

Kooperative Wirkung in π -Ligand-verbrückten Zweikernkomplexen

XIV. * $[(\text{CpM}(\text{CO})_2)_2\mu-(\eta^{1:1}\text{-Et}_2\text{NC}\equiv\text{CNEt}_2)]$ (M = Mo, W), ein zweikerniger Bis(Fischer-Carben)-Komplex mit einem 1,2-Dimetallavierring als zentralem Baustein **

Jürgen Heck

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg (Deutschland)

Karin-Anke Kriebisch

Vakgroep Anorganische en Algemene Chemie, Universiteit Nijmegen, Toernooiveld, NL-6525 ED Nijmegen (Nederland)

Werner Massa und Sigrid Wocadlo

Fachbereich Chemie, Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg / Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Dezember 1993)

Abstract

The title complexes $[(\text{CpM}(\text{CO})_2)_2\mu-(\eta^{1:1}\text{-Et}_2\text{NC}\equiv\text{CNEt}_2)]$ (M = Mo, **2a**; M = W, **2b**) are formed by thermal reactions of $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ (M = Mo, W) with the diaminoacetylene $\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{CNEt}_2$. **2a** and **2b** contain an unexpected 1,2-dimetalla cyclo-C₄ unit as the central building block instead of a dimetalla tetrahedrane which is normally obtained from reactions of $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ with alkynes. The X-ray structure analysis of **2a** shows a twofold carbene-like coordination of the alkyne carbon atoms. The structural feature is in accordance with the results of ¹H and ¹³C NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Titelverbindungen $[(\text{CpM}(\text{CO})_2)_2\mu-(\eta^{1:1}\text{-Et}_2\text{NC}\equiv\text{CNEt}_2)]$ (M = Mo, **2a**; M = W, **2b**) bilden sich in thermischen Reaktionen von $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ (M = Mo, W) mit dem Diaminoacetylen $\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{CNEt}_2$. **2a** und **2b** besitzen eine unerwartete 1,2-Dimetallacyclo-C₄-Einheit als zentralen Baustein anstatt eines Dimetallatetraedrans, das üblicherweise aus Reaktionen von $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ mit Alkinen erhalten wird. Die Röntgenstrukturanalyse von **2a** zeigt eine zweifache Carben-Koordination der Alkin-Kohlenstoffatome. Diese strukturelle Eigenart wird durch ¹H und ¹³C-NMR spektroskopische Untersuchungen bestätigt.

Key words: Molybdenum; Tungsten; Carbene; X-ray diffraction

1. Einleitung

Verbrückende Alkinliganden in zweikernigen Übergangsmetallkomplexen der frühen Übergangsmetalle wie Cr, Mo, W koordinieren gewöhnlich senkrecht zur Metall-Metallbindung [2,3a] und formen mit den zwei

Correspondence to: Prof. Dr. J. Heck.

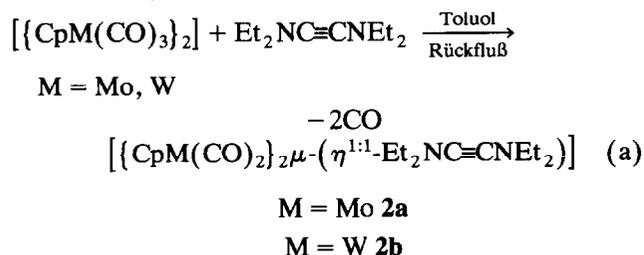
* 13. Mitteilung s. Ref. 1.

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

Metallzentren eine Dimetalltetraeder-Einheit. Die zweite, weitaus seltener realisierte Möglichkeit zur Alkincoordination ist in 1,2-Dimetallacyclobutan-ähnlichen Fragmenten verwirklicht, die in der Regel mit späten Übergangsmetallatomen gebildet werden [3]. Dennoch konnten wir vor kurzem durch Reaktion von $[\text{Me}_2\text{Si}\{\text{CpMo}(\text{CO})_3\}_2]$ mit 1,2-Bis(diethylamino)ethin aufgrund spektroskopischer Ergebnisse die Bildung eines Ethinkomplexes nachweisen, dessen M_2C_2 -Baustein im Produkt $[\text{Me}_2\text{Si}\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2\mu-(\eta^{1:1}\text{-Et}_2\text{NC}\equiv\text{CNEt}_2)]$ **1** eher einem 1,2-Dimetallvierling als einem Tetraeder entsprechen muß [4]. Der strukturanalytische Nachweis dieser für Übergangsmetallkomplexe aus der Gruppe 6 des PSE anomalen Koordination des Alkins gelang bisher nicht. Ebenfalls nicht geklärt war die Frage nach der Ursache für die Bildung von **1**. Sollte sie nur von der speziellen Geometrie abhängen, die durch die Cp-Verbrückung hervorgerufen wird, dann müßte die entsprechende Reaktion mit $[\{\text{CpM}(\text{CO})_3\}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) zu den bekannten Dimetalltetraeder Komplexen führen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Überraschenderweise wird für $\text{M} = \text{Mo}$ gemäß Gleichung (a) der zweikernige Monoethinkomplex **2a** in wesentlich besseren Ausbeuten (79%) als **1** (6%) isoliert. Die dunkelroten Kristalle von **2a** und **2b** lösen sich mit tiefgrüner Farbe in Hexan und Toluol.



Die Kristallstrukturanalyse [5*] von **2a** ergibt als zentrale M_2C_2 -Einheit einen 1,2-Dimetallvierling (Abb. 1), wie er bereits für **1** aufgrund spektroskopischer Ergebnisse postuliert wurde. Die zwei $\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{CNEt}_2\}$ -Fragmente sind über eine pseudo- C_2 -Achse miteinander verbunden, die durch die Mittelpunkte der Mo1-Mo2 - und C1-C2 -Bindung verläuft.

Der Alkinligand ist etwa 40°C aus der zum Mo_2C_2 -Vektor senkrechten Position gedreht. Die Abstände zwischen den Metallzentren und C1 beziehungsweise C2 fallen mit 212.6(3) und 212.3(3) pm gegenüber den Mo-C -Abständen in Dimetalltetraeder-Einheiten deutlich kleiner aus [2,7]; die nichtbindenden Abstände

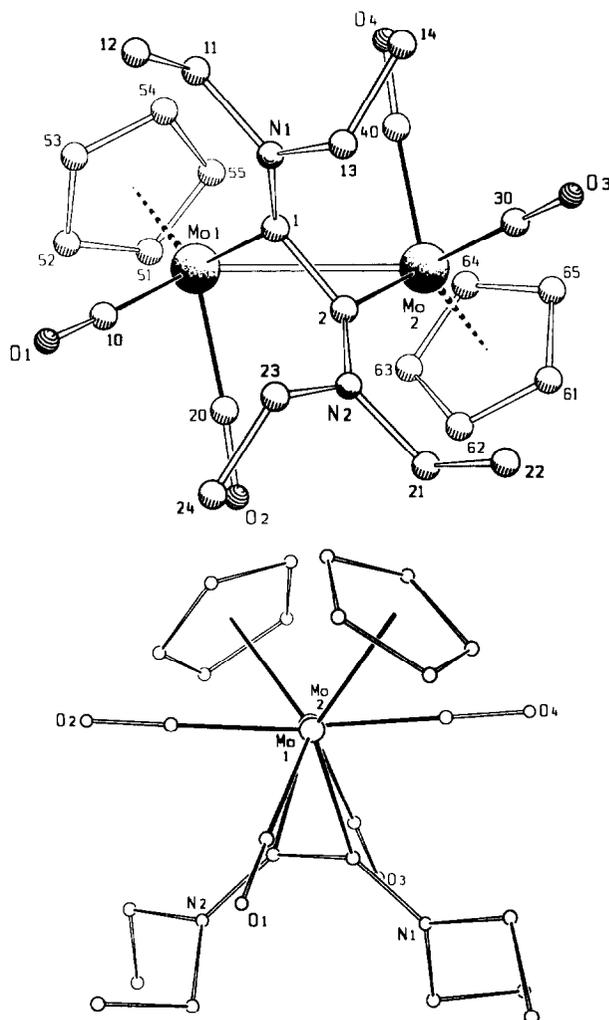
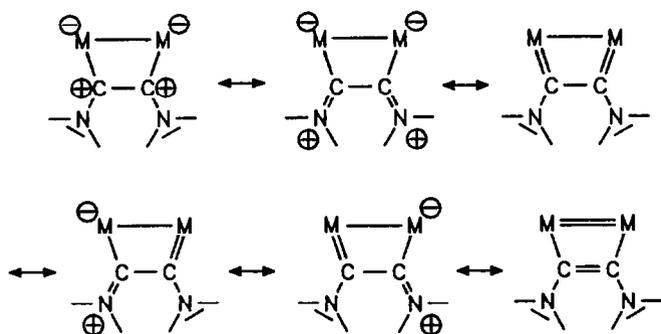


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (SCHAKAL [6], ohne H-Atome); Projektion entlang der C_2 -Achse (oben), Projektion entlang der Mo1-Mo2 -Bindung (unten). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: Mo1-Mo2 307.88(5), Mo1-C1 212.6(3), Mo2-C2 212.3(3), C1-C2 141.7(5), C1-N1 132.4(4), C2-N2 133.9(4), N1-C11 147.5(5), N1-C13 147.1(5); Mo2-Mo1-C1 59.83(9), C2-C1-N1 126.8(3), Mo1-C1-C2 97.1(2), Mo1-C1-N1 136.1(2), C1-N1-C11 121.3(3), C1-N1-C13 122.8(3), C11-N1-C13 115.6(3).

zwischen Mo1 und C2 sowie Mo2 und C1 betragen 269.7(3) und 272.4(3) pm und sind mehr als 20 pm länger als die längsten bekannten Mo-C -Einfachbindungen [8]. Die C1-N1 - sowie C2-N2 -Bindungslängen messen nur noch 132.4(4) und 133.9(4) pm, so daß sie auf einen erhöhten Doppelbindungsanteil hinweisen. Er ist Ursache für die gehinderte Rotation um die C1-N1 - und C2-N2 -Bindungen, die zur Diastereotopie der Ethylsubstituenten an den Stickstoffatomen führt (s. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren). Die Winkelsumme an N1 , C1 , C2 und N2 beträgt exakt 360°C , und die Atome Mo1 , C1 , N1 , C2 sowie Mo2 , C2 , N2 , C1 liegen in einer Ebene. Entsprechende strukturelle

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



M = Mo, W

Schema 1.

Besonderheiten kennt man von einkernigen Aminocarben-Komplexen [9], so daß sich die Bindungsverhältnisse in den Carbenmetall-Fragmenten von **2a** und **2b** durch die Resonanzstrukturen in Schema 1 beschreiben lassen.

Die Verringerung der Bindungsordnung zwischen C1 und C2 von ursprünglich drei auf weniger als zwei, die in den Resonanzstrukturen zum Ausdruck kommt, zeigt sich experimentell im C1–C2-Abstand von 141.7(5) pm. Ein NMR-spektroskopisches Merkmal für den Carbencharakter von C1 und C2 ist die auffällige Tieffeldverschiebung ihrer ^{13}C -NMR-Signale nach $\delta = 208.3$ für **2a** und 195.0 für **2b**. Gemessen an anderen Carben-Komplexen fällt sie zwar recht klein aus, für elektronenreiche Carben-Kohlenstoffzentren wie in Aminocarben-Komplexen ist sie jedoch bezeichnend [10]; im Vergleich zu den Ethin-Kohlenstoffsignalen von Dimetalltetrahedran-Einheiten entsprechender $[\text{CpM}(\text{CO})_2]$ -Komplexe (M = Cr, Mo, W) sind sie dagegen um mehr als 100 ppm tieffeldverschoben [4,7,11].

Die Beschreibung von Übergangsmetall-Ethinverbindungen als Bis(carben)-Komplexe wurden bereits früher für einkernige Spezies aufgrund spektroskopischer und strukturanalytischer Befunde diskutiert [12]. Die Bildung zweikerniger Bis(carben)-Komplexe — jedoch ohne Metall-Metallbindung — beobachteten E.O. Fischer und Mitarbeiter bei der reduktiven Dimerisierung kationischer Carbinkomplexe [9a], während Chisholm und Mitarbeiter mit $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-NMe}_2)_2\mu\text{-}(\eta^{1:1}\text{-MeC}\equiv\text{CMe})(\text{py})_2]$ **3** [13] erstmals einen zweikernigen Bis(carben)-Komplex mit Metall–Metallbindung isolierten. Allerdings beträgt in **3** die Oxidationszahl der Metallzentren +III, während in **2a** und **2b** formal M(+I)-Zentren vorliegen. Vergleicht man neben der Oxidationszahl der Metallzentren auch die Substitution der Ethinliganden (Me gegen NEt_2), so fällt zwischen **3** und **2a** sowie **2b** eine Parallelität ähnlich den Schrock- und Fischer-Carbenkomplexen auf.

Resultate aus EHMO-Rechnungen heben den ungewöhnlichen Bindungsmodus des M_2C_2 -Gerüsts in **2a** und **2b** besonders hervor. Danach soll aus der Anzahl der Metall-*d*-Elektronen die M_2C_2 -Struktur in $[\text{CpM}(\text{CO})_x\mu\text{-alkin}]$ -Komplexen vorhersagbar sein [14]: für d^8 eine 1,2-Dimetallaverring- und für d^5 eine Dimetalltetrahedran-Struktur. Letzteres trifft im allgemeinen zwar zu, nicht jedoch für **2a** und **2b**. Nach Berechnungen von R. Hoffmann und Mitarbeitern ist die "schiefe" Koordination des Alkinliganden in **3** die Folge einer besonderen repulsiven Wechselwirkung zwischen den Alkin-C-atomen und Chloridliganden [15]. Die Beispiele **2a** und **2b** zeigen dagegen einen entscheidenden elektronischen Einfluß der Diethylamino-Substituenten.

Die Bildung der Bis(carben)-Komplexe **2a** und **2b** läßt einen nur geringen energetischen Unterschied zu der für den Komplexotyp $[\{\text{CpM}(\text{CO})_2\}_2\mu\text{-alkin}]$ sonst üblichen Dimetalltetrahedran-Struktur vermuten. Die Möglichkeit zur Ausbildung einer Bis(carben)-Zwischenstufe sollte mit in die Überlegungen zum Mechanismus der Alkin-Oligomerisierung [2b] einbezogen werden, zumal C–C-Verknüpfungsreaktionen zwischen einem Carben–C-atom und einem Alkin sehr erfolgreich verlaufen [16].

3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in der gewohnten Schlenktechnik unter N_2 als Schutzgas ausgeführt, die verwendeten Lösungsmittel (Toluol, Xylol, *n*-Hexan) wurden mit den üblichen Alkalimetallen oder Alkalimetalllegierungen und $[D_6]$ Benzol, CDCl_3 mit Molekularsieb (4 Å) unter N_2 getrocknet. -IR: KBr-Presslinge, FT-IR 1720X (Perkin-Elmer). - MS: EI-MS, VG 7070E. - NMR: Bruker AC 300. Elementaranalysen: EA1108 (Carbo Erba Instruments).

2a: Eine Lösung von 900 mg (1.84 mmol) $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_3\}_2]$ und 1.18 g (7.01 mmol) Bis(diethylamino)ethin in 50 ml Toluol wird 8 h unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionslösung wird zur Trockne eingengt, der Rückstand in Toluol/Hexan 1:5 aufgenommen und an Aluminiumoxid/5% H_2O chromatographiert. Man erhält ein grünes Eluat als Hauptfraktion, aus der nach Umkristallisation aus Toluol/Hexan analysenreine rote Kristalle isoliert werden. Ausbeute: 880 mg (79%). Schmp.: 196°C; Gef.: C, 47.89; H, 5.07; $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (602.4) ber.: C, 47.85; H, 5.01%. ^1H -NMR (300 MHz, $[D_6]$ Benzol, TMS): $\delta = 0.79$ (t, $^3J = 7$ Hz, 3H), 0.94 (t, $^3J = 7$ Hz, 3H), 2.97 (dq, $^2J = 14$ Hz, $^3J = 7$ Hz, 1H), 3.02 (dq, $^2J = 14$ Hz, $^3J = 7$ Hz, 1H), 3.20 (dq, $^2J = 14.0$ Hz, $^3J = 7$ Hz, 1H), 3.47 (dq, $^2J = 14$ Hz, $^3J = 7$ Hz, 1H), 5.11 (s, 5H);

^{13}C -NMR (75 MHz, [D_6]Benzol, TMS): $\delta = 12.83, 13.22$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 46.59, 47.39 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 91.18 (Cp), 208.29 ($\text{Mo}=\text{C-NEt}_2$), 240.87, 240.83 (CO); IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 1916 s, 1862 ss, 1812 ss; UV/vis (n -Hexan, λ_{max} [nm] (ϵ): 245 (26000), 313, 355 (29000), 438 (3000); EI-MS (nur intensivste Peaks mit entsprechender Isotopenverteilung): m/z (%) 603 (M^+ , 33.4), 547 ($M^+-2\text{CO}$, 13.8), 519 ($M^+-3\text{CO}$, 76.5), 359 ($M^+-\text{CpMo}(\text{CO})_3$, 100).

2b: Reaktion wie für **2a**, eingesetzte Mengen: 5.64 g (8.47 mmol) [$\{\text{CpW}(\text{CO})_3\}_2$], 2.0 g (11.88 mmol) Bis(diethylamino)ethin, 100 ml p -Xylol anstatt Toluol; Reaktionsbedingungen: 138°C, 2.5 h; Chromatographie: Aluminiumoxid/5% H_2O , Toluol; Ausbeute: 830 mg (12.6%) rote Kristalle; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.03$ (t, $^3J = 7$ Hz, 3H), 1.20 (t, $J = 7$ Hz, 3H), 3.18 (dq, $^2J = 14$ Hz, $^3J = 7$ Hz, 1H), 3.35 (dq, $^2J = 14$ Hz, $^3J = 7$ Hz, 1H), 3.50 (dq, $^2J = 14$ Hz, $^3J = 7$ Hz, 1H), 3.67 (dq, $^2J = 14$ Hz, $^3J = 7$ Hz, 1H), 5.38 (s, 5H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 13.67, 14.37$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 46.12, 47.80 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 90.63 (Cp), 195.00 ($\text{W}=\text{C-NEt}_2$), 230.10, 232.81 (CO); IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 1907 s, 1872 ss, 1800 ss. EI-MS (nur intensivste Peaks mit entsprechender Isotopenverteilung): m/z (%) 778 (M^+ , 92), 722 ($M^+-2\text{CO}$, 4), 694 ($M^+-3\text{CO}$, 72), 445 ($M^+-\text{CpW}(\text{CO})_3$, 100).

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Literatur und Noten

- 1 P.M.J.A. Hermans, A.B. Scholten, E.K. van den Beuken, H.C. Brussaard, A. Roeloffsen, B. Metz, E.J. Reijerse, P.T. Beurskens, W.P. Bosman, J.M.M. Smits und J. Heck, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 553.
- 2 (a) M.H. Chisholm, D.M. Hoffman und J.C. Huffman, *Chem. Soc. Rev.* **14** (1985) 69, und dort zitierte Literatur; (b) M.J. Winter, *Adv. Organomet. Chem.*, **29** (1989) 101.
- 3 (a) D.M. Hoffman, R. Hoffmann und C.R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 3858; (b) J.A. Jenkins und M. Cowie, *Organometallics* **11** (1992) 2774.
- 4 W. Abriel, G. Baum, J. Heck und K.-A. Kriebisch, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 1767.
- 5 Kristallstrukturbestimmung von **2a** ($\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4$, $M = 602.4$); dunkelrot, ca. $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ mm³, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$, $a = 1022.48(7)$, $b = 1516.85(9)$, $c = 3223.9(3)$ pm, $V = 5000.06 \cdot 10^{-30}$ m³, $\rho_{\text{ber}} = 1.600$ M g m⁻³, $\mu = 1.03$ mm⁻¹ (keine Korrektur), Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), MoK α -Strahlung, Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS) und Verfeinerung gegen F^2 -Daten mit allen 4365 unabhängigen Reflexen (θ bis 26°) (SHELXL-93) auf $wR_2 = 0.090$ bzw., für 3809 F_0 -Daten mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.035$; GOF 1.071 (359 Parameter). Alle H-Atome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert und mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert bzw. bei den Cp-Ringen "reitend" miteinberechnet. Für die restlichen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400390, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6 E. Keller, SCHAKAL-88-B (*A FORTRAN Program for Graphical Representation of Molecules and Crystallographic Models*), Universität Freiburg, 1988.
- 7 J.A. Beck, S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 195.
- 8 G.S. Girolami, V.V. Mainz, R.A. Andersen, S.H. Vollmer und V.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 3953.
- 9 (a) E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 451; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 444; (b) U. Schubert, in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 73.
- 10 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, **65** (1974) C53; M.F. Lappert, P.L. Pye und G.M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1272.
- 11 M.D. Curtis, *Polyhedron*, **6** (1987) 759.
- 12 F.A. Cotton und W.T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 5094; C.G. Kreiter, K. Nist und H.G. Alt, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1845; M.R. Churchill und H.J. Wassermann, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 41; K. Stahl und K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.*, **316** (1986) 85.
- 13 K.J. Ahmed, M.H. Chisholm und J.C. Huffman, *Organometallics* **4** (1985) 1312.
- 14 P. Hofmann, *Z. Anal. Chem.* **304** (1980) 262.
- 15 M.J. Calhorda und R. Hoffmann, *Organometallics*, **5** (1986) 2181.
- 16 K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 78.