

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE

LII*. SYNTHESEKONZEPTE ZUM AUFBAU HETERODINUCLEARER
 METALL—METALL-MEHRFACHBINDUNGEN

WOLFGANG A. HERRMANN*, CRAIG E. BARNES**, RICARDO SERRANO*** und
 BASILE KOUMBOURIS

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

(Eingegangen den 8. September 1983)

Summary

Novel heterodinuclear metal—metal multiple bonds are accessible by simple high-yield metal—metal coupling reactions: the cobalt—iridium complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ (Me = CH₃; **3**) is formed as the main product from the reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2$ (**1**) with $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Co}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)_2$ (**2**), showing that the ethylene ligands of **2** are removed under very mild conditions in the presence of **1**. Further treatment of **3** with precursor **2** gives the heterotrinary complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_3\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ (**4**). Similar heterodinuclear complexes e.g. $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ can be synthesized in the same way. In contrast, the formation of triple-bonded organometallic compounds from the respective metal carbonyls requires photochemical conditions.

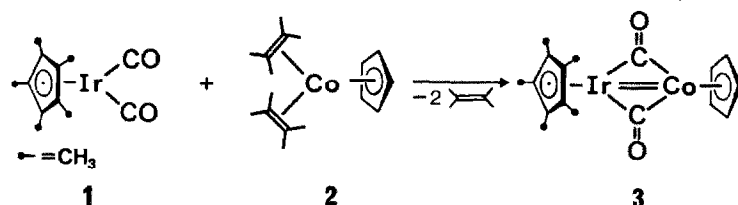
Die Metall—Metall-Mehrfachbindung zählt mit den Teilbereichen Synthese, Spektroskopie und Reaktivität zu den derzeitigen Forschungsschwerpunkten der metallorganischen Chemie [2]. Obwohl man inzwischen zahlreiche Mehrfachbindungen zwischen identischen Metallatomen kennt, sind umfassende

*LI. Mitteilung vgl. Ref. 1. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Alexander von Humboldt-Stiftung, dem Spanischen Erziehungsministerium sowie der Degussa AG für grosszügige Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel.

**Alexander von Humboldt-Stipendiat (1982/83). Bisherige Adresse: Department of Chemistry, University of California, Stanford, Calif. (U.S.A.).

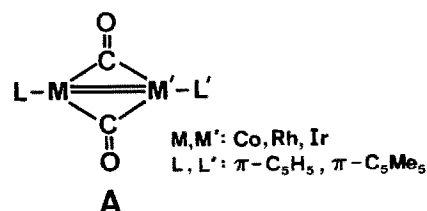
***Stipendiat des Spanischen Erziehungsministeriums (1982/84). Bisherige Adresse: Departamento de Química Inorgánica, Facultad Ciencias, Universidad Alcalá de Henares, Madrid (Spanien).

Strategien zum Aufbau von heterodinuclearen Metall–Metall-Mehrfachbindungen noch nicht verfügbar. Veranlasst durch eine soeben erschienene Mitteilung aus dem Arbeitskreis Stone [3], beschreiben wir hier exemplarisch verallgemeinerungsfähige Verfahren zur Knüpfung von Mehrfachbindungen zwischen unterschiedlichen Metallzentren. Solche Komplexe benötigen wir insbesondere zur gezielten Synthese von μ -Alkylden-Komplexen [4].



SCHEMA 1

Der Iridium-Halbsandwichkomplex 1 ergibt in Hexan-, Benzol- oder THF-Lösung bei Raumtemperatur mit der Bis(π -ethylen)cobalt-Verbindung 2 in einer Dunkelreaktion als Hauptprodukt das zweikernige Cobalt–Iridium-Derivat 3, wenn die Metallcarbonyl-Vorstufe 1 im Überschuss vorgelegt wird (Schema 1). Unterwirft man das Rohprodukt einer Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Florisil/Hexan- CH_2Cl_2 , so lässt sich der schwarzviolette, in Lösung extrem luftempfindliche, diamagnetische Komplex 3 in ca. 80% Reinausbeute gewinnen. Nach Ausweis der IR- und NMR-Spektren (Tab. 1) besitzt die neue, erstmals eine Mehrfachbindung zwischen Übergangsmetallen der ersten und dritten Reihe enthaltende Verbindung zwei Carbonyl-Brückengliganden und entspricht damit strukturchemisch den bekannten homodinuclearen Molekülen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ (unvollständig charakterisiert; [5]), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ [6] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ [4,7] sowie dem heterodinuclearen Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{CoRh}(\mu\text{-CO})_2$ [3]. Hatte man bisher die Anwesenheit von zwei π -Pentamethylcyclopentadienyl-Stützliganden in Komplexen der Serie A zur Stabilisierung der $\text{M}=\text{M}'$ -Doppelbindung für



notwendig erachtet, so stellt die hohe thermische Beständigkeit von 3 (Fp. 90°C) diese Bedingung infrage. Das der Synthese dieser Verbindung zugrundeliegende Verknüpfungsprinzip setzt die leicht verlaufende Ethylen-Extrusion aus 2 voraus, ist aber mechanistisch noch nicht detailliert aufgeklärt. Die extreme Reaktivität der $\text{Ir}=\text{Co}$ -Bindung ist durch die konsekutive, zum Dreikernkomplex 4 führende Reaktion mit überschüssigem 2 nachgewiesen; bei Behandlung mit Diazomethan liefert 3 bereits bei -78°C quantitativ den luftbeständigen μ -Methylen-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Co}-\text{CH}_2-\text{Ir}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\nu(\text{CO}) 1934 \text{ cm}^{-1} [\text{KBr}])$; Kohlenmonoxid (1 atm, 25°C) bewirkt bei 3

TABELLE 1

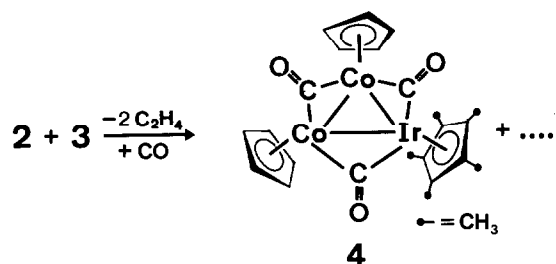
SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER NEUEN KOMPLEXVERBINDUNGEN 3, 4, 7, 9 UND 10

Verbindung	Aussehen	IR ($\nu(\text{CO})$ cm^{-1}) ^a	¹ H-NMR (δ -Werte in ppm bzgl. TMS)	Elementaranalysen (%)			
				C	H	Ir	Co
3 ^c	Tiefviolette Rhomben $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{CoIrO}_2$ 506(507.48)	1728 [KBr] 1728 [CH_2Cl_2]	C_3H_2 4.72 [s, 5H] $\text{C}_2(\text{CH}_2)_2$ 1.62 [s, 15H] (C_2D_2)	40.10 (40.23)	3.97 (3.97)	37.99 (37.87)	11.61 (11.88)
4	Braune Nadeln $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{IrO}_3$ 658(659.52)	1800 sst, 1744 sst [KBr] 1818 sst, 1780 sst [CH_2Cl_2]	C_2H_2 4.70 [s, 10H] $\text{C}_2(\text{CH}_2)_2$ 1.76 [s, 15H] (C_2D_2)	41.79 (41.89)	3.85 (3.82)	28.71 (29.14)	
7	Tiefgrüne Nadeln $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{CrMnO}_3$ 488(488.48)	1740 [KBr]; 1758 [n-Hexan]	$\text{C}_2(\text{CH}_2)_2$ 1.83 [s, 18H], $\text{C}_2(\text{CH}_2)_2$ 1.75 [s, 15H] (CDCl_3)	61.23 (61.48)	6.71 (6.81)	11.28 (11.25)	10.94 (10.65)
9	Leutend rote Nadeln $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_3$ 412(412.09)	1810 [KBr]; 1829 [n-Hexan]	$\text{C}_4(\text{CH}_2)_4$ 1.64 [s] (CDCl_3)	55.14 (55.38)	5.80 (5.87)	27.21 (27.10)	
10	Schwarzbraune Quader $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{FeMnO}_3$ 438(438.23)	1783 [KBr]; 1806 [Toluol]	$\text{C}_4(\text{CH}_2)_4$ 1.55 [s, 12H], $\text{C}_2(\text{CH}_2)_2$ 1.75 [s, 15H] (CDCl_3)	57.61 (57.56)	6.29 (6.21)	12.25 (12.54)	12.56 (12.74)

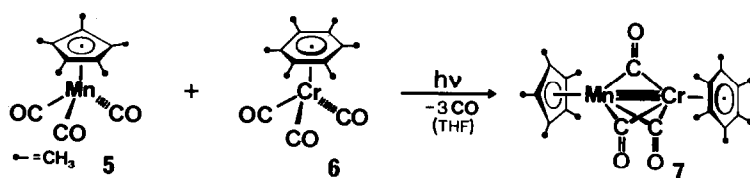
^a 270 oder 300 MHz-Spektren, 20–25°C. ^b Massenspektroskopisch (FD oder EI). Bezugsisotope ⁵²Cr, ⁵⁶Fe, ¹⁹¹Ir. ^c [¹H]¹³C-NMR (C_2D_2 , 28°C); $\delta(\text{CH}_3)$ 8.39, $\delta(\text{C}_2\text{Me}_2)$ 98.73, $\delta(\text{C}_2\text{H}_2)$ 86.55, $\delta(\text{CO})$ 246.9 ppm.

rasche, bei 4 langsame Spaltung der Metall–Metall-Bindungen unter Bildung der Stammcarbonyle 1 und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$.

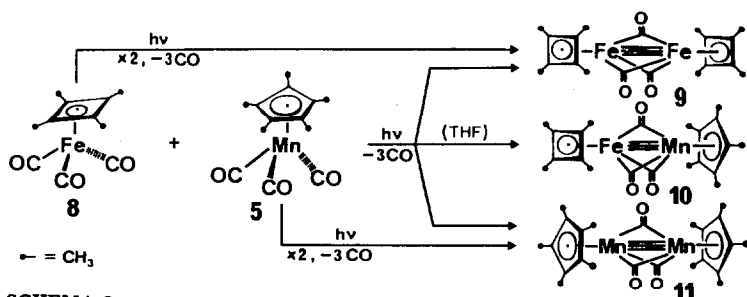
Auf methodisch gleiche Weise haben wir andere Homologe von 3 synthetisiert: So lässt sich aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2$ (1) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)_2$ ein weiteres Co=Ir-Derivat vom Typ A in $>80\%$ Ausbeute gewinnen ($L/L' = \text{C}_5\text{Me}_5$, $M = \text{Co}$, $M' = \text{Ir}$; tiefviolette Kristalle, Zers. ab 90°C ; $\nu(\text{CO})$ 1720 [KBr], 1731 cm^{-1} [n-Hexan]: $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.44, 1.83 ppm [CDCl_3]), das mit Diazomethan glatt das Co/Ir-Dimetallacyclopropan $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Co}-\text{CH}_2-\text{Ir}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ ergibt (rotbraune Kristalle, Fp. 178°C ; $\nu(\text{CO})$ 1923 cm^{-1} [KBr]).



Neue heterodinucleare Dreifachbindungen sind durch gemeinsame Photolyse ($\lambda > 290\text{ nm}$) der entsprechenden einkernigen Stammcarbonyle 5, 6 und 8 zugänglich. So bildet sich der $\text{Mn}\equiv\text{Cr}$ -Komplex 7 aus den Vorstufen 5 und 6 nahezu quantitativ (Schema 2); die stöchiometrisch analogen homodinuclearen Derivate mit $\text{Mn}\equiv\text{Mn}$ - bzw. $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ -Bindungen treten hier nur spurenweise auf, obwohl das strukturchemisch charakterisierte 11 anderweitig zugänglich ist [8]. Ebenfalls drei Carbonyl-Brücken aufweisend, ist die $\text{Fe}\equiv\text{Mn}$ -Verbindung 10 durch Photolyse von 5 mit 8 gemäss Schema 3 erhältlich; seine Synthese wird durch die $\text{Fe}\equiv\text{Fe}$ - und $\text{Mn}\equiv\text{Mn}$ -Komplexe 9 bzw. 11 begleitet (Tab. 1), welche besser durch Photolyse von 8 bzw. 5 bereitet werden.



SCHEMA 2



SCHEMA 3

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, J. Plank, J. Hubbard, G.W. Kriechbaum, W. Kalcher, B. Koumbouris, G. Ihl, A. Schäfer, M.L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, J.L. Atwood und R.D. Rogers, *Z. Naturforsch.*, B, im Druck.
- 2 Neuere zusammenfassende Darstellungen: (a) F.A. Cotton und M.H. Chisholm, *Chem. Eng. News*, 28.6.1982 40ff.; (b) M.H. Chisholm (Hrsgb.), *Reactivity of Metal—Metal Bonds*, ACS Symposium Series, Vol. 155, American Chemical Society, Washington, D.C., 1981; (c) F.A. Cotton und R.A. Walton, *Compounds With Multiple Bonds Between Metal Atoms*, J. Wiley & Sons, New York, 1980.
- 3 M. Green, D.R. Hankey, J.A.K. Howard, P. Louca und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 757.
- 4 Neuere Übersicht: W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319 und die dort zitierte Literatur.
- 5 (a) W.-S. Lee und H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 87; (b) K.H. Theopold und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2489.
- 6 L.M. Cirjak, R.E. Ginsburg und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 940 und die dort zitierte Literatur.
- 7 (a) W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) C59; (b) M.L. Aldridge, M. Green, J.A.K. Howard, G.N. Pain, S.J. Porter, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1982) 1333.
- 8 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C57; (b) J.D. Korp, I. Bernal, W.A. Herrmann und R. Serrano, *Chem. Ber.*, im Druck, und die dort zitierte Literatur.