

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE

XXXVII*. ADDITION VON METHYLEN UND DIAZOMETHAN AN EINE METALL—METALL-DREIFACHBINDUNG

WOLFGANG A. HERRMANN* und LINDA K. BELL**

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

(Eingegangen den 8. September 1982)

Summary

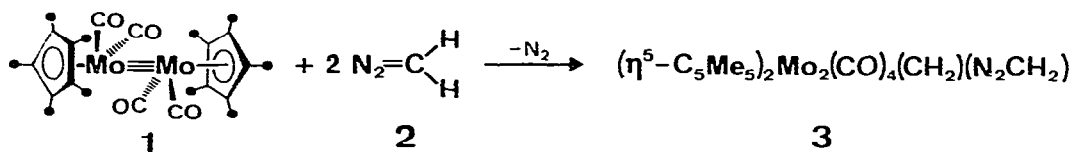
Upon reaction of the dimolybdenum complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (1) with excess diazomethane (2) both the methylene fragment, CH_2 , and its diazo precursor, $\text{N}_2=\text{CH}_2$, add to the unsaturated metal—metal triple bond. The thermally labile product of composition $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{N}_2)$ (3) was shown by IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy to reveal two $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ moieties held together by CH_2 and CH_2N_2 bridging ligands.

Die Carben-Addition an Metall—Metall-Bindungen gilt als die bisher sicherste Methode für die gezielte Synthese von μ -Methylen- und μ -Alkyliden-Komplexen [2—5]. Als einfache Modellsysteme für das Studium der Kettenaufbauschritte bei der Fischer—Tropsch-Synthese besonders geeignet gilt derzeit jenen Systemen erhöhte Aufmerksamkeit, die mehrere aliphatische Carben-Brückenliganden enthalten [6]. Wir haben exemplarisch geprüft, ob Metall—Metall-Dreifachbindungen die in sie gesetzte Erwartung der Mehrfachalkylidenierung erfüllen und haben dabei das erste Beispiel für die gleichzeitige Addition einer Methylen-Gruppe und ihres intakten Diazo-Vorläufers an eine Organometallverbindung aufgefunden [7].

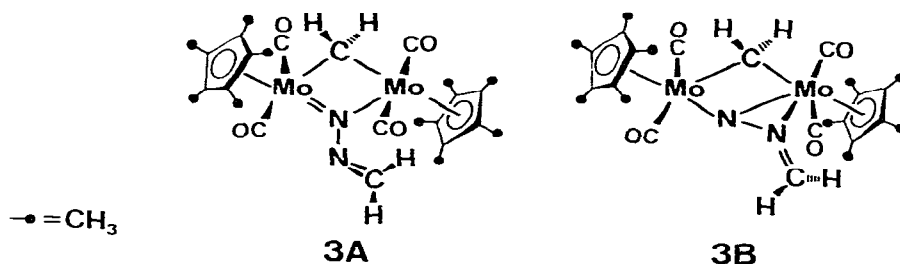
Die Umsetzung des zweikernigen Molybdän-Komplexes 1 mit überschüssigem Diazomethan (2) in Tetrahydrofuran/Diethylether-Lösung bei -30°C ergibt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Produktgemisches die grüne, mikrokristalline, bei Raumtemperatur begrenzt haltbare Komplexverbindung 3, die aufgrund der Totalanalyse sowie des FD-Massenspektrums die Bruttozusammen-

*XXXVI. Mitteilung: Ref. 1.

**Stipendiat der Royal Society London (1982/83).



(1)



setzung $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4$ aufweist und somit bei Berücksichtigung ihrer Bildungsweise die Formulierung als $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CH}_2$ -Addukt nahegelegt (Gl. 1). Zwar wider setzte sich der Komplex wegen seiner Zersetzlichkeit bisher der Strukturbestimmung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, doch lässt die spektroskopische Charakterisierung nur die beiden einander sehr ähnlichen Konstitutionsisomere **3A** und **3B** zu: Die beiden CH_2 -Funktionen erscheinen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erwartungsgemäss als AX-Systeme (Fig. 1a), wobei die um δ 7.19 ppm zentrierte Signalgruppe sowohl aufgrund der Resonanzlage als auch wegen der grossen Kopplungskonstante ($^2J(\text{H,H})$ 10.6 Hz) ebenso wie bei allen bisher bekannten μ -Diazomethan-Komplexen [8] den diastereotopen Protonen der stickstoffgebundenen CH_2 -Gruppe zuzuordnen ist. Dagegen ist die Methylen-Brücke durch Signale bei auffallend hohem Feld ausgewiesen (Fig. 1a); die Verschiebungsparameter ($\delta(\text{H}_\text{A})$ 1.45 ppm, $\delta(\text{H}_\text{X})$ 3.77 ppm) lassen nach einer gut bestätigten Regel [2] auf die Abwesenheit einer Metall-Metall-Bindung schliessen [3]. Hiermit im Einklang entspricht dem wohl annähernd sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom der metallgebundenen Methylen-Funktion das bei δ 64.22 ppm erscheinende Signal, während das sp^2 -hybridisierte Methylen-Kohlenstoffatom der Diazomethan-Brücke bei δ 146.76 ppm und damit im typischen Verschiebungsbereich $\eta^1:\eta^2$ -gebundener Liganden vom Typ **3B** in Resonanz tritt (Fig. 1b) [9]; durch off-resonance-Teilentkopplung ist die Identität beider Signale mit den CH_2 -Funktionen des Moleküls sichergestellt (AMX-Spinsysteme; Fig. 1b). Die in den Konstitutionsisomeren **3A** und **3B** gleichermassen vorliegende unsymmetrische Metall-Metall-Überbrückung schlägt sich in den Kernresonanzspektren mit verdoppelten Signalsätzen für die Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden nieder. Die kurzweiligste der insgesamt vier in den Infrarot-Spektren auftretenden CO-Valenzschwingungsbanden (1935 m-st, 1898 sst, 1818 sst, 1782 m [KBr]) weist auf einen quasi-verbrückenden Koordinationstyp hin wie er in eng verwandten Komplexen zur Regulierung ungleicher Ladungsverteilung herangezogen wird [5,9]. Neben dem Diazomethan/Methylen-Addukt **3** fällt in geringer Menge ein

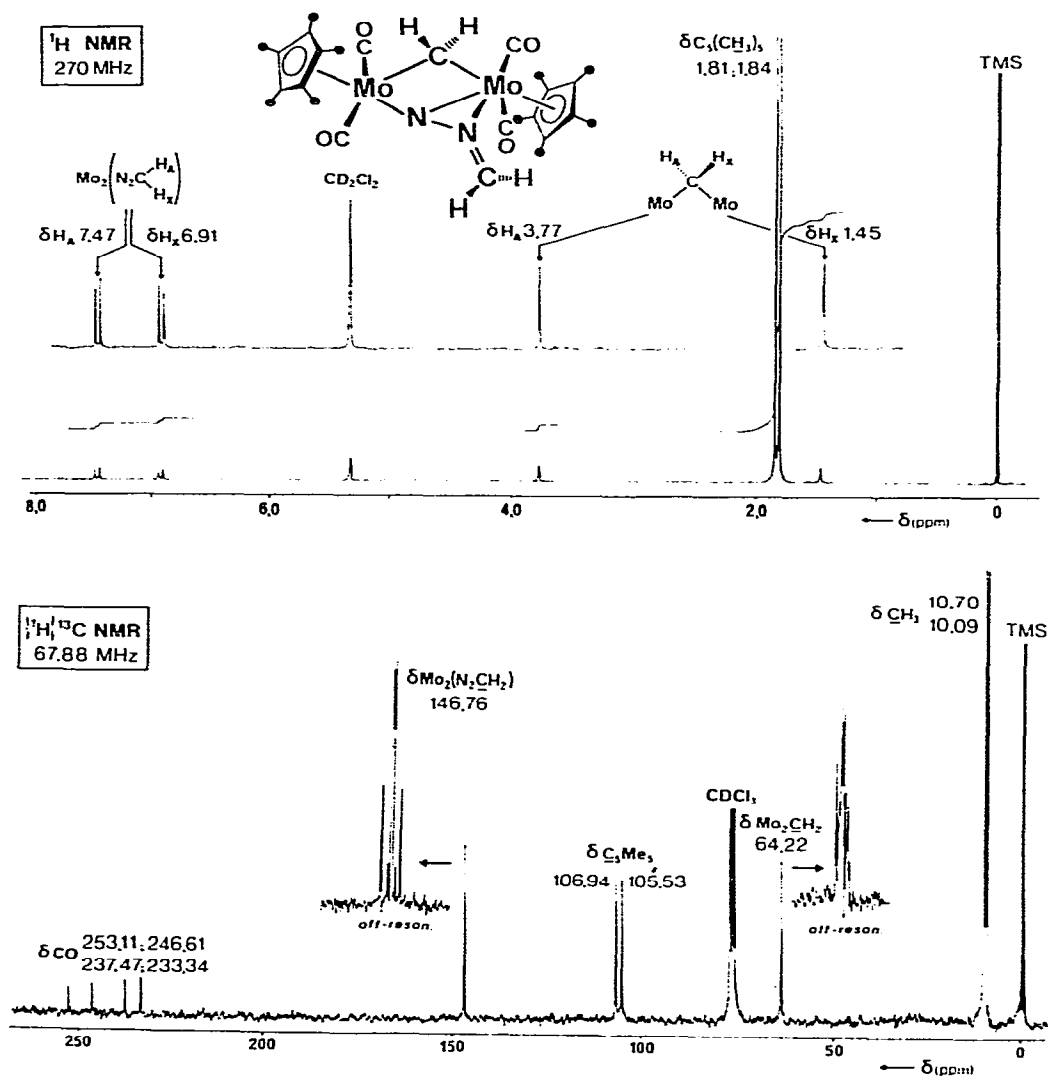


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum (Fig. 1a, oben) und ¹³C-NMR-Spektrum (Fig. 1b, unten) des Diazomethan/Methylen-Addukts 3. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur in CD₂Cl₂ bzw. CDCl₃ aufgenommen. Eine Veränderung des Spektrenhabitus ist bis -90°C nicht zu beobachten. Die im ¹H-NMR-Spektrum (Fig. 1a) bei δ 1.45 und 3.77 ppm auftretenden Signale erweisen sich bei verbesserter Auflösung als Dubletts mit ²J(H,H) 0.8 Hz. Das Auftreten von getrennten ¹³C-Signalen für die vier CO-Gruppen (Fig. 1b) schliesst eine Ligandfluktuation im vorliegenden Fall aus. Durch ein Doppelresonanzexperiment konnte nachgewiesen werden, dass das bei δ 7.19 zentrierte AX-System des ¹H-NMR-Spektrums der CH₂-Resonanz bei δ 146.76 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum entspricht.

hellbrauner, selbst in Tetrahydrofuran und Methylenchlorid unlöslicher Komplex mit gleicher Bruttozusammensetzung an, der vermutlich ein oligomeres Folgeprodukt darstellt. Wie die Synthese von 3 zeigt, weicht der Grundkörper Diazomethan im Verhalten gegenüber Metall-Metall-Dreifachbindungen signifikant von seinen höheren Homologen ab; so ergeben Diazoethan [10] und 2-Diazopropan [9b] ausschliesslich die einfachen Additionsprodukte vom Typ $(\mu, \eta^1 : \eta^2 - RR'CN_2)[(\eta^5 - C_5Me_5)Mo(CO)_2]_2$, deren Bereitschaft zur konsekutiven CH₂-Addition derzeit geprüft wird.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 574 mg (1 mmol) **1** in 30 ml absolutiertem Tetrahydrofuran wird unter Rühren in N₂-Atmosphäre bei 0°C mit überschüssigem, frisch bereitetem Diazomethan (**2**; ca. 3–4 mmol; Diethylether-Lösung) versetzt. Nach ca. 60 min Rühren bei 0°C fällt eine geringe Menge eines hellbraunen Niederschlags aus, während die Lösung eine grünbraune Farbe angenommen hat. Nach Filtration (0°C) wird die klare Lösung im Ölpumpenvakuum bei 0°C eingedampft. Das Rohprodukt wird dreimal mit jeweils 4 ml Toluol ausgezogen. Die vereinigten, tiefgrünen Extrakte werden bei 0°C eingeengt (s.o.) und dann der Säulenchromatographie an N₂-gesättigtem Florisil unterworfen (Säule 25 × 1.0 cm; 100–200 mesh; –10°C). Diese Reinigungsoperation muss zur Vermeidung weitgehender Zersetzung möglichst rasch erfolgen (< 30 min). Wenig unverbrauchtes **1** wird mit Toluol/n-Hexan (1/1) als rasch wandernde rote Zone entwickelt, der bei anschließender Elution mit Toluol/Diethylether (2/1) die grüne Zone des Komplexes **3** folgt. Das Eluat dieser Zone wird im Ölpumpenvakuum eingedampft. Der noch etwas öligere grüne Rückstand ergibt bei Umkristallisation (Diethylether/Methylenchlorid; 0... –35°C) 378 mg (60%) analysenreines, bei Raumtemperatur in kristalliner Form einige Tage haltbares **3**. Elementaranalysen: Gef. C, 48.99, H, 5.36; N, 4.27, Mo, 30.31, O, 10.30. C₂₆H₃₄Mo₂N₂O₄ (630.45) ber.: C, 49.53, H, 5.44; N, 4.44, Mo, 30.44, O, 10.15%; Molmasse 622 (Felddesorptions-Massenspektrum, aus Toluol; bzgl. ⁹²Mo). IR-Daten ($\nu(\text{CO})$; cm⁻¹): 1935 m-st, 1898 sst, 1818 sst, 1782 m [KBr]; 1934 st, 1906 sst, 1830 sst, 1785 m [CH₂Cl₂].

Der hellbraune, in 5–10% Ausbeute anfallende Niederschlag (s.o.) widersetzte sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln einer Konstitutionszuordnung, weist aber aufgrund der Elementaranalysen dieselbe Bruttozusammensetzung auf wie **3**: Gef. C, 49.82, H, 5.51, N, 4.22, Mo, 30.60; *m/e* 622 (EI-MS, 250°C; bzgl. ⁹²Mo) [10]. IR (cm⁻¹): 1815 sst, 1905 sst ($\nu(\text{CO})$; KBr); 1638 s-m ($\nu(\text{N}=\text{N})$ (?); KBr).

Dank. Für die Förderung unserer Arbeiten über μ -Methylen-Komplexe danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa Hanau sowie der Hoechst Aktiengesellschaft. Der Royal Society London sei für ein Forschungsstipendium (L.K.B.) herzlich gedankt.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, L.K. Bell, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Organometallics*, im Druck.
- 2 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *Advan. Organometal. Chem.*, **20** (1982) 159; (b) W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, **54** (1982) 65.
- 3 Metall–Metall–Einfachbindungen: (a) M.P. Brown, J.R. Fisher, J.S. Franklin, R.J. Puddephatt und K.R. Seddon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 749; (b) M.P. Brown, J.R. Fisher, R.J. Puddephatt und K.R. Seddon, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 2808; (c) K.A. Azam, A.A. Frew, B.R. Lloyd, L. Manojlović-Muir, K.W. Muir und R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 614; (d) I.R. McKeer und M. Cowie, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 4 Metall–Metall–Doppelbindungen: Vgl. Ref. 2 sowie: (a) W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **487** (1982) 85; (b) W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organometal. Chem.*, **226** (1982) C59; (c) W.A. Herrmann, Ch. Bauer und K.K. Mayer, *J. Organometal. Chem.*, im Druck; (d) P.A. Dimas und J.R. Shapley, *ibid.*, **228** (1982) C12.
- 5 Metall–Metall–Dreifachbindungen: L. Messerle und M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 7789.
- 6 Übersichtsartikel: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, **21** (1982) 117.

- 7 Die zweistufige Synthese der Komplexverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\text{CR}_2)(\text{N}_2=\text{CR}_2)$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3$) ist eine CO-Substitutionsreaktion: L. Messerle und M.D. Curtis, J. Amer. Chem. Soc., 104 (1982) 889.
- 8 (a) $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{N}_2\text{CH}_2)$: $\delta(\text{H}_A)$ 6.10, $\delta(\text{H}_B)$ 6.13, $^2J(\text{H,H})$ 10 Hz; A.D. Clauss, J.R. Shapley und S.R. Wilson, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 7387; (b) $\text{Mn}_2(\text{CO})_9[\text{C}(=\text{O})\text{N}_2\text{CH}_2]$: $\delta(\text{H}_A)$ 7.24, $\delta(\text{H}_B)$ 7.75, $^2J(\text{H,H})$ 6.4 Hz; W.A. Herrmann, H. Biersack, K.K. Mayer und B. Reiter, Chem. Ber., 113 (1980) 2655. Die geminalen H,H-Kopplungskonstanten brückengebundener Methylen-Gruppen sind stets kleiner als ca. 7 Hz, was die hier getroffene Signalzuordnung ebenfalls stützt, vgl. Ref. 2a,4b,8a sowie: (c) K. Isobe, D.G. Andrews, B.E. Mann und P. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1981) 809; (d) K. Isobe, P.M. Bailey, P. Schofield, J.T. Gauntlett, A. Nutton und P.M. Maitlis, *ibid.*, (1982) 425; (e) C.P. Casey, P.J. Fagan und W.H. Miles, J. Amer. Chem. Soc., 104 (1982) 1134.
- 9 (a) $(\mu,\eta^1\text{-Ph}_2\text{CN}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$: $\delta(\text{C}=\text{N}_2)$ 93.7 ppm (CDCl_3); Ref. 5; (b) $(\mu,\eta^1:\eta^2\text{-Me}_2\text{CN}_2)-[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$: $\delta(\text{C}=\text{N}_2)$ 133.8 ppm (CDCl_3); L.K. Bell, W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, J. Organometal. Chem., im Druck. Die Geometrie beider Verbindungen im kristallinen Zustand wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.
- 10 M. Smischek, Diplomarbeit, Universität Regensburg 1981.