

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE.

XL*. KETOCARBEN-ADDITION AN EINE METALLCARBONYLBRÜCKE; EINE NEUE C—C-VERKNÜPFUNG

WOLFGANG A. HERRMANN*, CHRISTINE BAUER,

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

MANFRED L. ZIEGLER und HEIKE PFISTERER

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

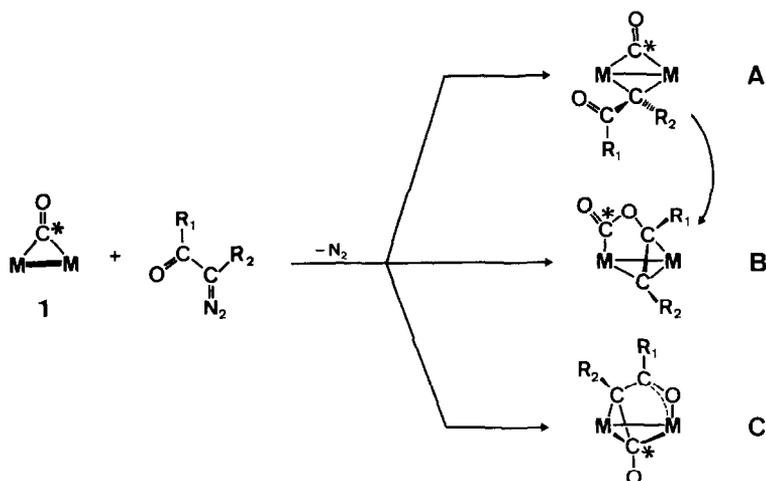
(Eingegangen den 25. November 1982)

Summary

The cyclic diazoketone diazodimedon (**2**) reacts with the dinuclear rhodium complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ (**1**) in boiling tetrahydrofuran with elimination of dinitrogen to yield the unusual cycloadduct **3** which arises from addition of the ketocarbene moiety derived from the diazo precursor **2** to the bridging metal carbonyl frame of the metal—metal doubly bonded organometallic species **1** (X-ray diffraction). One interesting structural aspect is the formation of a ketene unit resulting from carbon—carbon coupling.

Die komplexinduzierte Übertragung der Carben-Funktionen aliphatischer Diazoalkane auf Metall—Metall-Mehrfachbindungen hat in jüngster Zeit den bisher geradlinigsten Weg zu Organometall-Verbindungen mit Methylen- und Alkyli- den-Brücken eröffnet und ist am Beispiel des eine Metall—Metall-Doppelbindung aufweisenden zweikernigen Rhodium-Komplexes **1** besonders gut untersucht [2]. So ergibt eine grosse Vielzahl aliphatischer Diazo-Verbindungen mit dieser Verbindung sowie strukturchemisch eng verwandten Systemen unter Stickstoff-Eliminierung, meist ohne Nebenreaktionen, Dimetallacyclopropan-Derivate A (Schema 1). Unter Verlust des Methylen-Charakters der Brückenfunktion verlaufende konsekutive Isomerisierungsreaktionen sind bisher auf die Anwesenheit von Acyl-Substituenten beschränkt geblieben und

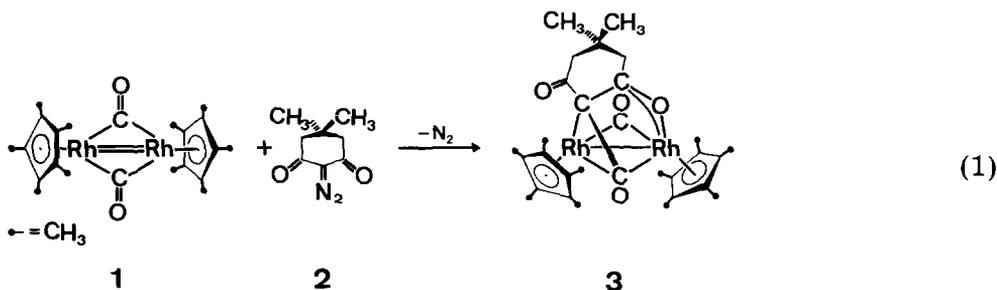
*IXL. Mitteil.: Ref. 1.



SCHEMA 1

haben in jenen Fällen zu den cyclischen Derivaten B geführt [3]. Die strukturelle Realisierbarkeit der Cycloaddukte B ist aber nicht nur an eine ausgeprägte Nucleophilie der Acyl-Sauerstoff-Funktionen, sondern auch an die Verdrillbarkeit der beiden Ligandhälften der Ketocarben-Gruppe um deren C—C-Bindung geknüpft. Um den letztgenannten Effekt auszuschließen, haben wir jetzt das mit cyclischen Diazoketonen erzielbare Produktspektrum geprüft und dabei mit der Ketocarben-Addition an eine Metallcarbonyl-Brücke eine weitere Variante der metallinduzierten C—C-Kupplungsreaktionen aufgefunden [4].

Während die Umsetzungen des Rhodium-Komplexes 1 mit den meisten Diazoalkanen bereits bei Raumtemperatur abgeschlossen sind, bedarf das cyclische Bis(acyl)diazoalkan Diazodimedon (2) schärferen Bedingungen und führt nach Gl. 1 in siedendem Tetrahydrofuran übersichtlich zum stickstofffreien, sowohl gelöst als auch kristallin luftbeständigen Zweikernkomplex 3.



Obwohl durch Totalanalyse und Massenspektrum (EI/FD-Methoden) die analytische Zusammensetzung eines den Carben-Baustein der Diazo-Vorstufe 2 enthaltenden, die Bruttoformel $C_{30}H_{40}O_4Rh_2$ aufweisenden Additionsprodukts sicherzustellen war, widersprachen die Infrarot- und Kernresonanzspektren den gängigen Strukturtypen A und B. Wie eine Einkristall-Röntgen-

TABELLE 1

WICHTIGSTE BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL DES METALLORGANISCHEN KETOCARBEN-CYCLOADDUKTS 3^a

(A) Bindungslängen (pm)			
Rh(1)—Rh(2)	270.8(1)	C(4)—O(4)	121.6(6)
Rh(1)—C(2)	194.8(5)	C(4)—C(5)	151.5(7)
Rh(2)—C(2)	206.0(5)	C(5)—C(6)	151.9(7)
Rh(1)—C(1)	213.5(5)	C(6)—C(7)	152.3(7)
Rh(2)—C(1)	209.7(5)	C(7)—C(8)	151.2(7)
Rh(1)—C(3)	224.5(5)		
C(1)—C(3)	152.1(7)		
C(3)—C(8)	142.1(7)	C(1)—O(1)	122.3(6)
C(8)—O(3)	127.4(6)	C(2)—O(2)	117.8(6)
Rh(2)—O(3)	210.7(3)		
C(3)—C(4)	149.2(7)		
(B) Bindungswinkel (grad)			
Rh(1), C(2), Rh(2)	85.0(2)	Rh(1), C(3), C(1)	65.8(3)
Rh(1), C(2), O(2)	141.1(4)	Rh(1), C(3), C(4)	115.8(3)
Rh(2), C(2), O(2)	133.6(4)	Rh(1), C(3), C(8)	109.4(3)
Rh(1), C(1), Rh(2)	79.6(2)	C(5), C(4), O(4)	119.7(4)
Rh(1), C(1), O(1)	126.7(4)	C(4), C(3), C(8)	118.1(4)
Rh(2), C(1), O(1)	125.9(3)	C(3), C(4), O(4)	123.0(4)
C(3), C(1), O(1)	126.9(4)	C(8), O(3), Rh(2)	111.5(3)
C(3), C(1), Rh(2)	104.4(3)	O(3), Rh(2), Rh(1)	87.2(1)
C(3), C(1), Rh(1)	73.6(3)	O(3), Rh(2), C(1)	81.0(2)
		O(3), Rh(2), C(2)	79.7(2)

^a Nichtbindende Abstände: Rh(1)—O(4) 359.6; Rh(1)—O(1) 302.9; Rh(2)—O(1) 298.3; Rh(2)—C(3) 288.0.

wie z.B. 2-Diazo-1,3-dioxindan [3] oder Bis(acetyl)diazomethan [5] herkömmliche, nachgeschalteten Cycloadditionen (Schema 1) nicht unterliegende μ -Alkyliiden-Komplexe A ergeben können, veranlasst uns zu einer systematischen Untersuchung dieser Reaktionen.

Arbeitsvorschrift

Die Synthese des Cycloaddukts 3 erfolgt wegen der Empfindlichkeit des Edukts 1 unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Eine Lösung von 266 mg (0.5 mmol) 1 in 50 ml Tetrahydrofuran wird mit 100 mg (0.6 mmol) kristallinem Diazodimedon (2) versetzt und dann 10–15 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei tritt ein allmählicher Farbumschlag von tiefblau nach dunkelrot ein. Die Reaktion wird nach 10 h IR-spektroskopisch verfolgt. Lässt sich kein Edukt 1 mehr nachweisen ($\nu(\text{CO})$ 1732 cm^{-1}), wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der feste Rückstand über Kieselgel 60 (Akt. II–III; Merck 7734; Säule 30×1.0 cm; 15°C) chromatographiert. Dabei eluiert man mit n-Pentan bzw. Benzol gelbe Zonen, die organische, nicht näher charakterisierte Produkte enthalten. Nachdem man mit Diethylether die Säule gründlich gespült hat, eluiert man mit Diethylether/Methylenchlorid (50/50 Vol.-%) eine intensivrote Zone, die das Cycloaddukt 3 enthält. Der beim Abdampfen des Laufmittels im Vakuum verbleibende feste Rückstand wird aus Diethylether/Methylenchlorid (90/10 Vol.-%) umkristallisiert. Ausb. 297 mg (89%). Dunkelrote, metallisch glänzende Kristalle, die sich ab 178°C unter

Schwarzfärbung zersetzen; kein Fp. bis 250°C. **3** löst sich mit roter Farbe sehr gut in Methylenchlorid, Tetrahydrofuran und Aceton. Spektroskopische Daten: IR ($\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$): 1798 sst (1757, ^{13}CO), 1661 sst (kein ^{13}CO -Satellit bei Verwendung von 1- ^{13}CO), 1565 st (1531, ^{13}CO), 1353 sst, 1250 st [KBr]; 1799 sst (1758, ^{13}CO), 1667 sst (kein ^{13}CO -Satellit), 1582 st (1546, ^{13}CO). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , int. TMS, 25°C): $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ 0.93 [s, 6H], $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ 1.617 [s, 15H] und 1.623 [s, 15H], $\delta(\text{CH}_2)$ 2.03 [s, 2H] u. 2.08 [s, 2H]. Elementaranalyse: Gef. C, 53.72; H, 6.38; N, 0.00; O, 9.85; Rh, 30.89. $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Rh}_2$ (670.47) ber.: C, 53.74; H, 6.01; N, 0.00; O, 9.54; Rh, 30.71%; Molmasse 670 (MS; EI- und FD-Spektren).

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, L.K. Bell, M.L. Ziegler, H. Pfisterer und C. Pahl, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 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, *J. Organometal. Chem.*, **250** (1983) im Druck.
- 3 Ch. Bauer, E. Guggolz, W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 209; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, **21** (1982) 212; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 434.
- 4 Eine Übersicht über metallorganische C—C-Verknüpfungsreaktionen findet sich bei: (a) J.P. Collman und L.S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley/California, 1980; (b) D.H. Berry, J.E. Bereaw, A.J. Jircitano und K.B. Mertes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104** (1982) 4712 und die dort zitierte Literatur.
- 5 G.W. Kriechbaum und W.A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse 1982.