

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE

**XLIV\*. FRAGMENTIERUNG UND UMLAGERUNG VON DIAZOALKANEN AN ELEKTRONENREICHEN METALL—METALL-MEHRFACHBINDUNGEN: EIN ALLGEMEINER REAKTIONSTYP**

WOLFGANG A. HERRMANN\* und GABRIELE IHL

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

(Eingegangen den 18 April 1983)

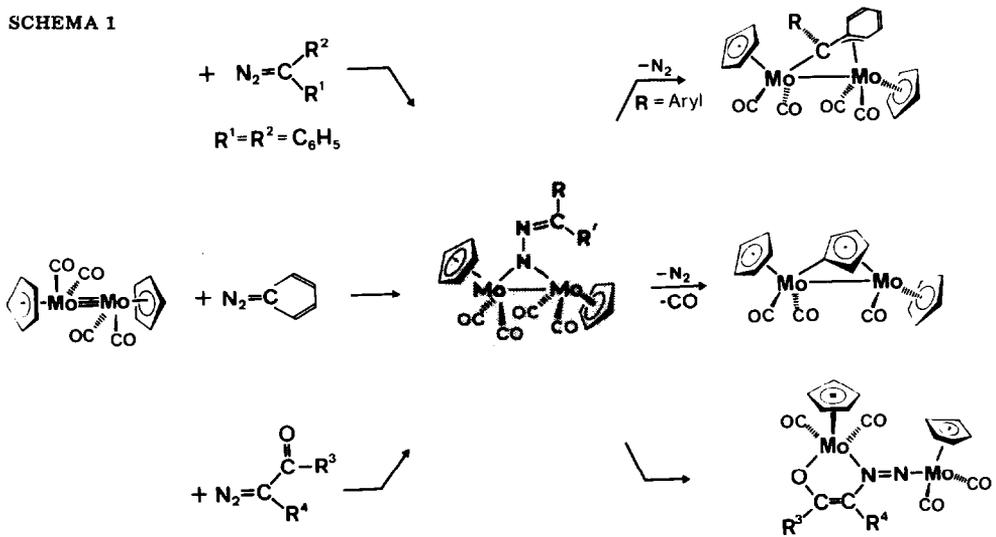
Summary

Clean nitrogen—nitrogen bond rupture occurs when 2-diazopropane (**2a**) and diazocyclopentadiene (**2b**) react with the metal—metal triple bond of the tungsten compound  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_2]_2$  (**1**). This process with subsequent intramolecular rearrangement is particularly facile with the cyclic precursor **2b**, thus yielding bridging alkylidene amido and terminal isocyanato moieties at temperatures well below 0°C. Precoordination of the intact diazo compounds in a  $\mu, \eta^2$ -fashion appears to be the important prerequisite for NN-bond activation in these systems which fact, however, prevents formation of alkylidene complexes.

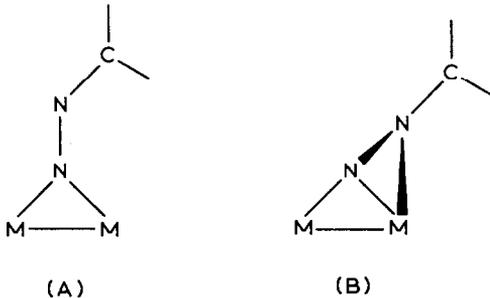
Kein Organometall-Komplex hat bisher ein breiteres Produktspektrum mit Diazoalkanen ergeben als die Molybdän-Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  [2, 3]. Aus den teils isolierbaren Zwischenstufen A mit intakten,  $\eta^1$ -verbrückenden Diazo-Vorstufen resultieren die in Schema 1 dargestellten wichtigsten Produkttypen. In neueren Originalpublikationen haben wir weitere Verbindungsklassen beschrieben, die sich vom Pentamethylcyclopentadienyl-Derivat  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  ableiten [3b—e]. Dabei war aufgefallen, dass die röntgenstrukturanalytisch nachgewiesenen *N,N*-Koordinations B der Diazoalkane offenbar andere Folgereaktionen favorisiert als die *N*-Komplexierung A. Die vorliegende Arbeit zeigt anhand ausgewählter Reaktionen der Wolfram-Verbindung

\*XLIII. Mittell.: Ref. 1.

SCHEMA 1

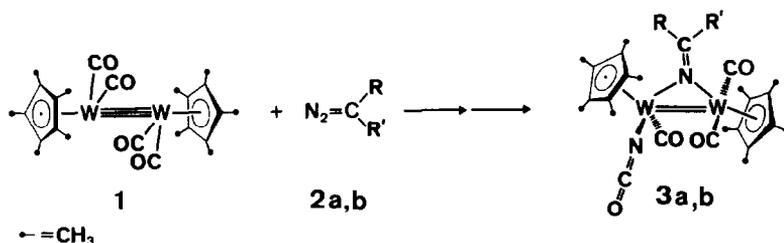


1, dass die metallzentrierte Diazoalkan-Isomerisierung unter N–N-Bindungsbruch und Bildung von Isocyanato/Alkylidenamido-Komplexen einen durch elektronenreiche Metall–Metall-Mehrfachbindungen begünstigten Reaktionstypus repräsentiert.



Mit 2-Diazopropan (2a) und Diazocyclopentadien (2b) reagiert der Wolfram-Komplex 1 übersichtlich unter Bildung der neuen Komplexverbindungen 3a,b, deren Zusammensetzung elementaranalytisch und massenspektroskopisch und deren Konstitution anhand eines Spektrenvergleichs (IR,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) mit einem verwandten Molybdän-Komplex [3e] widerspruchsfrei zu ermitteln waren. Aufgrund der Edelgasregel liegt auch hier eine Metall–Metall-Doppelbindung vor, die jedoch keine CO-Addition erlaubt (1 atm,  $25^\circ\text{C}$ , THF). Bei unterschiedlicher Konstitution der eingesetzten Diazoalkane liegt ein uniformer Reaktionsverlauf vor\*. Zwei wesentliche Stufen werden überschritten, ehe die Bildung der Isocyanato/Alkylidenamido-Derivate 3a,b abgeschlossen ist: Die Metall–Metall-Dreifachbindung des Komplexedukts 1 nimmt die Hetero-

\* Auch 9-Diazoanthron (10) schliesst sich dem Reaktionsmuster der einfacheren Diazoverbindung 2a an und ergibt einen Isocyanato-Komplex vom Typ 3.



| 2,3 | a               | b |
|-----|-----------------|---|
| R   | CH <sub>3</sub> |   |
| R'  | CH <sub>3</sub> |   |

kumulene **2a,b** in einer  $\mu, \eta^2$ -Primärkomplexierung B auf, die bei **2a** bei Raumtemperatur beständig, bei **2b** hingegen nicht fassbar ist. Diese Zwischenstufen kennt man auch in der analogen Molybdän-Chemie, doch sind sie dort allgemein bedeutend umlagerungsbeständiger und liegen meist in einem temperatur- und lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht mit der hydrazonartigen Variante A vor [2, 3d, 3e]. Bei thermischer Belastung (**2a**: Benzol, 80°C; **2b**: THF, -10°C) erleiden die Zwischenstufen B einen spontanen Bruch der N—N-Bindung, die infolge ihrer Metallfixierung gegen solche Dissoziationsreaktionen offenbar stark aktiviert ist. Kein authentisches Beispiel ist bekannt, bei dem die hydrazonartige Koordination A Folgereaktionen dieser Art induziert. Dem Bindungsbruch schliesst sich rasch und übersichtlich eine intramolekulare Umlagerung an, die aus der Wanderung einer CO-Gruppe an das intermediäre Metall—Nitren-Fragment und aus der Brückenkoordination des Diazo-Relikts  $RR'C=N$  besteht. Die strukturchemischen und mechanistischen Aspekte eng verwandter Komplexverbindungen haben wir unlängst an Molybdän-Derivaten ausführlich diskutiert [3e].

Berücksichtigt man, dass es sich bei den Verbindungen des Typs  $[(\eta^5-C_5R_5)_2M(CO)_2]_2$  (R = H, CH<sub>3</sub>; M = Cr, Mo, W) um nahezu isostrukturelle Spezies mit fast identischer Stereochemie handelt [2a, 4], so scheidet stereochemische Argumente bei der Beurteilung des im vorliegenden Fall uniformen Reaktionsverlaufes aus. Vielmehr zeichnet sich jetzt ab, dass die  $\mu, \eta^2$ -Primärkomplexierung für die nachfolgende Isomerisierung unverzichtbar ist und durch elektronenreiche Metallzentren begünstigt wird. Die Umlagerung erfolgt nur, wenn die Konstitution B bei höheren Temperaturen über das Isomer A dominiert.

### Arbeitsvorschrift

Unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird eine Lösung von 350 mg (0.47 mmol) **1** in 20 ml Tetrahydrofuran bei -78°C (Aceton/Trockeneis-Bad) mit 10 ml einer ca. 0.1 M Lösung von Diazocyclopentadien in Benzol versetzt. Beim Aufwärmen dieser Lösung tritt ab -30°C ein Farbumschlag von rot nach grün auf. Bei -10°C wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgedampft. Es verbleibt ein mikrokristalliner, grüner Rückstand, der durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether 378 mg analysenreines **3b** (96%) ergibt. Kein Fp. bis 300°C. **3b** löst sich in den meisten polaren organischen Sol-

ventien gut; die Lösungen sind luftempfindlich. Elementaranalyse: Gef. C, 41.30, H, 4.02, N, 3.28, W, 43.60.  $C_{29}H_{34}N_2O_4W_2$  (842.31) ber.: C, 41.35, H, 4.07, N, 3.33, W, 43.69%; Molmasse 842 (FD-Massenspektrum, aus Toluol-Lösung; Bezugsisotop  $^{184}W$ ).

Spektroskopische Daten: IR ( $\nu(\text{CO})$ -Bereich;  $\text{cm}^{-1}$ ): 1945, 1880, 1820; 2240 ( $\nu(\text{NCO})$ ) [KBr]. Die letztgenannte Absorption ist diagnostisch für Isocyanato-Komplexe des Typs 3.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ ) 1.89, 1.91 [2xs, 30H],  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ) 6.07 [ddd, 1H], 6.15 [ddd, 1H], 6.30 [ddd, 1H], 6.51 [ddd, 1H];  $J(\text{H}_a, \text{H}_b)$  5.1 Hz,  $J(\text{H}_b, \text{H}_c)$  2.5,  $J(\text{H}_c, \text{H}_d)$  5.1,  $J(\text{H}_a, \text{H}_c)$  1.6,  $J(\text{H}_b, \text{H}_d)$  1.6,  $J(\text{H}_a, \text{H}_d)$  2.0 (Computersimulation).

Wendet man auf das Diazoalkan 2a dieselbe Arbeitsvorschrift an, so gelangt man zum entsprechenden Diazoalkan-Komplex ( $\mu, \eta^2\text{-Me}_2\text{CN}_2$ )[ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{-W}(\text{CO})_2)_2$ ]. Diese Verbindung ist durch Elementaranalysen, Massenspektren, IR-,  $^1\text{H-}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren charakterisiert. Erhitzt man sie in siedendem Benzol (ca. 2 h), so erhält man den Komplex 3a, der rasch durch die  $\nu(\text{NCO})$ -Infrarotbande bei  $2230\text{ cm}^{-1}$  (Toluol) erkennbar ist. Das Produkt ist durch Chromatographie an Florisil ( $-10^\circ\text{C}$ ) zu reinigen. Fp.  $213\text{--}215^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 39.46; H, 4.36; N, 3.34.  $C_{27}H_{36}N_2O_4W_2$  (820.30) ber.: C, 39.53, H, 4.42, N, 3.42%. Molmasse 820 (FD-MS, Bezugsisotop  $^{184}W$ ). IR (THF;  $\text{cm}^{-1}$ ): 2225 st ( $\nu(\text{NCO})$ ); 1940 st, 1873 st, 1830 st ( $\nu(\text{CO})$ ).

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst Aktiengesellschaft für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten durch Sach- und Personalmittel.

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt und A. Schäfer, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 2 Zusammenfassungen: (a) M.D. Curtis, L. Messerle, N.A. Fotinos und R.F. Gerlach, *Advan. Chem. Symp. Ser. (New York)*, 155 (1981) 221; (b) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319.
- 3 Neuere Originalarbeiten: (a) W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, 21 (1982) 707; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1575; (b) L.K. Bell, W.A. Herrmann, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Organometallics*, 1 (1982) 1673; (c) W.A. Herrmann und L.K. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) C4; (d) L.K. Bell, W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 381; (e) W.A. Herrmann, L.K. Bell, M.L. Ziegler, H. Pfisterer und C. Pahl, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 39; (f) L. Messerle und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 889; (g) J.J. D'Errico, L. Messerle und M.D. Curtis, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 849.
- 4 Zusammenfassende Diskussion vgl. J.-S. Huang und L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 57.