

## Preliminary communication

### ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE

#### LIX\*. EIN NEUES DARSTELLUNGSVERFAHREN FÜR VINYLIDEN-KOMPLEXE

WOLFGANG A. HERRMANN\* und CORNELIA WEBER

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

(Eingegangen den 28. November 1984)

#### Summary

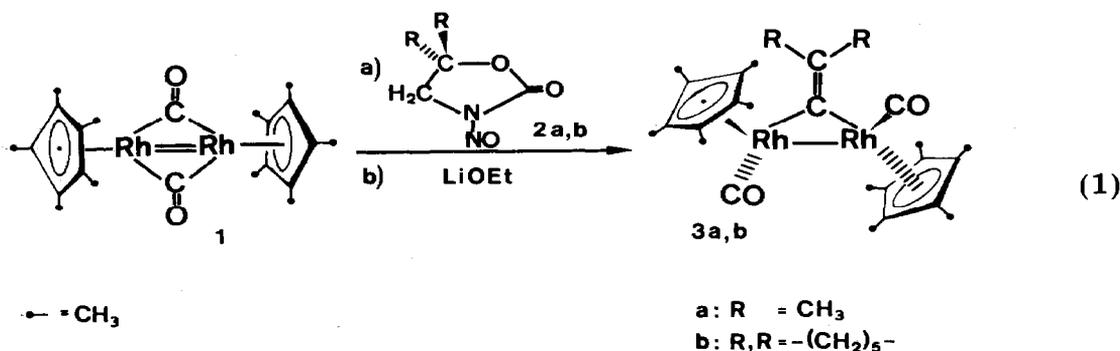
The diazo olefins  $N_2=C=CR_2$  ( $R/R = CH_3/CH_3$  and  $(CH_2)_5$ , respectively), generated in situ from the corresponding cyclic *N*-nitrosourethanes **2a**, **2b**, are suitable precursors for the corresponding vinylidene ligands  $|C=CR_2$ . Thus, treatment of the Rh—Rh complex  $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(\mu-CO)]_2$  (**1**) with **2a**, **2b** in the presence of lithium ethoxide yields the otherwise inaccessible  $\mu$ -vinylidene complexes  $(\mu-C=CR_2)[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(CO)]_2$  (**3a**, **3b**). This procedure extends the well-documented diazoalkane method for synthesis of  $\mu$ -alkylidene complexes to the less stable diazoalkenes.

Das in seiner Zuverlässigkeit unbestrittene Diazoalkan-Verfahren zur Synthese von  $\mu$ -Alkyliden-Komplexen der Übergangsmetalle ist trotz seiner enormen präparativen Bandbreite bisher auf Carben-Brücken vom Typ  $CRR'$  beschränkt geblieben [2]. Daran konnte auch die insbesondere für die Metallfixierung von alicyclischen Carbenen entwickelte Hydrason-Variante nichts ändern [3]. Auf der Grundlage unserer bisherigen Synthesestrategie haben wir nunmehr einen vielversprechenden Weg zu Vinyliden-Komplexen aufgefunden, den wir nachfolgend exemplarisch skizzieren.

Die als Vorstufen für Vinyliden-Liganden  $|C=CR_2$  denkbaren Alkylidenediazomethan-Derivate  $N_2=C=CR_2$  gehören zu den instabilsten Vertretern ihrer Verbindungsklasse. Für ihre Generierung haben wir deshalb einen bereits von Newman et al. vor geraumer Zeit beschrittenen Weg eingeschlagen: Das cyclische *N*-Nitrosourethan **2a** (5,5-Dimethyl-*N*-nitroso-oxazolidon) hatte bei

\*LVIII. Mittell. vgl. Ref. 1.

Behandlung mit Lithiumethanolat in Gegenwart von Olefinen die entsprechenden Alkyldicyclopropan-Derivate ergeben, deren Bildung das intermediäre Auftreten von 1-Diazo-2-methylpropen-1,  $N_2=C=C(CH_3)_2$ , anzeigt [4]. Behandlung des zweikernigen Organorhodium-Komplexes 1 mit 2a und Lithiumethanolat in Tetrahydrofuran/Methanol-Suspension führt zu einem Produktgemisch, aus dem durch säulenchromatographische Aufarbeitung der neue, anderweitig nicht zugängliche Dimethylvinyliden-Komplex 3a in immerhin 10% Reinausbeute isoliert werden konnte (Gl. 1). Obwohl für die Darstellung von Vinyliden-Komplexen mehrere Synthesewege offen stehen [5], überzeugt das hier beschriebene Verfahren durch konzeptionelle Einfachheit. Es lieferte gleichzeitig einen weiteren Beleg für das intermediäre Auftreten von Diazoalkenen bei der Basenreaktion cyclischer *N*-Nitrosourethane.



Die Charakterisierung der Komplexverbindung 3a erfolgte nach Umkristallisation aus *n*-Hexan ( $-80^\circ\text{C}$ ) und Hochvakuumtrocknung der roten, im festen Zustand tagelang luftbeständigen Kristalle anhand einer Elementaranalyse sowie der Infrarot-, Kernresonanz- und FD-Massenspektren. Hinweise für das Vorliegen eines *cis/trans*-Isomerengemisches finden sich in den Spektren nicht, so dass im Einklang mit zahlreichen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen analoger Alkylden-Derivate [2, 6, 7] die *trans*-Geometrie angenommen werden darf\*. Hinsichtlich der Ligandeigenschaften schliesst sich die Vinyliden-Brücke nach Ausweis der Infrarot-Spektren weitgehend den gut untersuchten  $\mu$ -Alkylden-Liganden an. Eine Cyclopropanierung der CC-Doppelbindung erfolgt mit Diazomethan nicht.

Die Synthese des Derivates 3b erfolgte nach Gl. 1 aus dem *N*-Nitroso-*spiro*urethan 2b sinngemäss, doch gestaltet sich hier die Reinsolierung wegen des Auftretens öligler Verunreinigungen schwieriger.

### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Verwendung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Die Synthese von 5,5-Dimethyl-*N*-nitroso-oxazolidon (2a) erfolgte ausgehend von Aceton und Bromessigsäure-ethylester in einer Vierstufenreak-

\*Anmerkung bei der Korrektur (10. Januar 1985): Diese Struktur konnte mittlerweile durch Einkristall-Röntgenbeugung bestätigt werden (M.L. Ziegler et al., unveröffentlichte Ergebnisse).

tion nach literaturbekannten Methoden [4a, 4b, 8]. Der Rhodium-Komplex 1 wurde nach Ref. 7 bereitet.

( $\mu$ -Dimethylvinyliden)bis[carbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium] (*Rh—Rh*) (3a). Eine Lösung von 250 mg (0.38 mmol) 1 in einem Gemisch aus 40 ml Tetrahydrofuran und 40 ml absol. Methanol wird mit 100 mg (1.94 mmol) Lithiummethanolat versetzt und dann auf  $-50^\circ\text{C}$  abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 900 mg (6:20 mmol) festes 2a zugegeben; dabei wird schwache  $\text{N}_2$ -Entwicklung beobachtet, die beim Erwärmen der Suspension auf  $-30^\circ\text{C}$  stärker wird. Die Stickstoffentwicklung zeigt, dass die Reaktion in Gang gekommen ist. Binnen 30 min schlägt die Farbe von violett nach rot um. Man lässt noch bis zur Beendigung der  $\text{N}_2$ -Entwicklung rühren (ca. 1 h) und zieht sodann das Lösungsmittelgemisch bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum ab. Der verbleibende Rückstand wird in n-Hexan aufgenommen (30 ml). Die über Filterflocken (Macherey-Nagel, Art.-Nr. 2101) filtrierte Lösung wird im Vakuum eingedampft. Die öligen Verunreinigungen des Rückstandes lassen sich bei  $30$ – $40^\circ\text{C}$  im Hochvakuum an einen mit flüssiger Luft gekühlten Sublimationsfinger im Zeitraum mehrerer Stunden absublimentieren. Der dann weitgehend feste Rückstand wird zur Nachreinigung chromatographiert (Säule: l 35 cm,  $\phi$  1.0 cm; stationäre Phase: silanisierter Kieselgel 0.063–0.200 mm, Merck 7719; Säulentemp.:  $-20^\circ\text{C}$ ). Dabei lässt sich mit n-Hexan als Laufmittel eine hellrote Zone entwickeln, die den Komplex 3a enthält. Ein mit n-Hexan/Toluol (10 + 2 Vol.-Teile) folgendes grünes Product konnte bisher noch nicht charakterisiert werden. Mit n-Hexan/Toluol (10 + 3 Vol.-Teile) entwickelt sich die blaue Zone von unumgesetztem Startkomplex 1, dem mit n-Hexan/Toluol (2 + 1 Vol.-Teile) ein rotes, bisher ebenfalls noch nicht charakterisierbares Produkt folgt. Nach dem Abdampfen des Elutionsmittels wird der Vinyliden-Komplex 3a mit wenig (!) n-Hexan bei  $-80^\circ\text{C}$  umkristallisiert; Ausb. 28 mg (10%). 3a ist kristallin mehrere Tage, gelöst einige Stunden an Luft haltbar und löst sich hervorragend in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Zersetzung ab  $80^\circ\text{C}$  unter langsamer Dunkelfärbung und Sintern.

*Elementaranalyse*: Gef.: C, 53.4; H, 6.25,  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Rh}_2$  (586.4) ber.: C, 53.26; H, 6.19%. Molmasse 586 (EI-Massenspektrum). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1953sst, 1916s, Sch [THF]; 1976ss, Sch, 1962sst, 1923s [n-Hexan]; 1953sst, 1914ss, Sch, 1646s, br ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 2965m, 2090st, 1070st, 680st [KBr].  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $+26^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$  1.73 ppm (dd, 30H,  $J(\text{Rh},\text{H})$  0.39 bzw. 0.31 Hz);  $\delta(\text{CH}_3)$  1.99 ppm (t, 6H,  $J(\text{Rh},\text{H})$  ca. 0.35 Hz).  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $+26^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$  10.15,  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$  22.37,  $\delta(\text{CCMe}_2)$  232.06 ( $^1J(\text{Rh},\text{C})$  37.0 Hz),  $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$  99.33 ppm.

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie, die Degussa AG und die Herbert Quandt-Stiftung der Varta AG. Hierfür danken wir herzlich.

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann und W. Kalcher, Chem. Ber., im Druck.
- 2 Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, Advan. Organomet. Chem., 20 (1982) 159; (b) J.E. Hahn, Progr. Inorg. Chem., 31 (1984) 205; (c) W.A. Herrmann, Pure Appl. Chem., 54 (1982) 65; (d) W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., 256 (1983) 319.

- 3 (a) W.A. Herrmann, Ch. Bauer und K.K. Mayer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C18; (b) W.A. Herrmann, C. Weber, M.L. Ziegler und C. Pahl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 875; (c) W.A. Herrmann, M. Flöel, C. Weber, J.L. Hubbard und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 4 M.S. Newman und A.O.M. Okorodudu, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4189; *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1220; (b) M.S. Newman und T.B. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6461; vgl. M. Regitz, *Diazoalkane—Eigenschaften und Synthesen*, 1. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977.
- 5 Neuere Zusammenfassung: M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Advan. Organometal. Chem.*, 22 (1984) 59. Neuere Originalarbeit: Y.N. Al-Obaidi, M. Green, N.D. White und G.E. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1982) 319.
- 6 (a) W.A. Herrmann, Ch. Bauer, G.W. Kriechbaum, H. Kunkely, M.L. Ziegler, D. Speth und E. Guggolz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 878; (b) W. Kalcher, W.A. Herrmann, C. Pahl und M.L. Ziegler, *ibid.*, 117 (1984) 69; (c) W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J.M. Huggins, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 81.
- 7 W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 487 (1982) 85.
- 8 H. Machleidt, V. Hartmann und H. Büniger, *Liebigs Ann. Chem.*, 667 (1963) 35.