

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE

XXXIV*. AUFBAU ALICYCLISCHER METHYLEN-BRÜCKEN NACH
EINEM MODIFIZIERTEN DIAZOALKAN-VERFAHREN

WOLFGANG A. HERRMANN*, CHRISTINE BAUER und KLAUS K. MAYER

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

(Eingegangen den 8. Juli 1982)

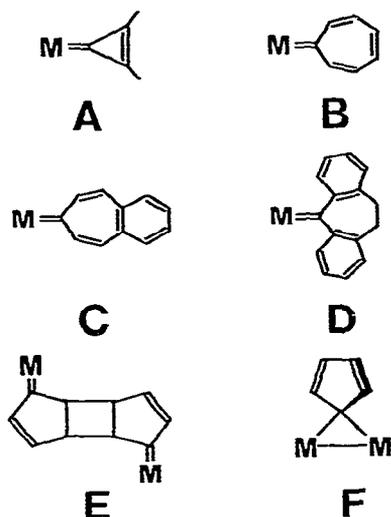
Summary

The first examples of transition metal complexes having a saturated carbocyclic alkylidene bridge have been conveniently synthesized by means of a modified diazoalkane route: reaction of bis[(μ -carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium] ($Rh=Rh$) (1a) and the corresponding compound 1b with cyclohexanone hydrazone (2) in the presence of activated manganese dioxide as oxidizing agent gives the μ -cyclohexanylidene complexes 3a and 3b, in 86–95% isolated yield. Both thermal- and electron-impact induced decompositions of these dimetallaspiranes give cyclohexene as the predominant elimination product.

Trotz des umfangreichen Arsenalts leistungsfähiger Synthesemethoden für Übergangsmetall—Carben-Komplexe ist die Komplexstabilisierung carbocyclischer Carbene bisher nur in wenigen Fällen gelungen und gleichzeitig auf die ungesättigten Ringsysteme A—E (Schema 1) beschränkt geblieben [2]. Nicht wesentlich reichhaltiger ist das Bild für carbocyclische Methylen-Brücken, die unlängst am Beispiel einiger Cyclopentadienyliden-Derivate vom Typ F strukturell charakterisiert werden konnten [3]. Nach einem modifizierten, methodisch besonders einfachen Diazoalkan-Verfahren gelang uns nun erstmals die Addition eines alicyclischen Alkylidens an Metall—Metall-Doppelbindungen unter Aufbau von Dimetallaspiranen.

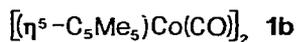
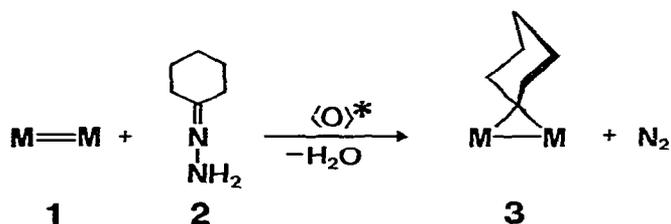
Da alicyclische Diazoalkane in der Regel nur kurzzeitig beständig sind und sich häufig einer Isolierung entziehen [4], erforderte die Komplexierung

*XXXIII. Mittell.: Ref. 1.



SCHEMA 1

der entsprechenden Carbene ein modifiziertes Syntheseverfahren, das auf die besser charakterisierbaren Diazoalkan-Vorstufen zurückgreift. Nach Schema 2 reagieren die Rhodium- und Cobalt-Komplexe **1a** bzw. **1b** mit Cyclohexanonhydrazon (**2**) in Gegenwart von aktiviertem Mangandioxid glatt unter Oxidation des Hydrazons und spontaner, metallinduzierter Stickstoff-Abspaltung aus dem intermediär gebildeten Diazocyclohexan.



SCHEMA 2

Die beiden luftstabilen Dimetallspirane **3a** und **3b** lassen sich durch Säulenchromatographie bei $-20^\circ C$ von überschüssigem Cyclohexanonhydrazon (**2**) abtrennen und durch nachfolgende Kristallisation aus n-Pentan als leuchtend rote bzw. olivfarbene, metallglänzende, bei Raumtemperatur beständige Kristalle in 86–95% Reinausbeute isolieren. Die Charakterisierung erfolgte durch Totalanalysen, niedrig- und hochaufgelöste Massenspektren, osmometrische Molekülmassebestimmungen sowie durch IR- und 1H -NMR-Spektroskopie (vgl. Experimenteller Teil). Hiernach weist die Rhodium-Verbindung **3a** die Konstitution eines einfach verbrückten μ -Cyclohexanylid-Komplexes mit endständigen Carbonyl-Liganden auf, während das Dimetallspiran-Gerüst des Cobalt-Derivats **3b** sowohl im festen Zustand als auch in Lösung eine Überbrückung durch die

beiden CO-Gruppen erfährt. Die früher für μ -Alkyliden-Komplexe dieses Typs erstellten Konstitutionsregeln [5] sind somit auch für Derivate mit alicyclischen Carben-Brücken gültig. Einer Röntgenstrukturanalyse bleibt die Entscheidung über die Konformation des Cyclohexanyliden-Liganden vorbehalten, für den aufgrund der sterisch anspruchsvollen Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe die Sessel-Geometrie erwartet werden darf.

Besonderer Erwähnung bedarf der thermische und massenspektrometrische Zerfall der beiden neuartigen Dimetallspirane: Bei der Thermolyse (200°C, 15 min; 1 bar N₂) dominiert unter Rückbildung der Komplexedukte 1a und 1b die Eliminierung des Cycloalkylidens als gaschromatographisch charakterisiertes Cyclohexen (3a: 71%; 3b: 88%), das von geringeren Mengen Cyclohexan (11 bzw. 12%) sowie Cyclohexa-1,3-dien (18 bzw. 0%) begleitet wird. Der Isomerisierungsprozess Cyclohexanyliden → Cyclohexen ist für thermisch erzeugtes, freies Carben typisch [6]. Der elektronenstossinduzierte Zerfall beider Komplexe folgt im wesentlichen dem Thermolyseverhalten und weicht somit erheblich vom Fragmentierungsverhalten strukturell analoger Komplexe mit offenkettigen Alkyliden-Brücken ab [7]. Die Analyse metastabiler Ionen (E/B- und E/B²-linked scan; DADI) belegt die einstufige Eliminierung des gesamten Carben-Liganden als Cyclohexen aus den Molekül-Ionen; die entsprechenden Fragment-Ionen (3a: $m/e = 532$; 3b: $m/e = 444$) bilden bei niedrigen Anregungsenergien jeweils das Signal der höchsten Intensität. Auffällig ist weiterhin die Abspaltung von C₆H₈ (Cyclohexadien; vgl. Thermolyse) aus den Ionen $[M - 2 CO]^+$, die beim Rhodium-Derivat in erheblich höherem Masse als beim Cobalt-Analogon eintritt. Eine Besonderheit der C₅Me₅-Liganden wird in der Abspaltung von Cyclohexan (C₆H₁₂) aus den Ionen $[M - 2 CO]^+$ deutlich; wie bei entsprechenden Komplexen mit einfachen μ -Methylen-Liganden (z.B. CH₂, C(H)CH₃, C(H)CO₂CH₃) wird die Brückenfunktion unter Aufnahme zweier H-Atome aus den Methyl-Substituenten der π -gebundenen Ringliganden aufgegeben und als Alkan oder Alkan-Derivat eliminiert [8].

Bisherigen Erfahrungen zufolge ist das hier vorgestellte Syntheseverfahren allgemein anwendbar und umgeht somit die Isolierung der entsprechenden Diazoverbindungen. So bildet sich u.a. auch der röntgenstrukturanalytisch charakterisierte 2-Propyliden-Komplex $[\mu-C(CH_3)_2][(\eta^5-C_5Me_5)Rh(CO)]_2$ nach Schema 2 aus Acetonhydrazon in Gegenwart von MnO₂ oder HgO/KOH in praktisch quantitativer Ausbeute [9].

Arbeitsvorschriften

1. (μ -Cyclohexanyliden)bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium](Rh–Rh) (3a). Eine Lösung von 532 mg (1.0 mmol) 1a in 50 ml Tetrahydrofuran wird auf –20°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 1 ml (Überschuss) frisch destilliertem Cyclohexanonhydrazon (2) [10] versetzt (Kp. 42°C/0.01 Torr). Wird anschliessend unter kräftigem Rühren aktiviertes Mangandioxid (3.00 g; Überschuss) zugegeben, so tritt sofort ein auffäl-

liger Farbumschlag von tiefblau nach rot ein, der die rasche Bildung des Carbenadditionsprodukts **3a** anzeigt. Man erwärmt die Suspension nun auf Raumtemperatur, filtriert sodann über Filterflocken von unverbrauchtem Mangandioxid ab und engt das klare Filtrat im Wasserstrahlvakuum ein. Das Rohprodukt wird an Florisil (Merck 12999) säulenchromatographiert (Säule: 30 × 1 cm; Temp. -20°C ; mobile Phase: n-Pentan). Das beim Eindampfen des leuchtend roten Eluats (Wasserstrahlvakuum) zurückbleibende mikrokristalline Produkt ist nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum bereits analysenrein, kann aber aus n-Pentan ($-35 \dots -78^{\circ}\text{C}$) umkristallisiert werden. Ausb. 585 mg (95%).

Rubinrote, metallglänzende, luftbeständige Kristalle, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (z.B. n-Pentan, Benzol, Chloroform) vorzüglich löslich sind. Fp. 171°C (abgeschmolzene Kapillare). Elementaranalyse: Ber.: C, 54.73, H, 6.56, N, 0.00; O, 5.22; Rh, 33.49. $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Rh}_2$ (614.11) gef.: C, 54.46; H, 6.55; N, 0.00; O, 5.37; Rh, 33.12%; Molmasse 614 (EI-Massenspektrum), 605 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform). MS-Hochauflösung: ber. 614.11444, gef. 614.11386 ($\Delta m/e = 0.9 \times 10^{-6}$).

Spektroskopische Daten: IR ($\nu(\text{CO})$; cm^{-1}): 1933 sst, 1895 m (Sch) [KBr]; 1938 sst [THF]; 1946 sst, 1905 s (Sch) [n-Pentan]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz, int. TMS, 25°C): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.93 [s, 30H], $\delta(\text{CH}_2) \approx 1.57$ [m, 6H], ≈ 2.36 [m, 4H]. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 270 MHz, int. TMS, -80°C): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.68, 1.73 [s, 30H], $\delta(\text{CH}_2) \approx 1.55$ [m, 6H], ≈ 2.40 [m, 4H].

2. (μ -Cyclohexanylidene)bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt]-(Co—Co) (**3b**): Ausgehend von 444 mg (1.0 mmol) **1b** wird nach der obigen Vorschrift das Cobalt-Derivat **3b** analog dargestellt. Bei der Zugabe des Oxidationsmittels tritt ein Farbwechsel von tiefgrün nach braun ein. Das Rohprodukt kann wie **3a** an Florisil chromatographiert oder unmittelbar durch Kristallisation (n-Pentan) gereinigt werden. Eine gelegentlich auftretende Verunreinigung durch ein farbloses Öl lässt sich im Hochvakuum quantitativ entfernen. Reinausbeuten 453–505 mg (86–96%).

Braunschwarze, metallglänzende, luftbeständige Nadeln und/oder Rauten. Zers. $> 140^{\circ}\text{C}$ unter Sintern und Verlust des Metallglanzes (abgeschmolzene Kapillare); scharfer Schmelzpunkt bei 244°C . Löslichkeiten wie **3a**. Elementaranalyse: Ber.: C, 63.88; H, 7.65; Co, 22.39; O, 6.08. $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{O}_2$ (526.17) gef.: C, 63.99; H, 7.58; Co, 22.23; N, 0.07; O, 6.22%; Molmasse 526 (EI-Massenspektrum), 530 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform). MS-Hochauflösung: ber. 526.16921, gef. 526.16994 ($\Delta m/e = 1.4 \times 10^{-6}$).

Spektroskopische Daten: IR ($\nu(\text{CO})$; cm^{-1}): 1823 sst, 1780 sst, 1752 m (Sch) [KBr]; 1823 m, 1782 sst [THF]; 1826m, 1787 sst [n-Pentan]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz, int. TMS, 25°C): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.63 [s, 30H], $\delta(\text{CH}_2) \approx 1.40$ [m, 6H], ≈ 1.80 [m, 4H].

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Degussa Hanau sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten über μ -Methylen-Komplexe. Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden an der Universität Regensburg durchgeführt (K.K.M.).

Literatur

- 1 L.K. Bell, W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 (a) K. Öfele, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1032; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, 7 (1968) 950; (b) K. Öfele, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 936; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, 8 (1969) 916; (c) G. Huttner, S. Schelle und O.S. Mills, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 536; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 8 (1969) 515; (d) C.W. Rees und E. von Angerer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 420; (e) R. Weiss und C. Priesner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 491; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 457; (f) P.E. Riley, R.E. Davis, N.T. Allison und W.M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2458; vgl. N.T. Allison, Y. Kawada und W.M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5224; (g) W.A. Herrmann et al., unveröffentlichte Ergebnisse 1978–1980; vgl. J. Plank, Dissertation, Universität Regensburg 1980 (Strukturtyp D; $M = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$); (h) A. Sanders, L. Cohen, W.P. Giering, D. Kennedy und C.V. Mogatti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5430 (Benzocyclobutenyliden-Komplex); (i) W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 817; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 777 (Strukturtyp E).
- 3 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *Advan. Organometal. Chem.*, 20 (1982) 159; (b) W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 65; (c) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 855; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 800.
- 4 Monographie: M. Regitz, *Diazoalkane — Eigenschaften und Synthesen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 5 (a) W.A. Herrmann, Ch. Bauer, G.W. Kriechbaum, H. Kunkely, M.L. Ziegler, D. Speth und E. Guggolz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 878; (b) W.A. Herrmann, J.M. Huggins, B. Reiter und Ch. Bauer, *J. Organometal. Chem.*, 214 (1981) C19.
- 6 W.J. Baron, M.R. DeCamp, M.E. Hendrick, M. Jones jr., R.H. Levin und M.B. Sohn, in: M. Jones jr. und R.A. Moss (Hrsgb.), *Carbenes*, Bd. 1, S. 1ff., John Wiley & Sons, New York 1973.
- 7 K.K. Mayer und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 182 (1979) 361.
- 8 Eine eingehende Diskussion der massenspektroskopischen Fragmentierung solcher Komplexe ist in Vorbereitung. Die elementare Zusammensetzung aller Ionen $> 0.5\%$ rel. Int. im oberen Massenbereich wurde durch Hochauflösung ($M/\Delta M$ 15000; Varian Mat 311-A) bestimmt. Die hier beschriebenen Fragmentierungen wurden durch Metastabilen-Analyse im 1. und 2. feldfreien Raum (FFR) nach der linked-scan- (BE und B^2/E) und DADI-Methode gesichert.
- 9 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, unveröffentlichte Ergebnisse 1981.
- 10 K. Heyns und A. Heins, *Liebigs Ann. Chem.*, 604 (1957) 133.