

Journal of Organometallic Chemistry, 431 (1992) 143–150
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22554

Synthese und strukturelle Charakterisierung von bcpm-Metallcarbonyl-Dimeren (bcpm = Biscyclopentadienylmethan) mit Metallen der 6. Nebengruppe

Henri Brunner, Roland Graßl, Joachim Wachter

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31,
 W-8400 Regensburg (Deutschland)*

Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 W-6900 Heidelberg (Deutschland)*
 (Eingegangen den 29. November 1991)

Abstract

The reaction of methylenedicyclopentadiene (bcpmH_2) with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) gives the complexes $\text{bcpmM}_2(\text{CO})_6$ (1–3) in good yields (47–78%). The synthesis of $\text{bcpmMo}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2$ (4) starts from bcpmLi_2 and $\text{Mo}(\text{CO})_6$. In a one-pot procedure, acidification with $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ and reaction with CCl_4 give 4 in 43% yield. Low temperature ^1H NMR investigations of 1 and 2 reveal a dynamic process analogous to that already observed for the silylbridged homologues. The X-ray analysis of 1 proves the chiral structure of the molecule, which is the consequence of the distortion of the bcpm-ligand. The Cr–Cr distance is 3.211(2) Å.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Methylenedicyclopentadien (bcpmH_2) mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) führt zu den Komplexen $\text{bcpmM}_2(\text{CO})_6$ (1–3) in guten Ausbeuten (47–78%). Die Synthese von $\text{bcpmMo}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2$ (4) geht von bcpmLi_2 und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ aus und liefert in einem Eintopfverfahren nach Ansäuern mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ und Umsetzung mit CCl_4 4 in 43% Ausbeute. Tieftemperatur- ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an 1 und 2 decken einen dynamischen Prozeß auf, analog zu den bereits früher untersuchten silylverbrückten Homologen. Die Röntgenstrukturanalyse von 1 beweist den chiralen Aufbau des Moleküls, der durch die Verwindung des bcpm-Liganden zustande kommt. Der Cr–Cr-Abstand beträgt 3.211(2) Å.

Einleitung

Die Chemie von Cyclopentadienyl-Übergangsmetallcarbonyl-Dimeren, in denen die π -Liganden durch Methylen- oder Dimethylsilylbrücken verknüpft sind, besitzt

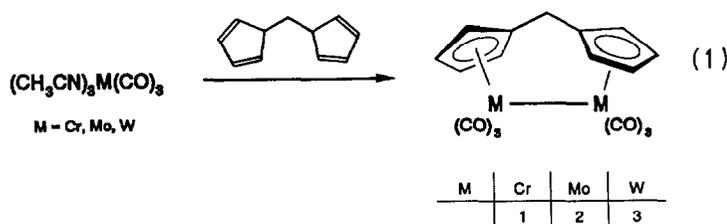
Correspondence to: Dr. J. Wachter, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg, Deutschland.

gegenüber ihren unverbrückten Grundkörpern zusätzliche interessante Aspekte. Hierfür sind vor allem kooperative Effekte zwischen den Metallnachbarn sowie eine stereochemische Kontrolle durch den Brückenliganden verantwortlich. Bereits synthetisiert worden sind die Methylen-verbrückten Analoga von $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ [1], $\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ [2], $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2$ [3], $\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3$ [4], $\text{Cp}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_3$ [5] ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) und $\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2$ [6] ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$). Von den Dimeren der 6. Nebengruppe sind bisher lediglich die Dimethylsilylkomplexe $\text{Me}_2\text{Si}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) beschrieben worden [7]. Im folgenden wird erstmals über eine ergiebige Synthese der CH_2 -verbrückten Derivate sowie deren spektroskopische und strukturelle Eigenschaften berichtet. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse werden auf die Darstellung der hierzu nahe verwandten Verbindung $\text{bcpmMo}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2$ angewendet.

Präparative und spektroskopische Ergebnisse

bcpmM₂(CO)₆-Komplexe (M = Cr, Mo, W)

Die Synthesestrategie beruht wegen der Thermolabilität von Methylenindicyclopentadien auf der Umsetzung des Liganden mit den Trisacetonitril-Komplexen $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), die aufgrund ihrer Reaktivität eine Reaktionsdurchführung bei moderaten Temperaturen erlauben. So verläuft die Reaktion von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit einem halben Moläquivalent Methylenindicyclopentadien zu grünem $\text{bcpmCr}_2(\text{CO})_6$ **1** mit den besten Ausbeuten (72%) in THF bei 65°C und einer Dauer von 17 h (Gl. 1). Durch Temperaturerhöhung bzw. durch Wechsel des Lösungsmittels (z.B. Toluol) tritt eine Minderung der Ausbeuten zugunsten eines grünen, nicht näher zu charakterisierenden Öls ein.



Zur Darstellung der roten Mo- und W-Komplexe **2** und **3** wird die Reaktionstemperatur auf 110°C erhöht, wobei nun Toluol als Lösungsmittel verwendet wird. Die Reaktionszeit wird auf 45 h gesteigert. Da sich unter diesen Bedingungen der eingesetzte Ligand bereits merklich zu zersetzen beginnt, wird von diesem ein dreifacher Überschuss verwendet. Die Zugabe erfolgt portionsweise innerhalb der ersten 22 h. Die Reaktion liefert die Produkte **2** und **3** in guten bis sehr guten Ausbeuten (78 bzw. 49%) neben rot gefärbten "Ölen". * Obwohl vor allem die

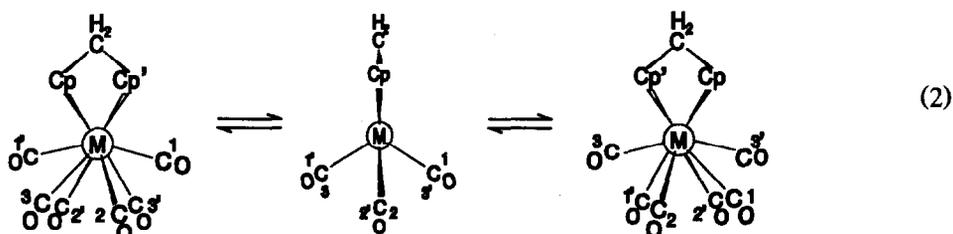
* Anmerkung bei der Korrektur: Die Oxidation von $[\text{bcpm M}_2(\text{CO})_6]\text{Na}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gibt **2** und **3** in jeweils 28% Ausbeute [T.E. Bitterwolf und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 10 (1991) 3856].

Bildung von 2 und 3 in einem Temperaturbereich erfolgt, in dem auch CO-Eliminierung denkbar wäre [8], sind von carbonylräreren Komplexen des Typs $\text{bcpmM}_2(\text{CO})_4$ mit einer Metall-Metall-Dreifachbindung nicht einmal Spuren beobachtbar. Weitere photochemische und thermische Versuche, 1-3 zu decarbonylieren, blieben ebenfalls erfolglos.

In den Infrarotspektren (Tab. 1) von 1-3 weisen die Absorptionen der CO-Streckschwingung auf die niedrige Molekülsymmetrie dieser Verbindungen hin. Aufgenommen in KBr oder in Toluol ergeben sich für diese Liganden fünf bis sechs Absorptionsbanden, die in Bandenlage und -charakteristik denen der analogen, silylverbrückten Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}_5\text{H}_4\text{M}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ähneln [7]. Die C-H- bzw. C-C-Valenz- und -Deformationsschwingungen des organischen Liganden in den Bereichen um $3050, 2900, 1400$ und 850 cm^{-1} sind in allen Spektren nahezu identisch, liefern jedoch keine weitere strukturelle Information.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) sind bei 297 K neben dem Singulett der Methylenprotonen für die Ringprotonen des Biscyclopentadienylmethanliganden zwei (1) bzw. ein (2, 3) Resonanzsignale erkennbar. In den von 1 und 2 bei 193 K aufgenommenen Spektren ergeben die Ringprotonen dagegen je vier wohl separierte Signale.

Das für die $\text{bcpmM}_2(\text{CO})_6$ -Komplexe erhaltene spektroskopische Datenmaterial deutet auf einen von Heck an $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}_5\text{H}_4\text{W}(\text{CO})_3]_2$ [7] bereits gut untersuchten Topomerisierungsprozeß mit näherungsweise ähnlichen Aktivierungsparametern hin. Demnach handelt es sich um die in Gl. 2 gezeigte, bei Raumtemperatur verlaufende Umwandlung der chiralen Verbindung in ihr Enantiomeres. Eine Homolyse der Metall-Metall-Bindung während der Topomerisierung ist auszuschließen.



$\text{bcpmMo}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2$ (4)

Im Gegensatz zur Chemie der silylverbrückten Homologen, deren C-Si-Bindungen säureempfindlich sind [9], läßt sich zur Synthese von 4 die seit langem bewährte Methode zur Darstellung von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ anwenden [10]. So gelangt man durch Umsetzung von Dilithium-Biscyclopentadienylmethan mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in nahezu siedendem THF zu extrem luftempfindlichem $\text{Li}_2[\text{bcpmMo}_2(\text{CO})_6]$, das sofort durch Ansäuern der Reaktionslösung in die entsprechende Dihydrido-Verbindung überführt wird. Durch darauffolgendes Versetzen dieser Lösung mit CCl_4 gelangt man zu rotem $\text{bcpmMo}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2$ 4 (Gl. 3), das chromatographisch gereinigt werden muß und schließlich in 43% Ausbeute anfällt. Ein oranges Nebenprodukt ist laut FD-MS ein einkerniger Komplex der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{MoClO}_3$. Aufgrund der Empfindlichkeit und der geringen Menge dieses

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($U_{eq} \times 10^3$) von $\text{bcpmCr}_2(\text{CO})_6$ (1)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cr(1)	41(1)	3302(1)	1218(1)	34(1)
Cr(2)	1030(1)	1455(1)	1580(1)	34(1)
C(2)	566(5)	4386(4)	1156(4)	69(2)
O(2)	931(4)	5065(3)	1132(4)	110(3)
C(3)	604(4)	3403(3)	2306(3)	44(2)
O(3)	932(3)	3560(3)	2969(3)	72(2)
C(4)	1012(4)	3160(3)	376(3)	46(2)
O(4)	1554(3)	3150(3)	-194(3)	73(2)
C(5)	1851(4)	1009(3)	2408(3)	49(2)
O(5)	2378(3)	715(3)	2916(3)	76(2)
C(6)	273(4)	1694(3)	2547(3)	48(2)
O(6)	-176(3)	1775(3)	3165(3)	72(2)
C(7)	2087(3)	2240(3)	1521(3)	40(2)
O(7)	2789(3)	2677(3)	1506(2)	56(1)
C(1)	-787(4)	1714(3)	51(3)	53(2)
C(11)	-1114(4)	3352(3)	218(3)	46(2)
C(12)	-1070(3)	2515(3)	554(3)	39(1)
C(13)	-1350(3)	2562(3)	1428(3)	44(2)
C(14)	-1554(4)	3422(3)	1628(3)	49(2)
C(15)	-1406(4)	3905(3)	882(3)	47(2)
C(16)	764(4)	110(3)	1248(4)	56(2)
C(17)	1490(4)	458(3)	693(3)	52(2)
C(18)	1030(4)	1105(3)	211(3)	46(2)
C(19)	12(4)	1164(3)	464(3)	41(1)
C(20)	-146(4)	563(3)	1113(3)	50(2)

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) von $\text{bcpmCr}_2(\text{CO})_6$ (1)

Cr(1)–Cr(2)	3.211(2)		
Cr(1)–C(2)	1.829(6)	Cr(2)–C(5)	1.830(5)
Cr(1)–C(3)	1.865(5)	Cr(2)–C(6)	1.854(5)
Cr(1)–C(4)	1.858(5)	Cr(2)–C(7)	1.866(5)
Cr(1)–C(11)	2.193(5)	Cr(2)–C(16)	2.185(5)
Cr(1)–C(12)	2.182(5)	Cr(2)–C(17)	2.168(5)
Cr(1)–C(13)	2.204(5)	Cr(2)–C(18)	2.209(5)
Cr(1)–C(14)	2.226(5)	Cr(2)–C(19)	2.255(5)
Cr(1)–C(15)	2.206(5)	Cr(2)–C(20)	2.215(5)
C(1)–C(12)	1.521(7)	C(1)–C(19)	1.510(7)
C(2)–Cr(1)–C(3)	79.5(3)	C(5)–Cr(2)–C(6)	79.9(2)
C(2)–Cr(1)–C(4)	78.8(3)	C(5)–Cr(2)–C(7)	80.4(2)
C(3)–Cr(1)–C(4)	112.1(2)	C(6)–Cr(2)–C(7)	108.6(2)
Cr(2)–Cr(1)–C(2)	132.7(2)	Cr(1)–Cr(2)–C(5)	135.1(2)
Cr(2)–Cr(1)–C(3)	75.5(2)	Cr(1)–Cr(2)–C(6)	75.0(2)
Cr(2)–Cr(1)–C(4)	74.5(2)	Cr(1)–Cr(2)–C(7)	73.4(2)
Cr(2)–Cr(1)–Cp(1) _{Mitte}	108.9	Cr(1)–Cr(2)–Cp(2) _{Mitte}	109.9
C(12)–C(1)–C(19)	114.7(4)		

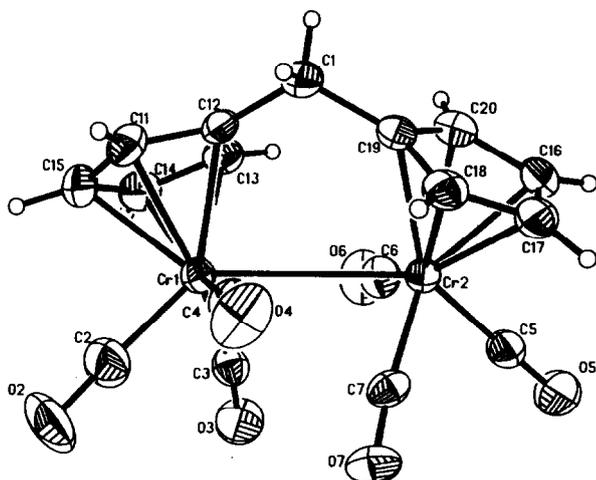


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{bcpmCr}_2(\text{CO})_6$, **1** (ORTEP-Zeichnung).

Abstand der Chromzentren in **1** ist mit $3.211(2)$ Å sogar etwas größer als $d_{\text{w-w}}$ in $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}_5\text{H}_4\text{W}(\text{CO})_3]_2$ ($3.196(1)$ Å), er ist jedoch trotz der "Ligandenzange" nur geringfügig kürzer (*ca.* 0.12 Å) als in den unverbrückten Komplexen des Typs $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6$ [11]. Aus diesem Grund ist wohl die repulsive Wirkung der Carbonylliganden als die den Metall-Metall-Abstand bestimmende Größe anzusehen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) und unter Verwendung von trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die FD-Massenspektren wurden an einem MAT 311A-Spektrometer aus Toluol-Lösungen aufgenommen. Methylendicyclopentadien [12] und die $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe [13] wurden nach bereits beschriebenen Verfahren erhalten.

Darstellung von $\text{bcpmCr}_2(\text{CO})_6$ (**1**)

Eine rotbraune Lösung von 4.14 g (16.00 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und 1.44 g (10.00 mmol) bcpmH_2 in 100 ml THF wird 17 h bei 65°C gerührt. Die nunmehr dunkelgrüne Reaktionslösung wird vom Lösungsmittel befreit, das ölige Rohprodukt in einem Toluol/Pentan-Gemisch (2/1) aufgenommen und an SiO_2 (Akt. II-III, Säule 3×20 cm, 10°C) chromatographiert. Mit Toluol/Pentan (3/2) eluiert man zunächst eine grüne ölige Zone, die organische Nebenprodukte enthält. Die darauf folgende grüne Hauptzone enthält **1** in 69% Ausbeute. **1** wird aus Toluol bei -18°C umkristallisiert.

Elementaranalyse: **1**: Gef.: C, 49.08 ; H, 2.34 . $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_6$ (414.25) ber.: C, 49.29 ; H, 2.43% . Molmasse 413.80 (Schwerpunkt; FD-MS).

Darstellung von $\text{bcpmM}_2(\text{CO})_6$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) (**2, 3**)

25 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) werden in *ca.* 120 ml Toluol gelöst. Bei 110°C werden insgesamt 38 mmol bcpmH_2 in 1.0 g Portionen innerhalb von 22

h zugegeben. Man rührt danach weitere 23 h bei gleicher Temperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die in beiden Fällen roten, öligen Rohprodukte an SiO_2 (wassergekühlte Säule 2×30 cm) mit Toluol/Pentan (3/2) als Eluens chromatographiert. Die als erste rote Zone laufenden organischen Beiprodukte werden verworfen, die jeweils zweiten roten Zonen enthalten 2 bzw. 3.

Elementaranalyse: 2: Gef.: C, 41.00; H, 2.05. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_6$ (501.96) ber.: C, 40.68; H, 2.01%. Molmasse 502.00 (Schwerpunkt; FD-MS); 3: Gef.: C, 30.00; H, 1.49. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{W}_2\text{O}_6$ (677.96) ber.: C, 30.12; H, 1.49%. Molmasse 678.40 (Schwerpunkt; FD-MS).

Darstellung von $\text{bcpmMo}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2$ (4)

3.50 g (23 mmol) frisch dargestelltes bcpmLi_2 (aus bcpmH_2 und ${}^n\text{BuLi}$ in Pentan, 0°C) werden in 100 ml THF suspendiert. Nach Zugabe von 3.00 g (12.50 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ rührt man 6 h unter Lichtausschluß bei 75°C Ölbadtemperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der grüngelbe, ölige Rückstand in ca. 100 ml H_2O aufgenommen und mit 30 ml Eisessig unter Eiskühlung versetzt. Nach 10 min Rühren werden 20 ml CCl_4 und 100 ml Ether zugesetzt und noch 30 min gerührt. Die dann intensiv rote organische Phase wird abgetrennt und die verbleibende wäßrige Phase mit insgesamt 150 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden vom Lösungsmittel befreit und in 50 ml Aceton erneut gelöst. Diese Lösung wird mit Na_2SO_4 und Aktivkohle versetzt, 30 min gerührt, danach filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Bei der Chromatographie des verbliebenen rotorangen Rückstandes ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}$; Säule 3×20 cm) entwickelt sich zunächst eine gelbe Zone, die laut FD-Massenspektrum eine einkernige Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{MoClO}_3$ ($m/e = 432$) enthält. Eine zweite, rote Zone liefert $\text{bcpmMo}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2$ (4) in 43% Ausbeute.

Elementaranalyse: 4: Gef.: C, 35.86; H, 1.95. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Mo}_2\text{O}_6$ (572.86) ber.: C, 35.64; H, 1.76%. Molmasse 573.00 (Schwerpunkt; FD-MS).

Röntgenographische Daten von Komplex $\text{bcpmCr}_2(\text{CO})_6$ (1)

Schwarzer Kristall ($0.17 \times 0.63 \times 0.68$ mm³), rhombisch $D_{2h/15}$, $Pbca$, (61); Zellkonstanten: a 13.13(1), b 15.56(1), c 15.63(1) Å; V 3237.03 Å³, $Z = 8$; empirische Absorptionskorrektur (ψ -scan Messung: 8 Reflexe $5.0 < 2\theta < 41.0^\circ$. Transmiss. Faktor (min./max.) 0.788/0.959), μ 1.34 mm⁻¹. $F(000)$ 1664, $d(\text{röntg}) = 1.70$ g/cm³; Syntex R3. Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, im vermessenen Bereich 4697 mögliche Reflexe; unabhängige Reflexe 3056 ($I > 2.5\sigma(I)$). Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen; die H-Atome wurden mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX [14] fixiert; $R = 0.054$, $R_w = 0.049$; Restelektronendichte (max./min.) 0.43/−0.87 e/Å³, shift/esd (mean/max.) −/0.004, $GOOF = 3.26$.

Literatur

- 1 T.B. Bitterwolf, J. Organomet. Chem., 312 (1986) 197.
- 2 S.A.R. Knox, K.A. Macpherson, A.G. Orpen und M.C. Rundle, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1989) 1807.
- 3 H.E. Bryndzay und R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 4766.
- 4 H. Werner, H.-J. Scholz und R. Zolk, Chem. Ber., 118 (1985) 4531.

- 5 T.B. Bitterwolf, A. Gambaro, F. Gottardi und G. Valle, *Organometallics*, 10 (1991) 1416.
- 6 H.-J. Scholz und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C8.
- 7 W. Abriel und J. Heck, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 363; J. Heck, K.A. Kriebisch und H. Mellinshoff, *Chem. Ber.*, 121 (1981) 1753.
- 8 M.D. Curtis und R.J. Klingler, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 23; M.D. Curtis und M.S. Hay, *Inorg. Synth.*, 28 (1991) 152.
- 9 R. Baumann und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C33.
- 10 T.S. Piper und G. Wilkinson, *Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 11 L.-Y.-Goh, M.J. D'Aniello, S. Slater, E.L. Muetterties, I. Tavanaiepour, M.I. Chang, M.F. Fredrich und V.W. Day, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 192; T.J. Jaeger und M.C. Baird, *Organometallics*, 7 (1988) 2074; L.-Y. Goh, T.W. Hambley, D.J. Darensbourg und J. Reibenspies, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 349.
- 12 H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 955; N.E. Schore, C.S. Ilanda, M.A. White, H.E. Bryndzay, M.G. Matturro und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7451.
- 13 G.J. Kubas und L.S. van der Sluys, *Inorg. Synth.*, 28 (1991) 29.
- 14 G.M. Sheldrick; *SHELXTL*-Programm (Unterprogramm *HFIX*), Universität Göttingen, Deutschland, 1983.