

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE

LXIII*. ZIELGERICHTETE KNÜPFUNG VON MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN VERSCHIEDENARTIGEN ÜBERGANGSMETALLEN: DIE KOMBINATIONEN EISEN/COBALT, EISEN/RHODIUM UND EISEN/IRIDIUM SOWIE DEREN CYCLOPROPANIERUNG

ROLF HÖRLEIN und WOLFGANG A. HERRMANN*

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (Deutschland)

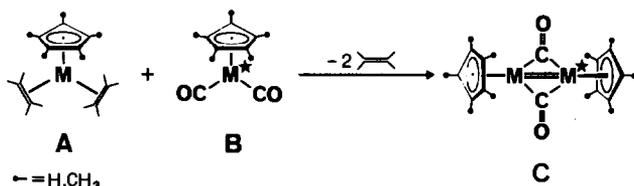
(Eingegangen den 24. Januar 1986)

Summary

The 20e-compound bis(η^6 -hexamethylbenzene)iron acts as a productive source of $(C_6Me_6)Fe$ -fragments upon treatment with the half-sandwich complexes of the cobalt triad, giving the novel heterodinuclear Fe/Co, Fe/Rh, and Fe/Ir complexes (3), respectively, which contain formal double bonds between the various metal atoms. The respective homodinuclear species are formed in side reactions. The unsaturated bonding situation in the heterodinuclear compounds results in a clean take-up of methylene groups; this has been proved for the reaction of the Fe/Ir-compound with diazomethane, which results in quantitative production of the new methylene complex $(\mu-CH_2)[\{\eta^5-C_5Me_5\}Ir(CO)]-\{(\eta^6-C_6Me_6)Fe(CO)\}]$.

Heterodinucleare Komplexverbindungen mit Metall—Metall-Mehrfachbindungen sind heute keine Zufallsprodukte mehr. Metall—Metall-Doppelbindungen enthaltende Systeme der allgemeinen Strukturformel C sind besonders übersichtlich nach einem Syntheseverfahren zugänglich (Schema 1), das auf der Kombination von 14e-Systemen (A, ohne C_2H_4 -Liganden) mit sterisch zugänglichen 18e-Komplexen B beruht. Dieser Methode hatten wir in einer vorläufigen Mitteilung breite Verallgemeinerungsfähigkeit vorausgesagt [2].

*LXII. Mitteilung vgl. Ref. 1.

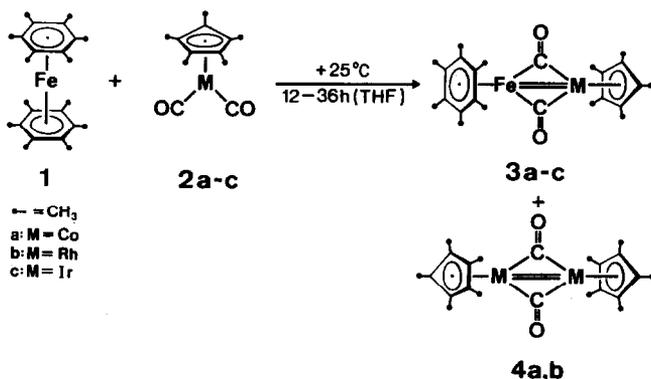


SCHEMA 1

Der Strukturtyp C ist bisher auf die Übergangsmetalle der Cobalt-Triade (M/M*) beschränkt geblieben [2–5]. Die übersichtliche Bildungsweise der Komplexe C liess allerdings die Verifizierbarkeit dieser Methode auch dann erwarten, wenn die Molekülhälften durch isoelektronische Spezies ersetzt werden.

Nachdem Bis(η^6 -ethylen)(η^6 -hexamethylbenzol)ruthenium als Vorstufe für das 14e-Fragment (C_6Me_6)Ru versagt hatte [6], griffen wir auf den ursprünglich von Fischer und Röhrscheid im Jahre 1962 beschriebenen 20e-Sandwichkomplex Bis(η^6 -hexamethylbenzol)eisen(0) (1) zurück [7], der sich nach Arbeiten von Astruc neuerdings aus dem leicht zugänglichen Salz $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Fe}]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2$ durch Alkalimetallreduktion in grösseren Mengen herstellen lässt [8].

Mit Hilfe der leicht fragmentierbaren Eisenverbindung 1 gelang uns nun der Ausbau der Substanzklasse C zu neuen Elementkombinationen: Umsetzung mit den substitutionsresistenten Halbsandwich-Komplexen 2a–2c der Cobalt-Serie (a: M = Co; b: M = Rh; c: M = Ir) in Tetrahydrofuranlösung ergibt nach Schema 2 in 12–36 h bei Raumtemperatur die neuen heterodinuclearen Komplexe 3a–3c.



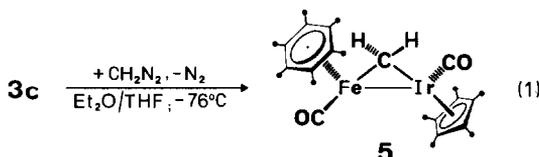
SCHEMA 2

+C₆Me₆+...

Neben den erwarteten heterodinuclearen Komplexen 3a–3c traten für M = Co, Rh auch die homodinuclearen Spezies 4a bzw. 4b auf. Die langgesuchte Verbindung 4c (M = Ir) ist auch auf diese Weise nicht zugänglich, aber im EI-Massenspektrum von 3c eindeutig als Metatheseprodukt mit dem Molekülion bei $m/e = 712$ (^{193}Ir) sowie der zugehörigen CO-Abspaltungssequenz beobachtbar. Die neuen Komplexverbindungen 3a–3c sind in Lösung ausserordentlich oxidationsempfindlich, kristallin jedoch kurze Zeit luftbeständig. Bei thermischer Belastung spalten die Feststoffe ab ca. 60°C Hexamethylbenzol ab. Beim Erwärmen in Lösung (40°C, 5 h) bilden 3a und 3b die homodinuclearen Kom-

plexe **4a** bzw. **4b**, während **3c** seine einkernige Vorstufe ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)Ir(CO)}_2$ (**2c**) liefert.

Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen verschieben sich in der Reihe **3a** > **3b** > **3c** (Co > Rh > Ir) zu niedrigeren Wellenzahlen, was sich aus einer stärker werdenden π -Rückbindung erklärt (zunehmende d -Elektronendichte der beteiligten Metalle M). Dem Doppelbindungscharakter entsprechend, reagiert z.B. **3c** nach Gl. 1 bereitwillig mit Diazomethan; das luftbeständige Cyclopropanierungsprodukt **5** bildet sich in quantitativer Ausbeute. Diese Reaktion belegt erneut die Leistungsfähigkeit der gut untersuchten Diazoalkan-Route von olefinanalogen $\text{M}=\text{M}^*$ -Doppelbindungssystemen zu Dimetallacyclopropanen (Strukturelement $\overline{\text{M}-\text{CH}_2-\text{M}^*}$) [9].



Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt (N_2 -Schutz; Schlenk-Technik). Als stationäre Phase bei der säulenchromatographischen Produktaufarbeitung wurde stickstoffgesättigtes Kieselgel (Akt. II-III) der Korngrösse 0.063–0.200 mm verwendet (Fa. E. Merck, Darmstadt; Art.-Nr. 7734).

1. *Bis*(η^6 -hexamethylbenzol)eisen(0) (**1**). 2.0 g (3 mmol) *Bis*(η^6 -hexamethylbenzol)eisen(II)-bis(hexafluorophosphat), [$(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Fe}$][PF_6] $_2$, werden 3 h bei 50°C im Hochvakuum getrocknet, anschliessend in 300 ml Tetrahydrofuran suspendiert und dann mit 10.0 g Natriumamalgam (1 Gew.-% Na, 43 mmol) 9 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung allmählich von lachsrot über violett nach dunkelbraun. Die so erhaltene Lösung von *Bis*(η^6 -hexamethylbenzol)eisen(0) (**1**) wird mittels einer Stahlkannüle von überschüssigem Amalgam abgehebert und ohne weitere Nachbehandlung für die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen verwendet (Arbeitsvorschriften 2, 3 und 4).

2. *Di- μ -carbonyl*(η^6 -hexamethylbenzol)[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-cobaltio]eisen($\text{Fe}=\text{Co}$) (**3a**). Die nach Arbeitsvorschrift (1) bereitete Lösung von **1** wird mit 370 mg (1.5 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)Co(CO)}_2$ (**2a**) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel wird an einer mit Kieselgel/n-Pentan beschickten, auf -10°C gekühlten Säule (2.5 × 30 cm) chromatographiert. Mit n-Hexan/Toluol (1/3 Vol. Teile) läuft zunächst als orange Bande wenig unumgesetztes **2a**. Toluol ergibt den homodinuclearen Zweikernkomplex **4a** als grüne Zone. Mit Toluol/Diethylether (3/1 Vol.-Teile) erhält man **3a** in einer konzentrierten, tiefvioletten Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert man den festen Rückstand aus n-Hexan um und erhält 130 mg (19%, bez. auf eingesetztes **2a**) tiefviolette Kristalle, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Elementaranalyse: Gef.: C, 60.86; H, 7.0; Molmasse: 468 (EI-MS), ber. für $C_{24}H_{33}CoFeO_2$ (468.29): C, 61.55; H, 7.10%. IR ($\nu(CO)$, cm^{-1}): 1716 (THF). 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6 , $+28^\circ C$): $\delta(C_5Me_5)$ 1.87 [s, 15H], $\delta(C_6Me_6)$ 2.12 ppm [s, 18H].

3. *Di- μ -carbonyl(η^6 -hexamethylbenzol)[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-rhodio]eisen($Fe=Rh$) (3b)*. Reaktionsansatz analog zu Arbeitsvorschrift (2). Die Produktaufarbeitung erfolgt durch Chromatographie an einer mit Kieselgel/n-Pentan beschickten, auf $-10^\circ C$ gekühlten Säule (2.5×30 cm). Mit n-Pentan/Toluol (3/1 Vol.-Teile) läuft als orange Zone wenig unumgesetztes 2b. Toluol/Diethylether (1/1 Vol.-Teile) entwickelt 3b im Gemisch mit 4b in einer violetten Zone. Die Verbindungen lassen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Tetrahydrofuran/n-Hexan-Gemischen nicht voneinander trennen.

Molmasse: 512 (EI-MS); $C_{24}H_{33}FeO_2Rh$ (511.26). IR ($\nu(CO)$, cm^{-1}): 1708 (THF). 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6 , $+28^\circ C$): $\delta(C_5Me_5)$ 1.51 [s, 15H], $\delta(C_6Me_6)$ 1.93 ppm [s, 18H].

4. *Di- μ -carbonyl(η^6 -hexamethylbenzol)[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-iridio]eisen($Fe=Ir$) (3c)*. Reaktionsansatz analog zu Arbeitsvorschrift (2). Reaktionsdauer jedoch 36 h. Aufarbeitung erfolgt durch Chromatographie an einer mit Kieselgel/n-Pentan beschickten, auf $-10^\circ C$ gekühlten Säule (2.5×30 cm). Mit Toluol läuft als gelbe Bande wenig unumgesetztes 2c im Gemisch mit Hexamethylbenzol. Toluol/Diethylether (3/1 Vol.-Teile) eluiert 3c in einer konzentrierten, braunorangen Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der dunkelrote Rückstand aus Tetrahydrofuran/n-Pentan umkristallisiert. Man erhält 360 mg (40%, bez. auf eingesetztes 2c) dunkelrote Kristalle, die in n-Pentan und n-Hexan wenig, in allen anderen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind.

Elementaranalyse: Gef. C, 47.43; H, 5.47; Molmasse: 602 (EI-MS, ^{193}Ir); ber. für $C_{24}H_{33}FeIrO_2$ (601.55): C, 47.92; H, 5.53%. IR ($\nu(CO)$, cm^{-1}): 1683 (THF). 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6 , $+28^\circ C$): $\delta(C_5Me_5)$ 1.77 [s, 15H], $\delta(C_6Me_6)$ 1.95 ppm [s, 18H].

5. *(μ -Methylen)[carbonyl]{carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridio}-(η^6 -hexamethylbenzol)eisen($Fe-Ir$) (5)*. Eine Lösung von 3c in Tetrahydrofuran wird bei $-78^\circ C$ mit einem Überschuss an etherischer Diazomethanlösung versetzt. Es erfolgt sofortiger Farbumschlag von rot nach braun. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Diethylether extrahiert, die Lösung filtriert und eingengt. Nach Zusatz von n-Pentan zur klaren Lösung und Abkühlen auf $-25^\circ C$ erhält man in quantitativer Ausbeute braune Kristalle, die in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich sind.

Elementaranalyse: Gef.: C, 48.24; H, 5.66; Molmasse: 616 (EI-MS, ^{193}Ir), ber. für $C_{25}H_{35}FeIrO_2$ (615.58): C, 48.78, H, 5.73%. IR ($\nu(CO)$, cm^{-1}): 1881 st, 1925 sst (THF). 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6 , $+28^\circ C$): $\delta(C_5Me_5)$ 2.02 [s, 15H], $\delta(C_6Me_6)$ 2.05 [s, 18H], $\delta(CH_2)$ 5.53 ppm [s, 2H].

Dank. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium R.H.), der DEGUSSA AG, der HOECHST AG und den Chemischen Werken HUELS AG grosszügig unterstützt, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, E. Herdtweck und C. Weber, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, im Druck.
- 2 W.A. Herrmann, C.E. Barnes, R. Serrano und B. Koumbouris, *J. Organomet. Chem.*, **256** (1983) C30.
- 3 W.A. Herrmann, C.E. Barnes, Th. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, **4** (1985) 172.
- 4 M. Green, D.R. Hankey, J.A.K. Howard, P. Louca und F.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 757.
- 5 C. Bray, M. Green, D.R. Hankey, J.A.K. Howard, O. Johnson and F.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **281** (1985) C12.
- 6 P. Hughes, A.L. Rheingold, W.A. Herrmann und J.L. Hubbard, *J. Organomet. Chem.*, **286** (1985) 361.
- 7 E.O. Fischer und F. Röhrscheid, *Z. Naturforsch., Teil B*, **17** (1962) 483.
- 8 D. Astruc und D. Mandon (Université de Bordeaux I), persönliche Mitteilung.
- 9 Zusammenfassende Darstellungen: (a) W.A. Herrmann, *Advan. Organomet. Chem.*, **20** (1982) 159; (b) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **250** (1983) 319; (c) W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, **54** (1982) 65.