

## 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 = CH<sub>3</sub>; 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 heterotrinuclear 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

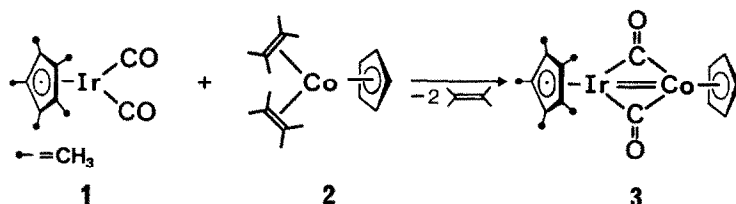
---

\*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.).

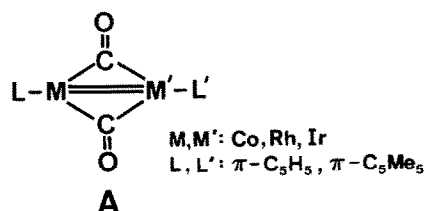
\*\*\*Stipendiat des Spanischen Erziehungsministeriums (1982/84). Bisherige Adresse: Departamento de Química Inorgánica, Facultad Ciencias, Universidad Alcalá de Henares, Madrid (Spanien).

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  $\mu$ -Alkyliden-Komplexen [4].



SCHEMA 1

Der Iridium-Halbsandwichkomplex 1 ergibt in Hexan-, Benzol- oder THF-Lösung bei Raumtemperatur mit der Bis( $\pi$ -ethylen)cobalt-Verbindung 2 in einer Dunkelreaktion als Hauptprodukt das zweikernige Cobalt–Iridium-Derivat 3, wenn die Metallocarbonyl-Vorstufe 1 im Überschuss vorgelegt wird (Schema 1). Unterwirft man das Rohprodukt einer Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Florisil/Hexan- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 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 strukturell 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  $\pi$ -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.  $90^\circ\text{C}$ ) 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  $-78^\circ\text{C}$  quantitativ den luftbeständigen  $\mu$ -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,  $25^\circ\text{C}$ ) bewirkt bei 3

TABELLE 1

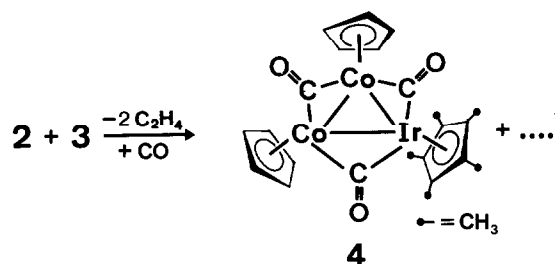
## SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER NEUEN KOMPLEXVERBINDUNGEN 3, 4, 7, 9 UND 10

| Verbindung     | Aussehen                                                                                | IR<br>( $\nu(\text{CO})$ $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>                          | <sup>1</sup> H-NMR<br>( $\delta$ -Werte in ppm bzgl. TMS)                                                    | Elementaranalysen<br>Gef. (ber.)                         | C  | H  | Ir | Co |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----|----|----|----|
| 3 <sup>c</sup> | Tiefviolette Rhomben<br>$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{CoIrO}_2$<br>506(507.48)       | 1728 [KBr]<br>1728 [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ]                                   | $\text{C}_5\text{H}_5$ 4.72 [s, 5H]<br>$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ 1.62 [s, 15H] ( $\text{C}_2\text{D}_6$ )  | 40.10 3.97 37.99 11.61<br>(40.23) (3.97) (37.87) (11.88) |    |    |    |    |
| 4              | Braune Nadeln<br>$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{IrO}_3$<br>658(659.52)     | 1800 sst, 1744 sst<br>[KBr]<br>1818 sst, 1780 sst<br>[ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ] | $\text{C}_5\text{H}_5$ 4.70 [s, 10H]<br>$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ 1.76 [s, 15H] ( $\text{C}_2\text{D}_6$ ) | 41.79 3.85 28.71<br>(41.89) (3.82) (29.14)               |    |    |    |    |
| 7              | Tiefgrüne Nadeln<br>$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{CrMnO}_3$<br>488(488.48)           | 1740 [KBr];<br>1758 [n-Hexan]                                                     | $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ 1.83 [s, 18H],<br>$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ 1.75 [s, 15H] ( $\text{CDCl}_3$ )  | 61.23 6.71 11.28 10.94<br>(61.48) (6.81) (11.25) (10.65) | Mn | Cr |    |    |
| 9              | Leutend rote Nadeln<br>$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>412(412.09) | 1810 [KBr];<br>1829 [n-Hexan]                                                     | $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4$ 1.64 [s] ( $\text{CDCl}_3$ )                                                     | 55.14 5.80<br>(55.38) (5.87)                             | Fe |    |    |    |
| 10             | Schwarzbraune Quader<br>$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{FeMnO}_3$<br>438(438.23)       | 1783 [KBr];<br>1806 [Toluol]                                                      | $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4$ 1.55 [s, 12H],<br>$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ 1.75 [s, 15H] ( $\text{CDCl}_3$ )  | 57.61 6.29 12.25 12.56<br>(57.56) (6.21) (12.54) (12.74) |    |    |    |    |

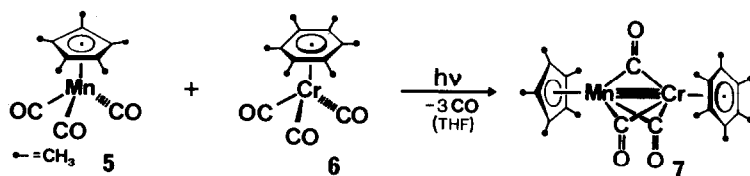
<sup>a</sup> 270 oder 300 MHz-Spektren, 20–25°C. <sup>b</sup> Massenspektroskopisch (FD oder EI). Bezugsisotope <sup>52</sup>Cr, <sup>56</sup>Fe, <sup>191</sup>Ir. <sup>c</sup> [<sup>1</sup>H]-<sup>13</sup>C-NMR ( $\text{C}_2\text{D}_6$ , 28°C);  $\delta(\text{CH}_3)$  8.39,  $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$  98.73,  $\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$  86.55,  $\delta(\text{CO})$  246.9 ppm.

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

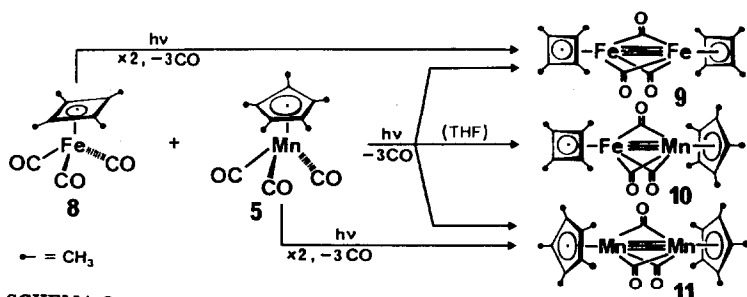
Auf methodisch gleiche Weise haben wir andere Homologe von 3 synthetisiert: So lässt sich aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2$  (1) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)_2$  ein weiteres Co=Ir-Derivat vom Typ A in >80% Ausbeute gewinnen ( $\text{L/L}' = \text{C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{M}' = \text{Ir}$ ; tiefviolette Kristalle, Zers. ab  $90^\circ\text{C}$ ;  $\nu(\text{CO})$  1720 [KBr],  $1731\text{ cm}^{-1}$  [n-Hexan]:  $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$  1.44, 1.83 ppm [ $\text{CDCl}_3$ ]), 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.  $178^\circ\text{C}$ ;  $\nu(\text{CO})$   $1923\text{ cm}^{-1}$  [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 strukturell 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.