

Preliminary communication

DARSTELLUNG EINES DIMETALLACYCLOPROPEN-KOMPLEXES DURCH INSERTION VON METHYLISONITRIL IN EINE W—H—W-BRÜCKE

HELMUT G. ALT* und THOMAS FRISTER

Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)

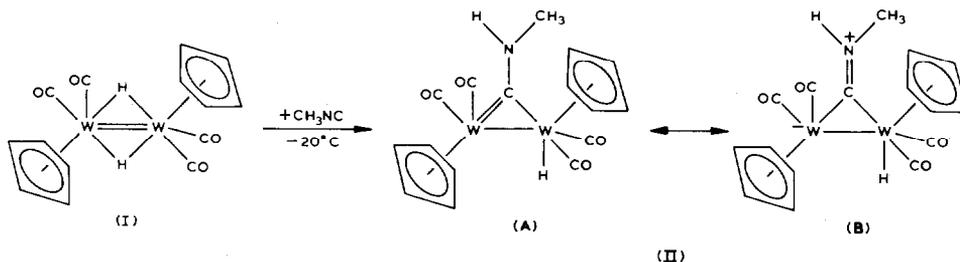
(Eingegangen den 29. Mai 1985)

Summary

Methylisonitrile can be inserted into the tungsten hydrogen bond of $[(\mu\text{-H})\text{W}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ yielding a dimetallacyclopropene complex.

Die Insertion eines Isonitrils in eine M—H—M-Einheit (M = Übergangsmetall) war bisher auf Clusterverbindungen [1–3] und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{H}_2$ [4] beschränkt.

Wir haben nun gefunden, dass Methylisonitril mit dem durch Photolyse von $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ (Cp = η^5 -Cyclopentadienyl) in Pentan leicht zugänglichen Zweikernkomplex $[(\mu\text{-H})\text{W}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ (I) [5] unter Insertion in eine W—H—W-Brücke zum Dimetallacyclopropen-Komplex II reagiert, wobei sich die zweite W—H—W-Brücke öffnet.

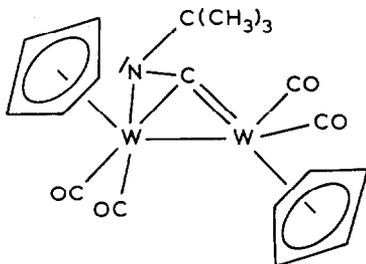


Derartige zweikernige Komplexe mit verbrückenden Carbinliganden sind auch durch Umsetzung von Carbinkomplexen, wie z.B. $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WCR}$ (R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$) [6], mit anderen metallorganischen Koordinationsverbindungen zugänglich [7]. Die Identität des asymmetrischen Zweikernkomplexes II, der durch die Resonanzstrukturen A und B beschrieben werden kann, geht zweifelsfrei aus den IR-, NMR- und Massenspektren hervor: Das IR-Spektrum in

THF-Lösung zeigt vier etwa gleich intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden (1914, 1908, 1850, 1840 cm^{-1}), die auf jeweils zwei zueinander *cis*-ständige Carbonylliganden schliessen lassen. Im KBr-Spektrum von II beweist eine breite Bande bei 3285 cm^{-1} die Anwesenheit der NH-Gruppierung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) erkennt man zwei gleich intensive Cp-Signale (δ 5.28/5.22 ppm) und ein Methylsignal (δ 3.73 ppm; $J(\text{H,H})$ 5.1 Hz), das durch die Kopplung mit dem geminalen Wasserstoffsubstituenten (δ 8.61 ppm) zum Dublett aufgespalten ist. Der terminale Hydridoligand gibt sich schliesslich durch ein charakteristisches Signal bei δ -10.13 ppm mit einer W,H-Kopplung von 43.2 Hz zu erkennen; dieses ist nicht temperaturabhängig.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 , -20°C) liefert eine weitere Bestätigung für eine asymmetrische Struktur: die vier Carbonylliganden zeigen vier (δ 236.4/233.1/227.9/225.4 ppm), die beiden Cp-Liganden zwei (δ 90.8/90.7 ppm) verschiedene Resonanzsignale. Ein Signal bei 317.4 ppm weist auf einen verbrückenden Carbinliganden hin und unterstreicht die mesomere Grenzform A.

Das hier vorgestellte Reaktionsprinzip scheint nur innerhalb gewisser Grenzen anwendbar zu sein: so liefert die Umsetzung von I mit $^t\text{BuNC}$ nicht den erwarteten Dimetallacyclopropen-Komplex, sondern unter Wasserstoffabspaltung die η^2 -verbrückte Verbindung III, deren Mo-Derivat aus $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ und $^t\text{BuNC}$ zugänglich ist [8].



(III)

III: IR: $\nu(\text{CO})$ 1960, 1915, 1884, 1834; $\nu(\text{CN})$ 1673 cm^{-1} (Pentan). $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{Cp})$ 5.47/5.38; $\delta(\text{CH}_3)$ 1.32 ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 237.7/233.4/221.5/220.9/-199.6/93.8/81.5/58.7/30.8 ppm (CDCl_3). Dieser unterschiedliche Reaktionsablauf hängt offenbar nicht nur vom eingesetzten Isonitril ab. Die Umsetzung des zu I analogen C_5Me_5 -Derivats $[(\mu\text{-H})\text{W}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]_2$ mit CH_3NC ergibt ein zu III analoges Produkt. Die Reaktion des einkernigen $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ mit Isonitrilen führt ebenfalls nicht zur Insertion des Isonitrils in die W-H-Bindung, sondern nur zur Substitution eines Carbonylliganden.

Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

II: 0.31 g (0.51 mmol) I werden in 100 ml Toluol gelöst und bei -20°C unter Rühren langsam mit 0.2 ml (5.5 mmol) CH_3NC , gelöst in 5 ml Toluol, versetzt. Bei der anschliessenden Säulenchromatographie (Kieselgel/Pentan) bei

Raumtemperatur wird mit Toluol nicht umgesetztes I und mit Ether rotes II eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 20 ml kaltem Ether gewaschen. Ausb. 0.12 g (36%); Zers. 115° C (unter Argon); Mol.-Masse: m/z 653 (bez. auf ^{184}W).

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 (a) R.D. Adams und N.M. Golembeski, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2579; (b) R.D. Adams, D.A. Katahira und L.-W. Yang, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) 85.
- 2 J.A.S. Howell und P. Mathur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 43.
- 3 E. Singleton und H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 209.
- 4 M.J. Mays, D.W. Prest und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 171; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 2021.
- 5 (a) H.G. Alt, K.A. Mahmoud und A.J. Rest, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 544; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 803; (b) K.A. Mahmoud, A.J. Rest und H.G. Alt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 187.
- 6 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- 7 F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 89.
- 8 R.D. Adams, D.A. Katahira und L.-W. Yang, *Organometallics*, 1 (1982) 231.