

ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

LXI *. ÜBERGANGSMETALL–VINYLIDEN-KOMPLEXE: NEUARTIGE SYNTHESE AUS DIAZOALKEN-VORSTUFEN

WOLFGANG A. HERRMANN*, CORNELIA WEBER.

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching ü. München (Deutschland)*

MANFRED L. ZIEGLER und ORHAN SERHADLI

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg
I (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Juni 1985)

Summary

The diazoolefines of composition $N_2=C=CR_2$ ($R/R = CH_3/CH_3$ and $(-CH_2-)_5$) are suitable precursors of the corresponding vinylidene ligands $C=CR_2$. Thus, treatment of the $Rh=Rh$ complex $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(\mu-CO)]_2$ (**1**) with the *N*-nitrosourethanes **2a** and **2b**, resp., in the presence of lithium *t*-butoxide yields the otherwise inaccessible μ -vinylidene complexes $(\mu-C=CR_2)[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(CO)]_2$ ($R = CH_3$ (**3a**), $R,R = (-CH_2-)_5$ (**3b**)). The analogous cobalt compound $(\mu-CCMe_2)[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)]_2$ (**5a**) is obtained similarly. This procedure extends the well-documented diazoalkane method for the synthesis of μ -alkylidene complexes to the less stable diazoalkenes. A single-crystal X-ray diffraction study of the dimethylvinylidene derivative **3a** shows the $C=CMe_2$ ligand to adopt an almost symmetrically metal-bridging position ($d(Rh-C)$ 197.8(1) and 204.3(1) pm), with a rhodium–rhodium single bond completing a three-membered Rh_2C -metallacycle ($d(Rh-Rh)$ 268.4(0) pm) analogous with cyclopropane.

Zusammenfassung

Diazoolefine der Konstitution $N_2=C=CR_2$ ($R/R = CH_3/CH_3$; $R/R = (-CH_2-)_5$) erweisen sich als geeignete Vorstufen für Vinyliden-Liganden $C=CR_2$. So bilden sich bei Behandlung des $Rh=Rh$ -Komplexes $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(\mu-CO)]_2$ (**1**) mit den *N*-Nitrosourethan-Abkömmlingen **2a** bzw. **2b** und Lithium-*t*-butanolat die anderweitig nicht zugänglichen μ -Vinyliden-Komplexe $(\mu-C=CR_2)[(\eta^5-C_5Me_5)-Rh(CO)]_2$ ($R = CH_3$ (**3a**), $R,R = (-CH_2-)_5$ (**3b**)). Analog ist der Cobalt-Komplex $(\mu-CCMe_2)[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)]_2$ (**5a**) zugänglich. Damit ist das für Synthese von μ -Alkyliden-Komplexen bewährte Diazoalkan-Verfahren grundsätzlich auch auf die

* LX. Mitteil. vgl. Ref. 1.

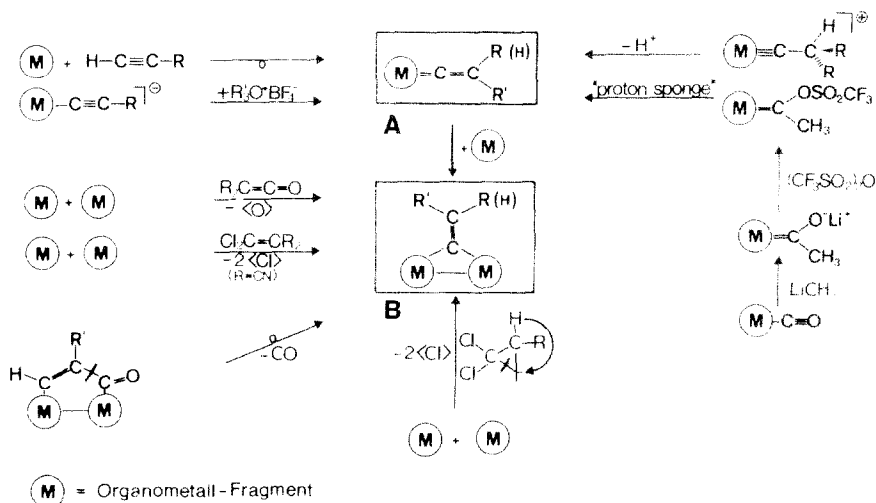
weniger stabilen Diazoalkene anwendbar. Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Dimethylvinyliden-Komplexes **3a** nimmt der Vinyliden-Ligand eine nahezu symmetrische Brückenposition zwischen den Metallatomen ein ($d(\text{Rh}-\text{C})$ 197.8(1) bzw. 204.3(1) pm), und eine Metall-Metall-Einfachbindung ($d(\text{Rh}-\text{Rh})$ 268.4(0) pm) vervollständigt das Rh_2C -Gerüst zu einem dreigliedrigen, cyclopropananalogen Ringsystem.

Einleitung

Übergangsmetallkomplexe mit Vinyliden-Liganden sind in der metallorganischen Literatur seit geraumer Zeit häufig anzutreffen [2]. Sieht man von vereinzelt auftretenden, komplexeren Cluster-Strukturen ab, so erscheinen Vinyliden-Liganden bevorzugt in ein- und zweikernigen Komplexverbindungen **A** bzw. **B**, wo sie als Zweielektronen-Liganden metallstabilisiert sind (Schema 1).

Die Synthese von Vinyliden-Komplexen erfolgt bevorzugt aus C_2 -Bausteinen. Hierfür eignen sich insbesondere einfach substituierte Acetylen-Derivate, die nach Komplexierung ihrer CC -Dreifachbindung erstaunlich leicht 1,2-Wasserstoff-Umlagerungsreaktionen unterliegen (Schema 1). Dieser Methode ähnlich, präparativ aber noch wertvoller ist die Alkylierung von anionischen Acetylid-Komplexen mit Trialkyloxonium-Salzen. Umgekehrt lassen sich kationische Alkylcarbin-Komplexe in β -Position deprotonieren und ergeben dann unter Erhalt der MCC-Atomsequenz ebenfalls Vinyliden-Komplexe.

Als weitere C_2 -Vorstufen kommen Ketene und 1,1-Dichloralkene in Betracht, die unter Desoxygenierung bzw. Enthalogenisierung die erwünschten (zweikernigen) μ -Vinyliden-Komplexe liefern. Methodisch ähnlich ist das von Dimetallacyclopentenonen ausgehende Verfahren von Knox et al., das unter Abbau der Fünfringstruktur und 1,2-Wasserstoff-Isomerisierung in den bisher überprüften Fällen (Ruthenium) recht übersichtlich verläuft. Als Kuriosum der C_2 -Strategie sei auf die isomerisierende Ringöffnung von 1,1-Dichlorcyclopropan hingewiesen, wie sie in



SCHEMA 1. Gebräuchliche Darstellungsverfahren für Vinyliden-Komplexe

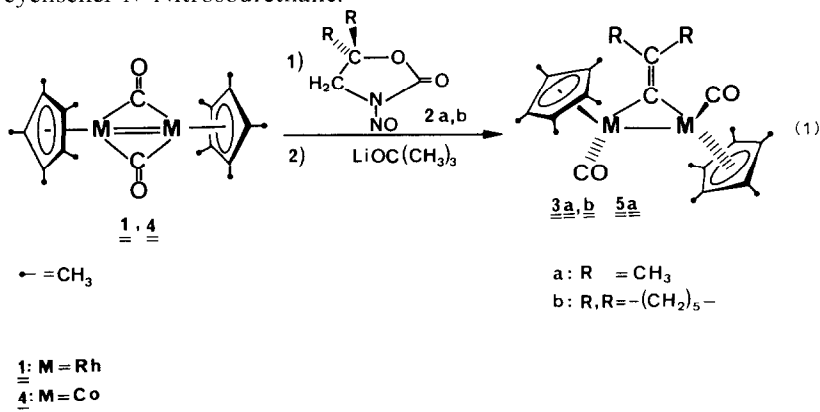
Schema 1 skizziert ist und bisher zu zweikernigen Vinyliden-Komplexen geführt hat.

Auch die Funktionalisierung des metallfixierten C_1 -Bausteins Kohlenmonoxid eröffnet geradlinige Wege zu (bisher einkernigen) Vinyliden-Komplexen: Umsetzung von Metallcarbonyl-Verbindungen mit Methyllithium ("Basenreaktion") und anschließender Veresterung der intermediär auftretenden Acyl-Salze mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ergibt zunächst carbenartige Zwischenverbindungen vom Typ $L_xM=C(OSO_2CF_3)CH_3$, die dann unter Säureabspaltung zu (unsubstituierten) Vinyliden-Komplexen führen (Schema 1).

Die neue Darstellungsmethode

Als weitere einstufige Methode zur Metallfixierung von C_2 -Liganden des Vinyliden-Typs bot sich die Umsetzung von Diazoolefinen, $N_2=C=CR_2$, mit geeigneten Übergangsmetallkomplexen an, zumal das von uns entwickelte Diazoalkan-Verfahren zur Synthese von μ -Alkyliden-Komplexen in seiner Zuverlässigkeit unstrittig ist und zu einer ungewöhnlich präparativen Bandbreite metallorganischer Carben-Brücken geführt hat [3–5]. Die systematische Fortentwicklung dieser Synthesestrategie hat nunmehr einen neuen Weg zu Vinyliden-Komplexen eröffnet, den wir nachfolgend exemplarisch skizzieren.

Die als Vorstufen für Vinyliden-Liganden ($C=CR_2$) denkbaren Alkylidendiazo-methan-Derivate $N_2=C=CR_2$ gehören zu den instabilsten Vertretern ihrer Verbindungsklasse. Für ihre Generierung haben wir deshalb einen bereits von Newman et al. beschrittenen Weg eingeschlagen: Das cyclische *N*-Nitrosourethan **2a** (5,5-Dimethyl-*N*-nitrosooxazolidon) hatte bei Behandlung mit Lithiummethanolat in Gegenwart von Olefinen die entsprechenden Alkylidendicyclopropan-Derivate ergeben, deren Bildung auf das intermediäre Auftreten von 1-Diazo-2-methyl-propen(1), $N_2=C=C(CH_3)_2$, hinweist [6]. Behandlung des zweikernigen Organorhodium-Komplexes **1** mit **2a** und Lithium-*t*-butanolat in Tetrahydrofuran-Lösung führt zu einem Produktgemisch, aus dem durch säulenchromatographische Aufarbeitung der neue, anderweitig nicht zugängliche Dimethylvinyliden-Komplex **3a** in immerhin 11% Reinausbeute isoliert werden konnte (Gl. 1). Obwohl für die Darstellung von Vinyliden-Komplexen die einleitend zitierten Synthesewege offenstehen [2], überzeugt das hier beschriebene Verfahren trotz der momentan noch unbefriedigenden Ausbeuten durch konzeptionelle Einfachheit und liefert gleichzeitig einen weiteren Beleg für das intermediäre Auftreten von Diazoalkenen bei der Basenreaktion cyclischer *N*-Nitrosourethane.



Die Charakterisierung der Komplexverbindung **3a** erfolgte nach Umkristallisation aus n-Hexan (-80°C) und Hochvakuumtrocknung der roten, im festen Zustand tagelang luftbeständigen Kristalle anhand einer Elementaranalyse sowie der Infrarot-, Kernresonanz- und FD-Massenspektren. Hinweise für das Vorliegen eines *cis/trans*-Isomerengemisches finden sich in den Spektren nicht, so dass im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse auch für die gelöste Form die *trans*-Geometrie angenommen werden darf. Hinsichtlich der Ligandeigenschaften schliesst sich die Vinyliden-Brücke nach Ausweis der Infrarot-Spektren weitgehend den gut untersuchten μ -Alkyliden-Liganden an. Eine Cyclopropanierung der C=C-Doppelbindung erfolgt mit Diazomethan auch unter CuCl_2 und CuSO_4 -Katalyse nicht.

Die Synthese des Derivates **3b** erfolgte nach Gl. 1 aus dem *N*-Nitrosospirourethan **2b** sinngemäss (Lithium-*t*-butanolat). Auch der Cobalt-Komplex $(\mu\text{-CCMe}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co(CO)}]_2$ (**5a**) ist nach dieser Methode in 15% Ausbeute erhältlich.

Molekülstruktur

Zur Bestätigung des aus den spektroskopischen Daten resultierenden Strukturvorschlages wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Der Dimethylvinyliden-Komplex **3a** kristallisiert aus konzentrierter n-Hexan-Lösung bei allmählicher Temperaturerniedrigung auf -80°C im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Atomkoordinaten und thermischen Parameter finden sich in Tab. 1, ausgewählte Strukturparameter in Tab. 2 und die röntgenographischen Daten in Tab. 4*.

Wie Fig. 1 zeigt und aus Tab. 2 hervorgeht, weist der Vinyliden-Komplex **3a** eine zentrale Rh_2C -Dreiring-Struktur auf, wie sie auch in ihren Abmessungen den bisher röntgenstrukturanalytisch erfassten μ -Alkyliden- und μ -Vinyliden-Komplexen genau entspricht [2,4,5,7–11; Tab. 3]. Der zu 268.4(0) pm ermittelte Metall-Metall-Abstand ist nahezu identisch mit dem für den μ -Methylen-Grundkörper $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh(CO)}]_2$ ermittelten Wert von 267.2(0) pm und fällt in den Abstandsbereich, der Einfachbindungen zwischen Rhodiumatomen zuzuordnen ist. Da die in Tab. 3 zitierten Rhodium-Komplexe auch ähnliche Abstände zwischen den Metallen und den verbrückenden Kohlenstoffatomen aufweisen, sind die Dreieckswinkel vergleichbar ($80\text{--}86^{\circ}$ bzw. $47\text{--}50^{\circ}$). Praktisch invariant sind auch die typischen Doppelbindungsabstände zwischen dem metallverbrückenden Kohlenstoffatom und den exocyclischen Methylen- bzw. Alkyliden-Gruppen (ca. 130–133 pm).

Bezüglich der Rh_2C -Dreireingebene nehmen die beiden Carbonyl- sowie die beiden Fünfring-Liganden (Diederwinkel 43.2°) wie in praktisch allen vergleichbaren Strukturen dieses Typs transoide Positionen ein. Die denkbare *cis*-Geometrie besitzt wohl aufgrund der Sperrigkeit der Pentamethyleyclopentadienyl-Liganden einen vergleichsweise hohen Energieinhalt. Die Kohlenstoffatome der Vinyliden-Gruppe liegen mit den Metallatomen nahezu in einer Ebene (Tab. 2).

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen hinterlegt, und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51459, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN (in Bruchteilen der Zellkanten, $\times 10^4$) UND THERMISCHE PARAMETER U_{equiv} DES μ -VINYLIDEN-KOMPLEXES **3a**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{equiv}^a
Rh(1)	7546(1)	2363(1)	1237(1)	424
Rh(2)	9069(1)	3662(1)	1670(1)	385
C(1)	7004(22)	2177(10)	2185(11)	677
C(2)	10088(18)	3699(12)	816(10)	669
C(3)	9618(17)	2510(7)	1788(8)	446
C(4)	10858(16)	2136(9)	2057(9)	436
C(5)	12374(14)	2487(9)	2371(9)	619
C(6)	10751(17)	1256(9)	2118(9)	652
C(10)	7942(17)	1989(10)	16(9)	
C(11)	6825(15)	2624(9)	– 61(8)	
C(12)	5621(16)	2378(10)	276(8)	
C(13)	5837(19)	1654(11)	529(10)	
C(14)	7313(18)	1402(11)	352(9)	
C(15)	2161(15)	5207(8)	8155(8)	
C(16)	2665(16)	5728(9)	7638(8)	
C(17)	1362(16)	5961(9)	7099(9)	
C(18)	78(17)	5603(9)	7286(9)	
C(19)	509(16)	5132(9)	7961(8)	
C(20)	9491(18)	2011(12)	– 316(10)	
C(21)	6990(20)	3384(11)	– 484(11)	
C(22)	4070(17)	2792(10)	265(10)	
C(23)	4739(21)	1104(12)	883(11)	
C(24)	8049(22)	628(13)	459(12)	
C(25)	3109(17)	4779(10)	8781(9)	
C(26)	5677(16)	4066(10)	2445(9)	
C(27)	1381(20)	6511(11)	6410(10)	
C(28)	– 1504(17)	5646(11)	6842(9)	
C(29)	– 448(18)	4594(11)	8362(10)	
O(1)	6600(16)	2027(9)	2798(8)	1030
O(2)	10810(15)	3776(9)	301(8)	965

^a U_{equiv} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik in Inertgasatmosphäre durchgeführt; als Schutzgas wurde nachgereinigter Stickstoff verwendet. Die Lösungsmittel waren absolutiert und stickstoffgesättigt. Schmelz- und Zersetzungspunkte (unkorrigiert): abgeschmolzene Kapillarröhrchen, Schmelzpunktsapparatur Büchi SMP-20. Spektren: IR: Perkin–Elmer-Infrarot-Gitterspektrometer 283-B; ^1H -NMR: Bruker WH-270 (standardisiert auf das jeweilige Lösungsmittel; δ -Werte in ppm); FD-Massenspektren: Varian-MAT 311 A. Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium der Technischen Universität München, Mikroanalytische Laboratorien, vorm. A. Bernhardt, Gummersbach/Elbach, und Analytische Laboratorien der Fa. Hoechst AG, Frankfurt. Die Komplexverbindungen **1** und **4** wurden nach Lit. 12 dargestellt. Die Synthese von 5,5-Dimethyl-*N*-nitroso-oxazolidon (**2a**) erfolgte ausgehend von Aceton und Bromessigsäure-ethylester in einer Vierstufenreaktion nach literaturbekannten Methoden [13,14]; analog wurde das Cyclohexylderivat **2b** bereitet [14–16].

(Fortsetzung s. S. 252)

TABELLE 2. AUSGEWÄHLTE STRUKTURPARAMETER DES μ -VINYLIDEN-KOMPLEXES 3a

<i>Bindungslängen (pm)</i>					
Rh(1)–Rh(2)	268.4(0)	C(4)–C(6)	153.6(2)		
Rh(1)–C(3)	197.8(1)	Rh(1)–C(1)	178.1(2)		
Rh(2)–C(3)	204.3(1)	C(1)–O(1)	118.1(3)		
C(3)–C(4)	131.8(2)	Rh(2)–C(2)	180.4(2)		
C(4)–C(5)	150.7(2)	C(2)–O(2)	115.6(2)		
<i>Bindungswinkel (grad)</i>					
Rh(1)–C(3)–Rh(2)	84.0(0)	Rh(1)–C(1)–O(1)	177.7(16)		
C(1)–Rh(1)–C(3)	84.6(10)	Rh(2)–C(2)–O(2)	173.0(9)		
C(2)–Rh(2)–C(3)	88.7(1)	C(3)–C(4)–C(5)	125.7(2)		
Rh(2)–Rh(1)–C(1)	94.1(1)	C(3)–C(4)–C(6)	118.4(2)		
Rh(1)–Rh(2)–C(2)	94.0(1)	Rh(2)–Rh(1)–C(3)	49.2(0)		
		Rh(1)–Rh(2)–C(3)	46.9(0)		
Rh(1)–C(3)–C(4)	141.2(2)	C(3)–Rh(1)–C(14)	116.1(1)		
Rh(2)–C(3)–C(4)	134.6(1)	C(3)–Rh(2)–C(19)	149.4(2)		
C(5)–C(4)–C(6)	115.8(2)	C(3)–Rh(1)–C(10)	105.3(1)		
C(3)–Rh(1)–C(12)	159.6(3)	C(3)–Rh(2)–C(18)	114.4(1)		
C(3)–Rh(1)–C(13)	151.5(2)				
<i>Beste Ebenen und Diederwinkel (grad)</i>					
Gerade A	Rh(1)–Rh(2)				
Gerade B	C(3)–C(4)				
Ebene C	Rh(1)–Rh(2)–C(3)				
Ebene D	C(5)–C(4)–C(6)				
Ebene E	C(10)–C(11)–C(12)–C(13)–C(14)				
Ebene F	C(15)–C(16)–C(17)–C(18)–C(19)				
	B	C	D	E	F
A	87.8	90.0	82.7	47.3	45.8
B		86.4	93.8	67.9	110.9
C			172.7	128.5	128.9
D				45.6	44.4
E					43.2

TABELLE 3

STRUKTURDATEN ANALOGER μ -ALKYLIDEN- UND μ -VINYLIDEN-KOMPLEXE IM VERGLEICH

Verbindung	$d(M-M')$	$d(M-C)$ $d(M'-C)$	$\angle (M, C, M)$	$\angle (C, M, M')$ $\angle (C, M', M)$	$d(C=C)$	Lit.
$(\mu\text{-Me}_2\text{C}=\text{C})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Rh(CO)}]_2$	268.4	196.9 204.3	84.0	46.9 49.2	131.8	diese Arbeit
$(\mu\text{-H}_2\text{C}=\text{C})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_9)\text{-Rh(CO)}]_2$	269.1	198.2 198.8	85.4	47.2 47.4	130.4	7
$(\mu\text{-CH}_3)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Rh(CO)}]_2$	267.2	206.3 207.6	82.5	48.7 48.7	-	8
$(\mu\text{-CMe}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Rh(CO)}]_2$	266.3	206.3 207.6	80.1	49.7 50.2	-	9
$(\mu\text{-H}_2\text{C}=\text{C})(\mu\text{-CO})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Ru(CO)}]_2$	269.5	202.5 203.3	83.2	-	132.5	10
$(\mu\text{-H}_2\text{C}=\text{C})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Co(CO)}]_2$	250.0	188.2	83.1	48.4	131.2	11

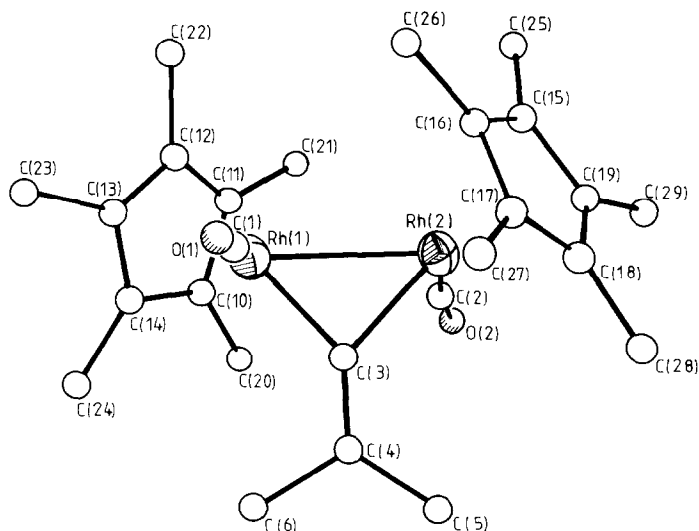


Fig. 1. Molekülstruktur von μ -Dimethylvinyliden-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]-(Rh–Rh) (**3a**) im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden bei der Strukturbestimmung nicht lokalisiert und sind daher auch in der Zeichnung weggelassen.

TABELLE 4

RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN DES μ -VINYLIDEN-KOMPLEXES **3a**

Summenformel	$C_{26}H_{36}O_2Rh_2$
Molmasse	585.8
Kristallgröße	$0.3 \times 0.4 \times 0.2$ mm
Farbe	dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$, $F(000) = 1192$, $Z = 4$
Systemat. Auslöschungen	$0k0$, $h0l$
Gitterkonstanten	a 875.3(3) pm b 1736.7(5) pm c 1725.9(14) pm β 96.27(5)°
Zellvolumen	V 2608 × 10 ⁶ pm ³ $Z = 4$
Dichte (röntgenographisch)	d 1.49 Mg m ⁻³
Lin. Absorptionskoeffizient	μ 11.58 cm ⁻¹
Optimale Kristalldicke	t_{opt} 0.17 cm
Messmethode	$\theta/2\theta$ -scan; Patterson-Synthese (Rhodium), Fourier-Synthese (Kohlenstoff, Sauerstoff), Programm H-Fix (Wasserstoff)
Strahlung	Mo- K_α -Strahlung (λ 71.069 pm)
Messbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Reflexe	2637 (gemessen); 2205 von Null ver- schiedene, unabhängige Reflexe mit $I >$ 2.5 $\sigma(I)$
R -Werte	R_{aniso} 0.067 ^a R_w 0.058

^a $R_{aniso} = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$; ^b $R_w = \sum |F_o - F_c| \sqrt{wgt} / \sum F_o \sqrt{wgt}$; $wgt = 1/\sigma^2(F)$.

1. $(\mu\text{-Dimethylvinyliden})\text{bis}[\text{carbonyl}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhodium}]/(\text{Rh-Rh})$ (**3a**)

Zu einer Lösung aus 360 mg (0.68 mmol) **1** und 40 ml absol. Tetrahydrofuran werden 545 mg (6.80 mmol) Lithium-*t*-butanolat sowie 988 mg (6.80 mmol) festes **2a** bei Raumtemperatur zugegeben. Innerhalb von 1 h erfolgt eine Farbänderung der (heftig turbulierten!) Suspension von tiefblau nach rot. Nach Abdampfen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 20 ml *n*-Hexan auf und filtriert über Filterflocken ab (Macherey-Nagel, Art.-Nr. 2101). Nach erneutem Einengen der Lösung werden $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ und andere Nebenprodukte durch Sublimation in Hochvakuum entfernt. Die weitere Produktreinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Säule: / 35, $\varnothing$ 1 cm; stationäre Phase: neutrales Aluminiumoxid, Akt. II-III/Woelm N, Art.-Nr. 04583; Elutionsmittel müssen wasserhaltig, aber N_2 -gesättigt sein, sonst bleibt Substanz auf der Säule hängen! Säulentemp. -20°C). Mit Petrolether (40/80) als Laufmittel wird die hellrote Zone von **3a** eluiert. Mit Petrolether/Diethylether (8 + 1 Vol.-Teile) entwickelt sich eine weitere hellrote Zone, die den Komplex $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ enthält. Der μ -Vinyliden-Komplex **3a** wird aus wenig (!) *n*-Hexan bei -80°C umkristallisiert. Ausb. 42 mg (11%). Dunkelrote Kristalle, die im festen Zustand mehrere Tage, in Lösung jedoch nur wenige Stunden an der Luft haltbar sind. **3a** löst sich vorzüglich in allen gebräuchlichen organischen Solventien und zersetzt sich ab ca. 80°C unter Dunkelfärbung (kein scharfer Schmelzpunkt bis 220°C).

Elementaranalyse: Gef.: C, 53.4; H, 6.25. $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Rh}_2$ (586.4) ber.: C, 53.26, H, 6.19%; Molmasse 586 (FD-Massenspektrum). IR (cm^{-1}): 1953sst, 1916s, Sch [THF]; 1976ss (Sch), 1962sst, 1923s [*n*-Hexan]; 1953sst, 1914ss, Sch. 1646s, br ($\nu(\text{C}=\text{C})$) [KBr]. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2 , $+26^\circ\text{C}$): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.97 [dd, 30H, $J(\text{Rh}, \text{H})$ 0.39 bzw. 0.31 Hz]; $\delta(\text{CH}_3)$ 1.99 [t, 6H, $J(\text{Rh}, \text{H})$ ca. 0.35 Hz]. $^1\text{H}/^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 26°C): $\delta(\text{RhC}=\text{C})$ 232.1, $\delta(\text{CO})$ 194.3 bzw. 193.1, $\delta(\text{RhC}=\text{C})$ 127.6, $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ 99.3, $\delta(\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ 22.4, $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ 10.1.

Die aus der zweiten Zone isolierte Substanz hat folgende Eigenschaften: schwarzrote Kristalle, die bei -80°C aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung ausfallen; Zersetzung ab ca. 140°C unter Dunkelfärbung; Ausb. 18 mg. IR (cm^{-1}): 1940st, br, 1905s (Sch) [KBr]; 1968m (Sch), 1951sst, 1913s [*n*-Hexan]; 1943sst, 1907ss (Sch) [THF]. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 26°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.94 [s, 30H]; $\delta(\text{CH}_2)$ 5.95 [Pseudotriplett, 2H]. Molmasse 547 (FD-Massenspektrum); Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Rh}_2$; C, 50.56; H, 5.96%.

2. $(\mu\text{-Pentamethylenvinyliden})\text{bis}[\text{carbonyl}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhodium}]/(\text{Rh-Rh})$ (**3b**)

Eine Lösung von 360 mg (0.68 mmol) **1** in 40 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur mit 1.25 g (6.8 mmol) festem **2b** sowie 545 mg Lithium-*t*-butanolat versetzt. Nach ca. 1 h hat die vorher blaue Reaktionslösung eine rote Farbe angenommen. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abgedampft. Den noch etwas öligen Rückstand nimmt man in ca. 20 ml *n*-Hexan auf und filtriert über Filterflocken von dem in *n*-Hexan unlöslichen überschüssigen Edukt sowie den organischen Nebenprodukten ab (vgl. Arbeitsvorschrift 1). **3b** kann anschliessend durch Säulenchromatographie gereinigt werden (Säule: / 35 cm, $\varnothing$ 1 cm; Säulentemp. -20°C ; stationäre Phase: neutrales Aluminiumoxid, Akt. II-III Woelm N, Art.-Nr. 04583). Es entwickelt sich folgendes Chromatogramm:

1. Zone (hellrot): μ -Vinyliden-Komplex **3b** aus Petrolether (40/80); 2. Zone (rot): vermutlich $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$. Der eluierte Vinyliden-Komplex **3b** wird aus wenig n-Hexan bei -80°C umkristallisiert; Ausb. 37 mg (9%). Das rote, mikrokristalline Produkt ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien hervorragend löslich. Fp. $205\text{--}207^\circ\text{C}$. **3b** ist fest sowie gelöst längere Zeit an Luft haltbar.

Elementaranalyse: Gef.: C, 55.86; H, 6.44. $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Rh}_2$ (626.4) ber.: C, 55.60; H, 6.44%. Molmasse 626 (EI-Massenspektrum). IR (cm^{-1}): 1953sst [THF]; 1977ss, Sch. 1961sst [n-Hexan]; 1965ss, Sch. 1952st, 1910s, Sch. 1640s, br ($\nu(\text{C}=\text{C})$) [KBr]. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2 , 26°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.98 [s, 30H]; $\delta(\text{CH}_2, \alpha)$ 2.43–2.38 [m, 4H]; $\delta(\text{CH}_2, \beta)$ 1.50 [m, 6H].

Eigenschaften der in der 2. Zone enthaltenen Substanz nach Umkristallisation aus n-Hexan bei -80°C : dunkelrote Kristalle (Ausb. ca. 8 mg), Zersetzung ab ca. 140°C unter Schwarzfärbung. IR (cm^{-1}): 1943sst [THF]; 1948sst, 1912ss, Sch [n-Hexan]; 1937sst, 1905 Sch [KBr]. Molmasse 546 (FD-Massenspektrum). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 26°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.95 [s, 30H] $\delta(\text{CH}_2)$ 5.97 [Pseudotriplett, 2H].

3. $(\mu\text{-Dimethylvinyliden})\text{bis}[\text{carbonyl}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt}](\text{Co-Co})$ (**5a**)

Bei Raumtemperatur werden 230 mg (0.52 mmol) **4** unter Rühren in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst. Man setzt sodann 760 mg (5.23 mmol) festes **2a** zusammen mit 430 mg (5.40 mmol) Lithium-*t*-butanolat zu. Nach ca. 2 h ist die Reaktion beendet (Farbänderung von grün nach rotbraun). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels (Vakuum) wird der Rückstand in n-Hexan aufgenommen und über Filterflocken abfiltriert (vgl. Arbeitsvorschrift 1). Der Komplex **5a** ist im Filtrat enthalten. Seine Reinisolierung erfolgt durch Säulenchromatographie (Säule: l 35 cm, $\varnothing$ 1 cm; Säulentemp. -20°C ; stationäre Phase: neutrales Aluminiumoxid, Akt. II-III, Woelm N, Art.-Nr. 04583): 1. Zone (gelb): $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$, aus Petrolether (40/80); 2. Zone (grün): μ -Vinyliden-Komplex **5a**, aus Petrolether; 3. Zone (dunkelrot): unbekannte Substanz, aus Petrolether/Diethylether (4 + 1 Vol.-Teile). Kleine, rautenförmige schwarzgrüne Kristalle erhält man durch Kristallisation der 2. Zone aus wenig n-Hexan bei -80°C . Ausb. 39 mg (15%). **5a** zersetzt sich ab ca. 145°C (kein scharfer Schmelzpunkt bis 220°C). Ansonsten weist diese Verbindung dem entsprechenden Rhodium-Komplex **3a** ähnliche Eigenschaften auf.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{O}_2$ (498.4) ber.: C, 62.65; H, 7.28%. Gef.: C, 62.41; H, 7.29. Molmasse 498 (EI-Massenspektrum). IR (cm^{-1}): 1940sst [THF]; 1962ss, Sch. 1947sst [n-Hexan]; 1939sst, 1899s, Sch. 1625s, br ($\nu(\text{C}=\text{C})$) [KBr]. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz; CD_2Cl_2 , 26°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.79 [s, 30H], $\delta(\text{CH}_3)$ 2.18 [s, 6H].

Aus der 3. Zone erhält man durch Umkristallisation aus n-Hexan/Tetrahydrofuran (5 + 1 Vol.-Teile) bei -80°C ein dunkelrotes, mikrokristallines Produkt, das bisher nicht charakterisiert werden konnte.

Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung durch die Herbert Quandt-Stiftung der VARTA Batterie AG, die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie, die Degussa AG, die Hoechst Aktiengesellschaft sowie die Chemischen Werken Hüls AG.

Literatur

- 1 A. Schäfer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 229.
- 2 Zusammenfassende Darstellung über Synthesen, Strukturen und Chemie von Vinyliden-Komplexen: M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Advan. Organomet. Chem.*, 22 (1984) 59. Vgl. auch: N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, G.G. Aleksandrov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 265, und die dort zitierte russische Literatur.
- 3 Originalarbeit: W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 245.
- 4 Zusammenfassungen: (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 and Appl. Chem.*, 54 (1982) 65.
- 5 Neuere Arbeiten: (a) W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, Ch. Hecht und R. Serrano, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1543; (b) 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*, 38 (1983) 1372; (c) W.A. Herrmann, M. Flöel, C. Weber, J.L. Hubbard und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 369.
- 6 M.S. Newman und A.O.M. Okorodudu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4189; *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1220.
- 7 Y.N. Al-Obaidi, M. Green, N.D. White und G.E. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 319.
- 8 W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 487 (1982) 85.
- 9 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, unveröffentlichte Ergebnisse; Ch. Bauer, Dissertation, Universität Regensburg 1983.
- 10 D.L. Davies, A.F. Dyke, A. Endesfelder, S.A.R. Knox, P.J. Naish, A.G. Orpen, D. Plaas und G.E. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) C43.
- 11 E.N. Jacobsen und R.G. Bergman, *Organometallics*, 3 (1984) 329; E.N. Jacobsen und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2023.
- 12 W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 487 (1982) 85.
- 13 H. Machleidt, V. Hartmann und H. Büniger, *Liebigs Ann. Chem.*, 667 (1963) 35.
- 14 M.S. Newman und T.B. Patrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6461; vgl. M. Regitz, *Diazoalkane - Eigenschaften und Synthesen*, 1. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977; M.S. Newman und W.M. Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1842.
- 15 (a) O. Wallach und E. Isaac, *Liebigs Ann. Chem.*, 347 (1906) 329; (b) E. Schwenk und D. Papa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1432.
- 16 M.S. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 378.