(1)	102.3(5)
N(2)–C(7)–C(71)	118.2(15)	Mo(2)–Mo(1)–C(2)	91.6(5)
N(2)–C(7)–C(72)	119.4(16)		
C(71)–C(7)–C(72)	122.4(15)		
Mo(2)–N(1)–N(2)	71.6(7)		
<i>Nichtbindende Abstände (pm)</i>			
C(1)···Mo(2)	396.5	O(4)···C(2)	347.4
C(7)···Mo(1)	387.2	C(2)···Mo(2)	366.5
C(4)···Mo(1)	374.4	N(2)···Mo(1)	294.1
O(3)···Mo(1)	338.8		

etwas stärker ausgeprägten +I-Effekt unterscheiden. Da die sterischen Ansprüche beider Substituenten in den vorliegenden Fällen keine tiefgreifenden strukturellen Konsequenzen für die resultierenden Komplexe nach sich ziehen sollten, auch das Derivat  $[\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  (**3b**) besitzt die Konstitution D [18], scheint die erhöhte Basizität des Diazopropan die zusätzliche Komplexierung des N(2)-Atoms zu ermöglichen. Im einzelnen verdienen die folgenden Strukturmerkmale eine gesonderte Diskussion:

(1) Das endständige Stickstoffatom N(1) überbrückt die Metall–Metall-Bindung symmetrisch. Die Mo–N(1)-Abstände zeigen mit 212.0(12) bzw. 212.6(10) pm typische Einfachbindungen an. Im Gegensatz hierzu liegt in **4**, vermutlich aus elektronischen Gründen, eine stark unsymmetrische  $\eta^1$ -Diazoalkan-Brücke vor, die mit dem Metallfragment über eine Mo–N-Einfachbindung (208.3(8) pm) und eine kürzere, erheblichen Doppelbindungscharakter aufweisende Bindung (191.4(8) pm)

TABELLE 3

BESTE EBENEN UND INTERPLANARWINKEL (GRAD) DES  $\mu$ -DIAZOPROPAN(2)-KOMPLEXES 3a

Ebene A: (0.0)	Mo(1) * 0.0	Mo(2) * 0.0	N(1) * 0.0	N(2) -118.35	
Ebene B: (36.21)	Mo(1) * -19.02	Mo(2) * 0.72	N(1) * 57.7	N(2) * -39.4	
Ebene C: (0.0)	Mo(2) * 0.0	N(1) * 0.0	N(2) * 0.0	Mo(1) -193.44	
Ebene D: (0.0)	Mo(1) * 0.0	N(1) * 0.0	N(2) * 0.0	Mo(2) 200.61	
Ebene E: (0.0)	Mo(1) * 0.0	C(1) * 0.0	C(2) * 0.0	Mo(2) 297.93	N(1) 161.06
Ebene F: (0.0)	Mo(2) * 0.0	C(3) * 0.0	C(4) * 0.0	Mo(1) -262.69	N(1) -185.44
Ebene G: (0.0)	N(1) * 0.0	N(2) * 0.0	C(7) * 0.0	Mo(1) -191.23	Mo(2) 15.77
Ebene H: (0.3)	N(2) * -0.19	C(7) * 0.52	C(71) * -0.16	C(72) * -0.17	N(1) 0.46
Ebene J: (0.0)	C(7) * 0.0	C(71) * 0.0	C(72) * 0.0	N(1) -2.18	N(2) -1.94
Ebene K: (1.26)	C(50) * 1.35	C(51) * -1.77	C(52) * 1.54	C(53) * -0.67	C(54) * -0.44
Ebene L: (2.94)	C(60) * 2.45	C(61) * -3.83	C(62) * 3.97	C(63) * -2.59	C(64) * 0.0

*Interplanarwinkel (Winkel zwischen den Normalen der Ebenen)*

	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L
A	27.2	65.9	70.8	101.4	69.2	64.5	64.5	64.9	64.2	49.5
B		45.4	88.4	94.3	78.1	45.9	45.5	45.9	59.2	55.9
C			83.9	53.6	63.2	4.5	3.8	3.4	33.0	99.6
D				58.6	21.6	79.4	80.1	80.5	51.2	109.5
E					42.2	51.1	51.7	51.6	37.5	149.5
F						58.7	59.4	59.8	30.1	116.6
G							0.7	1.1	28.6	101.0
H								0.5	29.3	100.6
J									29.6	100.8
K										112.1

" Die Ebenen definierenden Atome sind mit \* gekennzeichnet. Die unter den Atomen angeführten Abstände sind in pm angegeben; die Standardabweichungen beziehen sich auf die definierte Ebene.



verknüpft ist. Letztere weicht in **3a** zugunsten einer  $\eta^2$ -Koordination der  $N_2$ -Funktion unter Einbeziehung des im Komplex **4** nicht komplexierten Stickstoffatoms N(2), welches jetzt zu Mo(2) praktisch denselben Bindungsabstand aufweist (213.4(13) pm) wie das Brückenkopfatom N(1).

(2) Die Äquidistanz der beiden Mo(2)–N-Bindungen erfordert zwangsläufig eine beträchtliche gegenseitige Abwinkelung der beiden Dreiringsysteme Mo(2), N(1), N(2) und Mo(1), N(1), Mo(2) (Interplanarwinkel  $65.9^\circ$ ; Tab. 3). Die resultierende dachartige Gerüstgeometrie findet auch in der Winkelsumme von N(1) ihren Niederschlag ( $276.5^\circ$ ) und verschafft dem brückengebundenen, pyramidal konfigurierten Stickstoffatom eine sterisch exponierte Position, während N(2) ebenso wie beide N-Atome der  $\eta^1$ -Brücke von **4** [9a,10] planar koordiniert ist (Winkelsumme N(2):  $359.6^\circ$ ). Mit allen bisher bekannten, auch einkernigen Komplexderivaten im Einklang ist in **3a** das Diazoalkan am mittleren Stickstoffatom abgewinkelt ( $133.3(13)^\circ$ ).

(3) Kaum beeinflusst durch die unterschiedliche Art der Metallfixierung findet man für **3a** und **4** praktisch identische N(1)–N(2)-Abstände (**3a**: 136.9(18) pm; **4**: 135.2(10) pm [9a]; Bindungsordnung 1.3). Auch die N=C-Gruppierungen weisen innerhalb der Signifikanzgrenze ( $3\sigma$ ) übereinstimmende Bindungslängen auf (**3a**: 130.3(22) pm; **4**: 127.9(12) pm [9a]; Bindungsordnung 1.9), die im Wertebereich von Doppelbindungen liegen [19] und den in einkernigen Diazoalkan-Komplexen gefundenen Werten entsprechen [20,21]. Das Kohlenstoffatom C(7) ist, erzwungen durch die zu N(2) verlaufende Doppelbindung, streng trigonal planar konfiguriert ( $sp^2$ -Hybridisierung). Die nahezu perfekte Koplanarität des gesamten Heterokumulenen-Liganden unter Einschluss des Metallzentrums Mo(2) (vgl. Tab. 3; Ebenenpaare C/J und G/J) gewährleistet einen mesomeren Bindungsausgleich zwischen der Propyliden(2)- und der Distickstoff-Funktion.

(4) Trotz der Umorientierung der Diazoalkan-Brücke und der Anwesenheit von zehn Methyl-Substituenten in den zentrisch gebundenen Ringliganden hat sich der strukturelle Habitus der  $Cp_2^*Mo_2(CO)_4$ -Baugruppe von **3a** gegenüber der Verbindung **4** nicht verändert. Besondere Erwähnung verdient die in beiden Fällen vorliegende semi-bridging Carbonylgruppe C(3)–O(3), deren Asymmetriefaktor [10] sich bei **3a** zu  $\alpha = 0.38 \pm 0.02$  errechnet und somit nach der von Curtis aufgefundenen Beziehung als Akzeptor-Brücke zu klassifizieren ist [10,22]. Während der Mo(1)–C(3)-Abstand mit 268.4 pm in den typischen Bereich quasi-verbrückender, an Molybdän gebundener CO-Liganden fällt [10,23], sind die übrigen Carbonyl-Gruppen für diesen Koordinationsmodus (Mo  $\cdots$  CO > 366 pm; Tab. 3) ausser Reichweite. Eine bindende Wechselwirkung liegt hier ebensowenig vor wie zwischen dem Sauerstoffatom O(3) und dem entfernteren Metallzentrum Mo(1) (338.8 pm). Aufgrund ihrer *trans*-Orientierung zur Diazopropan-Brücke ist die semi-bridging Carbonylgruppe in der Lage, überschüssige Elektronendichte vom Metallatom Mo(1) zu entfernen.

(5) Die Preisgabe der in **1a** (bzw. **1b**) vorliegenden  $M \equiv M$ -Dreifachbindung zugunsten der in **3a** und **4** [18] vorliegenden Einfachbindung ermöglicht den  $\pi$ -gebundenen Ringliganden eine nichtparallele Orientierung (Diederwinkel  $112.1^\circ$ ; Ebenenpaar K/L, Tab. 3) wie sie in Additionsprodukten von **1a** und **1b** sowie analogen Komplexen in aller Regel gefunden wird; Ausnahmen bilden die  $C_s$ -symmetrischen  $\mu$ -Alkyliden-Komplexe des Typs  $(\mu-CRR')[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(CO)]_2$ , in denen die Ringliganden zueinander parallel sind und senkrecht auf dem

Metall–Metall-Vektor stehen [4].

(6) Der formale Platzwechsel der Gerüstatome N(2) und C(7) ergibt den Dimethylcyanamid-Liganden,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{C}=\overline{\text{N}}^-$ , der in identischer Weise wie das isostere Dimethyldiazomethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}=\overline{\text{N}}^-$ , an das Metallgerüst von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  gebunden ist [24]. Die entsprechenden Strukturparameter weichen nur geringfügig voneinander ab. Diese auffallende Übereinstimmung legt für 3a eine alternative Bindungsbeschreibung nahe, wonach der N=N-Baustein eine  $\pi$ -Bindung zu Mo(2) ausbildet, während das terminale Stickstoffatom N(1) der zweiten Komplexhälfte als  $\sigma$ -Donator gegenübersteht. Diese Interpretation erklärt die beträchtliche Faltung der durch Mo(1), Mo(2), N(1) und N(2) beschriebenen Gerüststruktur entlang des N(1)···Mo(2)-Vektors (vgl. Tab. 3). Sie beinhaltet aber auch die Forderung nach der Abführung der überschüssigen, durch die  $\sigma$ -Bindung hervorgerufene Ladungsakkumulation an Mo(1) und rechtfertigt damit die Anwesenheit der quasi-verbrückenden Carbonylfunktion C(3)–O(3).

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Einzelheiten zur Arbeitstechnik finden sich in vorangehenden Experimentalarbeiten [25] sowie in den Vorbemerkungen zu den Präparatevorschriften in Ref. 26. Die Molybdän-Komplexe 1a und 1b wurden durch Decarbonylierung der Vorstufen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  (R = CH<sub>3</sub> bzw. H) in siedendem n-Decan bzw. Toluol dargestellt und durch Säulenchromatographie gereinigt [27]. 2-Diazopropan (2) wurde nach Ref. 28 durch Oxidation von Acetonhydrazon [29] mit Quecksilberoxid bereitet und in Form seiner etherischen Lösung verwendet.

TABELLE 4

#### RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN DES $\mu$ -DIAZOPROPAN(2)-KOMPLEXES 3a

Formel C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub>	Molgewicht: 548.54 a.m.u.
Kristallgröße: 0.3×0.3×0.2 mm	Kristallsystem: rhombisch;
Raumgruppe D <sub>2</sub> <sup>h</sup> -P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Methylenchlorid/Diethylether
Gitterkonstanten:	
a 875.5(2) pm	
b 1395.0(8) pm	
c 2375.6(14) pm	
Dichte (röntg.): $\rho = 1.255 \text{ Mg m}^{-3}$	V = 2901.4 × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Lin. Absorpt. Koeff.: $\mu = 8.74 \text{ cm}^{-1}$	Z = 4
Drehachse: a	$t_{\text{opt}} 0.229 \text{ cm}$
Systemat. Auslöschungen: h00, 0k0, 00l	
Gerät: SYNTEX	
Strahlung: Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> ( $\lambda 71.069 \text{ pm}$ )	Messbereich: 3° ≤ 2 $\theta$ ≤ 55°
	Zahl voneinander unabhängiger Reflexe ( $\neq 0$ ): 1231
Atomlagen: Mo aus Patterson; C, O, N aus Differenzfourier und Fourier; H mit Programm H-Fix	
R-Werte: 0.084 (isotrop); 0.042 (anisotrop) <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> Es wurden nur die Atome Mo(1), Mo(2), N(1), N(2), C(71) und C(72) anisotrop verfeinert.

*[μ(η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>)-2-Diazopropan]bis[dicarbonyl(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)molybdän]-(Mo-Mo) (3a)*

Eine Lösung von 574 mg (1 mmol) **1a** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  im Überschuss mit einer etherischen Lösung der Diazoverbindung **2** [28] versetzt. Man lässt die sich rasch grün färbende Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur kommen und entfernt nach 1 h das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Der grüne, pulverige Rückstand liefert durch Tieftemperaturkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (ca. 1/1) die Verbindung **3a** als intensivgrüne, nadelförmige Kristalle. Ausb. 610 mg (95%). Elementaranalyse: Gef.: C, 50.52; H, 5.32; Mo, 30.65; N, 4.46.  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (644.18) ber.: C, 50.34; H, 5.59; Mo, 29.79; N, 4.32%. Molmasse 636 (bzgl.  $^{92}\text{Mo}$ ; Felddesorptions-Massenspektrometrie, aus Toluol-Lösung).

*Spektroskopische Daten.* IR  $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ : (KBr) 1936sst, 1881st, 1821sst, 1803st; (Methylenchlorid) 1948sst, 1886m, 1815st; (Diethylether) 1956sst, 1902m, 1884sst, 1798m.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS,  $\delta$  in ppm):  $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$  1.93 (s, 15H) und 1.82 (s, 15H);  $\delta((\text{CH}_3)_2\text{C})$  2.31 (s, 3H) und 1.85 (s, 3H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.88 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$  105.68;  $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$  10.59 und 10.38;  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$  21.73 und 22.66;  $\delta(\text{CO})$  246–257;  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$  133.8. Die Kernresonanzspektren behalten im Temperaturbereich  $-100 \dots +50^{\circ}\text{C}$  ihren Habitus bei. Fluktuierende Strukturen in Lösung sind daher auszuschliessen.

*2) [μ(η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>)-2-Diazopropan]bis[dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)molybdän](Mo-Mo) (3b)*

Eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 434 mg (1 mmol) **1b** in 50 ml Tetrahydrofuran versetzt man unter magnetischem Rühren im Überschuss mit einer etherischen Lösung der Diazoverbindung **2** [23]. Man lässt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur kommen, wobei sich die Reaktionsmischung grün färbt. Nach 1 h entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Der feste, dunkelrote Rückstand wird mit wenig kaltem Diethylether gewaschen und anschliessend mit Methylenchlorid extrahiert. Das filtrierte Extrakt liefert durch Tieftemperaturkristallisation aus Methylenchlorid/Ether (ca. 1/1) die Verbindung **3b** in Form dunkelgrüner Kristalle. Ausb. 464–478 mg (92–95%). Die Verbindung ist in festem Zustand luftstabil. Elementaranalyse: Gef.: C, 40.94; H, 3.20; N, 5.42.  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (504.07) ber.: C, 40.51; H, 3.17; N, 5.55%. Molmasse 496 (bzgl.  $^{92}\text{Mo}$ ; Felddesorptions-Massenspektrometrie, aus Toluol-Lösung).

*Spektroskopische Daten.* IR  $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ : (KBr) 1938sst, 1892sst, 1819sst, 1805Sch; ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 1962sst, 1912sst, 1850sst; (Diethylether) 1961sst, 1915sst, 1870sst.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS,  $\delta$  in ppm):  $\delta(\text{CH}_3)$  2.49, 2.08, 1.86, 1.28 (s; Gesamtintensität 6H),  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  5.62 (s, 5H) und 5.53 (s, 5H).

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 713; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, 21 (1982) 707; *Angew. Chem. Suppl.* (1982) 1575.
- 2 Übersichtsartikel: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 855; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 800.
- 3 Synthese: W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 245. Röntgenstrukturanalysen: (a) M. Creswick, I. Bernal und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) C39; (b) D.A. Clemente, B. Rees, G. Bandoli, M. Cingi Biagini, B. Reiter und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 920; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 20 (1981) 887; (c) M. Creswick, I. Bernal, B. Reiter und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 645.

- 4 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 21 (1982) 117; (b) W.A. Herrmann, *Advan. Organometal. Chem.*, 20 (1982) 159; (c) W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 65.
- 5 Neuere Originalliteratur: (a) W.A. Herrmann, Ch. Bauer, G. Kriechbaum, H. Kunkely, M.L. Ziegler, D. Speth und E. Guggolz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 878; (b) W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organometal. Chem.*, 226 (1982) C59; (c) P.A. Dimas und J.R. Shapley, *J. Organometal. Chem.*, 228 (1982) C12.
- 6 Sterisch stark abgeschirmte Metall-Metall-Mehrfachbindungen widersetzen sich gelegentlich der Addition von Alkyliden-Liganden, vgl.z.B. (a)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_3$ ; J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 27; (b)  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}_2(\mu\text{-CO})_3$ ; L. Knoll, K. Reiss, J. Schäfer und P. Klüfers, *J. Organometal. Chem.*, 193 (1980) C40; L. Knoll, *Chemiedozententagung, Tübingen 1981, Abstract B86*.  
Verbindungen dieses Typs geben den zur Einführung der entsprechenden Alkyliden-Brücken verwendeten Diazoalkanen offenbar keine Möglichkeit zur Primärkomplexierung. Dies ist angesichts der die M-M-Mehrfachbindung vollständig einhüllenden Brückenliganden verständlich, zumal in den zitierten Fällen keine Brückenöffnung erfolgt  $[\text{M}(\mu\text{-CO})_3\text{M} \rightarrow (\text{CO})\text{M}(\mu\text{-CO})\text{M}(\text{CO})]$ .
- 7 G. Kriechbaum, Diplomarbeit, Universität Regensburg 1981.
- 8 M. Smischek, Diplomarbeit, Universität Regensburg 1981.
- 9 (a) L. Messerle und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7789; (b) L. Messerle und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 889.
- 10 Zusammenfassung: M.D. Curtis, L. Messerle, N.A. Fotinos und R.F. Gerlach, *Advan. Chem. Soc.*, 155 (1981) 221.
- 11 W.A. Herrmann, G. Kriechbaum, Ch. Bauer, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 838; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 20 (1981) 815.
- 12 (a) Übersichtsartikel: A. Albini und H. Kisch, *Top. Curr. Chem.*, 65 (1976) 105; (b) Neuere Beispiele: G.L. Hillhouse und B.L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1537 und die dort zitierte Literatur.
- 13 (a) W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) C25. Der Strukturvorschlag für die in dieser Arbeit beschriebene Verbindung wurde später durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt: W.A. Herrmann, G. Kriechbaum, M.L. Ziegler und P. Wülknitz, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 276; (b) W.A. Herrmann und H. Biersack, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 896.
- 14 (a) C.G. Overberger, J.-P. Anselme und J.G. Lombardino, *Organic Compounds With Nitrogen-Nitrogen Bonds*, S. 56. Ronald Press, New York 1966; (b) D.S. Wulfman, G. Linstrumelle und C.F. Cooper, in S. Patai (Hrsgb.), *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Kap. 18, S. 821 ff., Wiley, New York 1978.
- 15 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1918. Carbonyl-flankierte Diazoalkane führen unter Komplexierung der Ketofunktionen häufig zu Metallacyclen, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 557; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 16 (1977) 555; W.A. Herrmann, I. Steffl, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1731; Ch. Bauer, E. Guggolz, W.A. Herrmann, G. Kriechbaum und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 209; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 434; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 21 (1982) 212.
- 16 F.A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- 17 Vgl. Ref. 10 sowie die in Ref. 1 zitierten Daten.
- 18 Das Cyclopentadienyl-Derivat **3b** wurde unabhängig von uns auch im Arbeitskreis Curtis synthetisiert. Die vorläufigen Daten einer fehlgeordneten Struktur ergeben für **3b** ebenfalls den Koordinationstyp D (M.D. Curtis, persönliche Mitteilung, 27.4.1982).
- 19 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Auflage, Verlag Chemie 1964.
- 20 Eine vergleichende Strukturdiskussion einkerniger Diazoalkan-Komplexe des Typs  $\text{L}_x\text{M}=\text{N}=\text{N}=\text{CR}_2$  findet sich in Ref. 13a.
- 21 (a) M. Hidai, Y. Mizobe, M. Sato, T. Kodama und Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5740; (b) R. Ben-Soshan, J. Chatt, G.J. Leigh und W. Hussain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 771.
- 22 Auch bei **4** sowie dem davon abgeleiteten Komplex  $[\mu, \eta^3\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  werden semi-bridging Akzeptor-Carbonylliganden diskutiert. Ein numerischer Vergleich mit dem  $\mu$ -Diazoopropan-Komplex **3a** ist nicht möglich, da die entsprechenden Strukturdetails nicht mitgeteilt werden [9a,10]. Immerhin stimmt der bei **4** zu  $164.7(9)^\circ$  gefundene Knickwinkel  $\theta$  der semi-bridging CO-Gruppe  $\text{Mo}-\text{C}(1)-\text{O}(1)$  [9a] mit dem Zahlenwert von **3a** ( $164.0(12)^\circ$ ; Tab. 2) auffallend gut überein.

- 23 Die entsprechenden Abstände der semi-bridging CO-Liganden im Nitrido-Komplex  $\text{Mo}_3(\text{N})(\text{O})(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3$  betragen 265.8(5) und 280.2(5) pm: N.D. Feasey, S.A.R. Knox und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982), 75. Im Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  liegen lineare quasi-verbrückende Donator-Brücken vor ( $\alpha = 0.20$ ), deren Mo-C-Abstände, vermutlich wegen der kürzeren MoMo-Bindung (244.8(1) pm), etwas kleiner sind (256 pm) als in 3a: R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5034.
- 24 M.H. Chisholm, F.A. Cotton, W.M. Extine und L.A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 807.
- 25 (a) W.A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz und B. Balbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 63; (b) W.A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 73.
- 26 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparative Anorganischen Chemie* 3. Aufl., 3. Band, S. 1799 ff., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 27 (a) M.D. Curtis und R.J. Klingler, *J. Organometal. Chem.*, 161 (1978) 23; (b) R.B. King und M.B. Bisnette, *ibid.*, 8 (1967) 287.
- 28 S.D. Andrews, A.C. Day, P. Raymond und M.C. Whiting, *Org. Synth.*, 50 (1970) 27.
- 29 A.C. Day und M.C. Whiting, *Org. Synth.*, 50 (1970) 3.