

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)

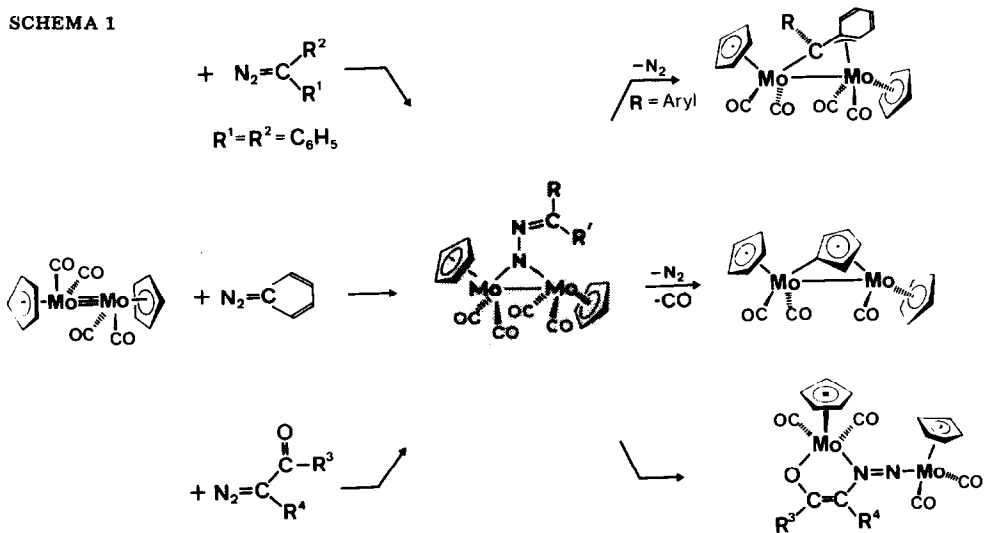
Summary

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 μ, η^2 -fashion appears to be the important prerequisite for NN-bond activation in these systems which fact, however, prevents formation of alkylidene complexes.

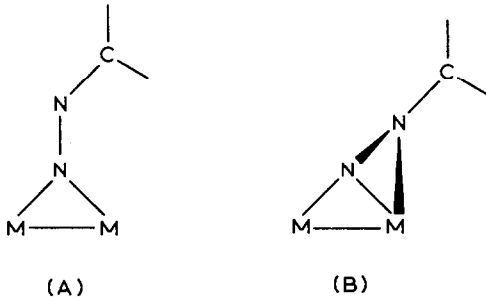
Kein Organometall-Komplex hat bisher ein breiteres Produktspektrum mit Diazoalkanen ergeben als die Molybdän-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ [2, 3]. Aus den teils isolierbaren Zwischenstufen A mit intakten, η^1 -verbrückenden Diazo-Vorstufen resultieren die in Schema 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*-Koordination 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

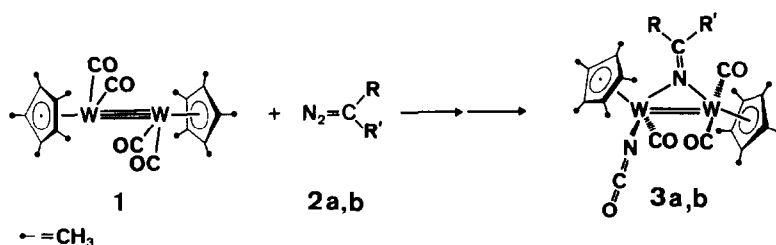


1, dass die metallzentrierte Diazoalkan-Isomerisierung unter N–N-Bindungsbruch und Bildung von Isocyanato/Alkylidenamido-Komplexen einen durch elektronenreiche Metall–Metall-Mehrfachbindungen begünstigten Reaktionstypus repräsentiert.



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, ^1H - und ^{13}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°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 ₃	
R'	CH ₃	

kumulene **2a,b** in einer μ, η^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, CH₃; 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 μ, η^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 Toluollösung; Bezugsisotop ^{184}W).

Spektroskopische Daten: IR ($\nu(\text{CO})$ -Bereich; cm^{-1}): 1945, 1880, 1820; 2240 ($\nu(\text{NCO})$) [KBr]. Die letztgenannte Absorption ist diagnostisch für Isocyanatokomplexe des Typs 3. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, 25°C , CDCl_3 , int. TMS): δ (CH_3) 1.89, 1.91 [2xs, 30H], δ (C_5H_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 cm^{-1} (Toluol) erkennbar ist. Das Produkt ist durch Chromatographie an Florisil (-10°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; 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.