

Preliminary communication

Bis(cyclopentadienyl)methan-verbrückte Zweikernkomplexe

III *. Ein neuer Weg zu heteronuclearen Zweikernkomplexen mit $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]^{2-}$ als Brückenliganden *

D. Schneider und H. Werner *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 4. Dezember 1989)

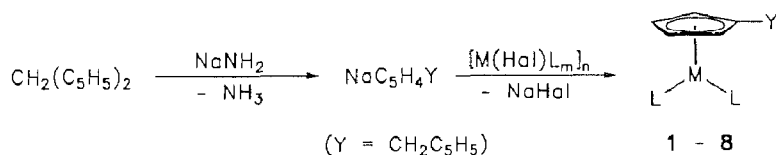
Abstract

Reaction of the sodium salt $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$) which is obtained from $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and NaNH_2 in THF with halogeno metal compounds $[\text{M}(\text{Hal})\text{L}_m]_n$ gives the complexes $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Y})\text{ML}_2$ (**1–8**) in good yields. The ^{13}C and ^{31}P NMR spectra of these mononuclear compounds show that the substituent Y is linked to the π -bonded ring in two isomeric forms. Metalation of $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Y})\text{Rh}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{P-i-Pr}_3)$ (**2**) and $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Y})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ (**4**) with *n*-BuLi in ether affords the lithiated derivatives $(\text{LiC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{ML}_2$ (**9, 10**) which react with $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ and $[\text{CoI}(\text{CO})_4]$ to give the heterodinuclear complexes **12–14**. A second route to compounds generally formulated as $(\text{L}_2\text{M})(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)(\text{M}'\text{L}'_2)$ which avoids the preparation of lithiated intermediates and uses *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CMe})(\text{py})(\text{P-i-Pr}_3)_2]$ (**15**) as a substrate is also described.

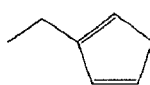
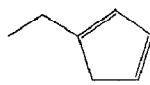
Als gängige und schon mehrfach in der Literatur beschriebene Darstellungsmethode für Zweikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{X}(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{ML}_n]_2$ ($\text{X} = \text{CH}_2, \text{SiMe}_2$) hat sich die Umsetzung von Salzen der Dianionen $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]^{2-}$ und $[\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]^{2-}$ mit entsprechenden Halogeno-Metallverbindungen bewährt [1]. Wir haben in den letzten Jahren zahlreiche Cobalt(I)- und Rhodium(I)-Komplexe des angegebenen Typs mit $\text{L} = \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{PMe}_3$ etc. hergestellt und ihr Verhalten gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen untersucht [1a,f].

Für Zweikernverbindungen mit zwei verschiedenen Metallzentren, die für das Studium kooperativer Wechselwirkungen interessant sein könnten, standen bisher allgemein gangbare Synthesewege nicht zur Verfügung. Härter und Mitarbeiter [2]

* Für II. Mittel. siehe Ref. 1f.



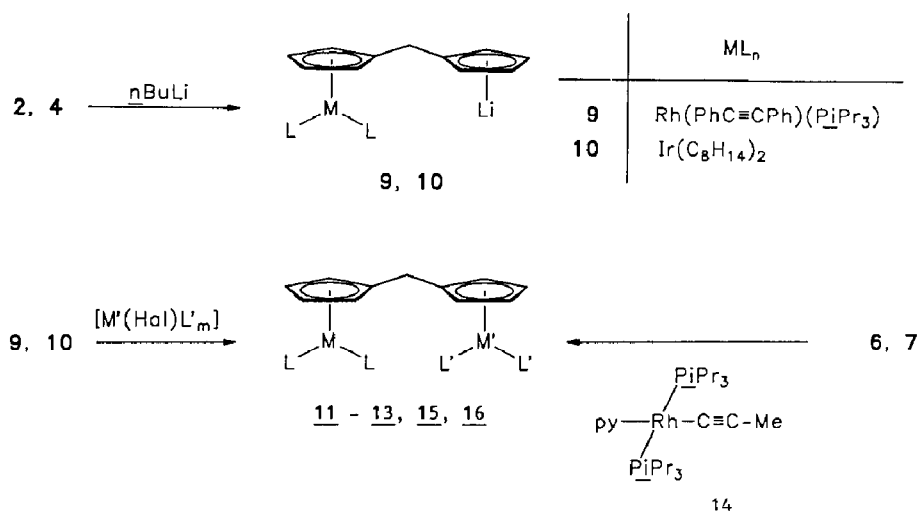
	[M(Hal)L _m] _n	ML ₂
1	[CoI(CO) ₄]	Co(CO) ₂
2	[RhCl(PhC≡CPh)(P <i>i</i> Pr ₃) ₂]	Rh(PhC≡CPh)(P <i>i</i> Pr ₃)
3	[RhCl(MeC≡CMe)(P <i>i</i> Pr ₃) ₂]	Rh(H ₂ C=C=CHMe)(P <i>i</i> Pr ₃)
4	[Ir(C ₈ H ₁₄) ₂ Cl] ₂	Ir(C ₈ H ₁₄) ₂
5	[Ir(CO) ₃ Cl] _x	Ir(CO) ₂
6	[Ir(C ₈ H ₁₄)(P <i>i</i> Pr ₃)Cl] ₂	Ir(C ₈ H ₁₄)(P <i>i</i> Pr ₃)
7	[RhCl(C ₂ Ph)H(py)(P <i>i</i> Pr ₃) ₂]	Rh(=C=CHPh)(P <i>i</i> Pr ₃)
8	[RhCl(C ₂ tBu)H(py)(P <i>i</i> Pr ₃) ₂]	Rh(=C=CHtBu)(P <i>i</i> Pr ₃)

Y	Isomer
	A
	B

Schema 1.

haben in jüngster Zeit erste Vertreter (für X = CH₂) synthetisiert und dabei eine Methode, die von Müller-Westerhoff et al. [3] für heterodinucleare [1,1]-Metallophenane ausgearbeitet wurde, benutzt. Voraussetzung ist dabei, dass ein lithierbares Cyclopentadienylmetall-Derivat zur Verfügung steht, das mit Dimethylaminofulvenen oder -1*H*-indenen unter Knüpfung einer C–C-Bindung reagiert.

Wir haben jetzt gefunden, dass in einer Einstufenreaktion des durch gezielte einmalige Metallierung von Bis(cyclopentadienyl)methan erhaltenen Na-Salzes NaC₅H₄Y (Y = CH₂C₅H₅) mit den in Schema 1 angegebenen Metallverbindungen [M(Hal)L_m]_n die einkernigen Komplexe 1–8 in zumeist guter Ausbeute zugänglich sind. Die durch Reaktion von *trans*-[RhCl(MeC≡CMe)(P-*i*-Pr₃)₂] mit NaC₅H₄Y primär entstehende Alkin-Verbindung [(C₅H₄Y)Rh(MeC≡CMe)(P-*i*-Pr₃)] isomerisiert während der chromatographischen Aufarbeitung zu dem η²-Methylallen-Komplex 3, der das thermodynamisch begünstigte Produkt ist. Eine ähnliche



	ML_2	$\text{M}'\text{L}'_2$
11	$\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$	$\text{Rh}(\text{CO})_2$
12	$\text{Rh}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)$	$\text{Rh}(\text{CO})_2$
13	$\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$	$\text{Co}(\text{CO})_2$
15	$\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)$	$\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHMe})(\text{P}i\text{Pr}_3)$
16	$\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)$	$\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHMe})(\text{P}i\text{Pr}_3)$

Schema 2.

Beobachtung hatten wir bereits bei Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})(\text{P}-i\text{-Pr}_3)]$ gemacht [4].

Interessanterweise liegt der Cyclopentadienylmethyl-Substituent Y in den Verbindungen 1–8 in zwei isomeren Formen A und B vor. In den ^{13}C -NMR-Spektren z.B. von 1, 4, 5 und 8 findet man nicht nur für jedes der fünf Kohlenstoffatome des substituierten Cyclopentadiens zwei Signale, sondern sogar für das Methylene- und das *ipso*-Kohlenstoffatom des koordinierten Fünfring-Liganden [5*]. Auch in den ^{31}P -NMR Spektren von 2, 6 und 8 ist der doppelte Signalsatz für die P-*i*-Pr₃-Phosphorkerne zu beobachten. Unseres Wissens gibt es für diese Art der Isomerie noch keine Präzedenzfälle.

Wir haben bisher exemplarisch die Verbindungen 2 und 4 mit n-BuLi in Ether umgesetzt und so eine Lithiierung des nicht-koordinierten Cyclopentadienrings erreicht. Die nach Abziehen des Solvens und mehrmaligem Waschen mit Hexan erhaltenen Feststoffe 9 und 10 (Schema 2) sind ausserordentlich oxidationsempfindlich und können selbst bei -78°C nur kurzzeitig unzersetzt aufbewahrt werden.

In Tetrahydrofuran (THF) reagieren 9 und 10 mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ sehr rasch. Nach Chromatographie und Umkristallisation aus Pentan erhält man die Zwei-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

kernkomplexe **11** und **12** in ca. 50% Ausbeute [6*]. Analog ist ausgehend von **10** durch Umsetzung mit frisch vorbereitetem $[\text{CoI}(\text{CO})_4]$ die Cobalt-Iridium-Verbindung **13** zugänglich.

Homo- und heterodinucleare Komplexe mit zwei verschiedenen Gruppierungen ML_n und $\text{M}'\text{L}'_n$ können auch unter Umgehung einer lithiierten Zwischenstufe, d.h. direkt aus den nach Schema 1 erhaltenen einkernigen Vorläufern, hergestellt werden (Schema 2). So reagieren z.B. **6** und **7** (wie auch C_5H_6 selbst [7]) mit *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{Me})(\text{py})(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2]$ (**14**) zu den Komplexen **15** und **16**, die als gelbe Öle isoliert werden. **6** und **7** verhalten sich also wie Derivate des Cyclopentadiens. Wir nehmen an, dass bei dieser Synthesvariante im ersten Reaktionsschritt das acide Wasserstoffatom des nicht-kordinierten Fünfrings auf das Metallatom übertragen wird und sich zunächst eine Hydridorhodium-Verbindung bildet [7]. Für sie wird im Hochfeldbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ein Dublett-von-Dubletts bei $\delta -13.3$ ($J(\text{PH})$ 32, $J(\text{RhH})$ 22 Hz) beobachtet. Nach 3 h bei 60–70 °C ist dieses Signal verschwunden, und es hat sich aus der Zwischenstufe mit der Gruppierung $\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CMe})(\text{P-}i\text{-Pr}_3)$ der dazu isomere Vinyliden-Komplex gebildet.

Insgesamt zeigen die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse, dass die durch eine Eintopf-Synthese leicht zugänglichen Verbindungen **1–8** mit Cobalt, Rhodium oder Iridium als Zentralatom einen einfachen und wahrscheinlich sehr variationsreichen Weg zu Heterometall-Zweikernkomplexen mit $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]^{2-}$ als Brückenliganden eröffnen. Vorteilhaft gegenüber anderen Methoden [2.8*] ist, dass keine lithiierbaren Cyclopentadienyl-Metallverbindungen (die relativ rar sind) als Vorstufen benötigt werden und man die verbrückende Einheit direkt einsetzen kann, d.h. sie nicht erst durch eine mehrstufige Reaktionssequenz in der Koordinationssphäre des Metalls erzeugt.

Arbeitsvorschriften

1–8: Eine aus 39 mg (1.0 mmol) NaNH_2 und 200 mg (1.38 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in THF im Ultraschall-Bad hergestellte Suspension von $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$ wird bei -78°C mit einer Lösung von 0.5 mmol des Edukts $[\text{M}(\text{Hal})\text{L}_m]_n$ versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 3 h gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand dreimal mit je 10 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne gebracht und der Rückstand in möglichst wenig Hexan gelöst. (Bei der Herstellung von **2**, **3**, **7** und **8** wird zur Entfernung von $\text{P-}i\text{-Pr}_3$ die auf ca. 5 ml eingeeengte Pentan-Lösung mit ca. 1 ml CH_3I versetzt und der nach Abziehen des Solvens erhaltene Rückstand nochmals mit Pentan extrahiert). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 10 cm) und Einengen des Eluats erhält man farblose (**4**), gelbe (**2**, **3**, **5**, **7**, **8**) oder rote (**1**, **6**) oxidationsempfindliche Öle; Ausbeute von 28% (**1**) bis 89% (**4**); korrekte Elementaranalysen.

11–13: Eine Suspension der aus **2** oder **4** und $n\text{-BuLi}$ erhaltenen Verbindungen **9** und **10** (ca. 0.2 mmol) in Ether oder THF wird bei -78°C mit einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in THF (für **11**, **12**) bzw. von $[\text{CoI}(\text{CO})_4]$ in Ether (für **13**) versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 1–2 h gerührt. Aufarbeitung durch Chromatographie an Al_2O_3 (Akt.-Stufe V) mit Benzol bzw. Hexan als Laufmittel und Umkristallisation aus Pentan liefert gelbe Feststoffe (**12**: Smp. 85°C (Zers.), Ausb. 43%; **13**: Smp. 81°C (Zers.), Ausb. 57%) bzw. ein rotes Öl (**14**: Ausb. 50%).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung und der Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden.

Literatur

- (a) H. Werner, H.J. Scholz, R. Zolk, Chem. Ber., 118 (1985) 4531; (b) T.E Bitterwolf, J. Organomet. Chem., 312 (1986) 197; (c) W. Abriel, J. Heck, *ibid.*, 302 (1986) 363; (d) J. Heck, K.-A. Kriebisch, H. Mellinghoff, Chem. Ber., 121 (1988) 1753; (e) N. Höck, W. Oroschin, G. Paolucci, R.D. Fischer, Angew. Chem., 98 (1986) 748; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 738; (f) H. Werner, F. Lippert, Th. Bohley, J. Organomet. Chem., 369 (1989) C27.
- P. Härter, G. Boguth, E. Herdtweck, J. Riede, Angew. Chem., 101 (1989) 1058; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28 (1989) 1008.
- A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prössdorf, U.T. Müller-Westerhoff, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 6367.
- J. Wolf, H. Werner, Organometallics, 6 (1987) 1164.
- Exemplarische Angaben für **8**: $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): δ 149.68 und 147.17, 135.58 und 133.31, 132.64 und 131.05, 127.73 und 127.03 (jeweils s; sp^2 -C-Atome von C_5H_5), 43.68 und 41.27 (jeweils s; sp^3 -C-Atome von C_5H_5), 105.65 und 104.78 (jeweils m; *ipso*-C von C_5H_4), 86.77, 84.04 (jeweils br; C(2–5) von C_5H_4), 30.11 und 28.06 (jeweils s; CH_2), 313.07 und 313.00 (jeweils dd, $J(\text{RhC})$ 66.5, $J(\text{PC})$ 27.3 Hz; C=CH-t-Bu), 122.39 (dd, $J(\text{RhC})$ 14.1, $J(\text{PC})$ 2.1 Hz, C=CH-t-Bu), 32.47 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.94 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.73 (d, $J(\text{PC})$ 21.9 Hz; PCH), 20.06 (s; PCH CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (36.44 MHz, C_6D_6): δ 72.83 und 72.79 (jeweils d, $J(\text{RhP})$ 208.4 Hz).
- Ausgewählte spektroskopische Daten (ohne $^1\text{H-NMR}$ -Daten und ohne $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten für P-i-Pr $_3$ -, C_8H_{14} - und C_2Ph_2 -Liganden); **12**: $M_r = 714$ (MS); IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2048, 1981 cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): δ 192.78 (d, $J(\text{RhC})$ 83.8 Hz; CO), 112.61 (d, $J(\text{RhC})$ 4.2 Hz; *ipso*-C von C_5H_4 an Rh), 101.22 (s; *ipso*-C von C_5H_4 an Ir), 88.62 (d, $J(\text{RhC})$ 3.0 Hz; 2C von C_5H_4 an Rh), 86.14 (d, $J(\text{RhC})$ 3.8 Hz; 2C von C_5H_4 an Rh), 87.28 und 86.34 (jeweils s; C(2–5) von C_5H_4 an Ir), 27.00 (s; CH_2). **13**: IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2042, 1977 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1826 cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): δ 192.99 (d, $J(\text{RhC})$ 84.0 Hz; CO), 113.05 (m; *ipso*-C von C_5H_4 an $\text{Rh}(\text{CO})_2$), 104.90 (m; *ipso*-C von C_5H_4 an $\text{Rh}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{P-i-Pr}_3)$), 88.61 (d, $J(\text{RhC})$ 2.8 Hz; 2C von C_5H_4), 87.58 (s, br; 2C von C_5H_4), 85.69 (d, $J(\text{RhC})$ 3.8 Hz; 2C von C_5H_4), 82.84 (d, $J(\text{RhC})$ 4.0 Hz; 2C von C_5H_4), 27.38 (s; CH_2); $^{31}\text{P-NMR}$ (36.44 MHz, C_6D_6): δ 71.81 (d, $J(\text{RhP})$ 199.5 Hz). **14**: $M_r = 670$ (MS); IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2024, 1964 cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): δ 107.07 (s; *ipso*-C von C_5H_4 an Co), 100.40 (s; *ipso*-C von C_5H_4 an Ir), 87.33, 86.41, 85.38, 83.09 (jeweils s; jeweils 2C von beiden C_5H_4), 26.11 (s; CH_2), Signal(e) der CO-Liganden an Co wegen Quadrupolmoment des Cobalts sehr breit, nicht genau zu lokalisieren.
- Siehe hierzu: H. Werner, J. Wolf, F.J. Garcia Alonso, M.L. Ziegler, O. Serhadli, J. Organomet. Chem., 336 (1987) 397.
- Heterodinucleare Komplexe des Typs $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_5\text{Me}_4)_2][\text{ML}_n][\text{M}'\text{L}'_n]$ wurden kürzlich ausgehend von $[\text{C}_3\text{Me}_3\text{WCl}_3]$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CMe})\text{RhCl}_2]$ synthetisiert: J.F. Buzinkai, R.R. Schrock, Inorg. Chem., 28 (1989) 2837.