

Das überraschende Ergebnis ist, daß Druckerhöhung die Ringinversion stark beschleunigt. Qualitativ kann man daraus folgern, daß die Boot- oder Twistformen, die das Molekül im Prozeß der Ringinversion durchlaufen muß, geringfügig kleinere Molvolumina besitzen als die energetisch günstigeren Sesselformen. Zur besseren Beschreibung dieses Effektes sind weitere Untersuchungen an substituierten Cyclohexanen und in anderen Lösungsmitteln notwendig.

### Experimentelles

Meßfrequenz: 100.1 MHz, FT-Technik, 16 k Kernspeicher, spektrale Weite: 1000 Hz. – *Beispiel 1*: Lösung (Vol. %) Dimethylacetamid (60), Tetramethylsilan (20) und  $[D_6]$ -Aceton (20). – *Beispiel 2*: Lösung (Vol. %) Cyclohexan (40), Tetramethylsilan (30),  $[D_2]$ -Dichlormethan (15) und  $[D_{14}]$ -Methylcyclohexan (15).

Eingegangen am 24. Januar 1977 [Z 683]

CAS-Registry-Nummern:

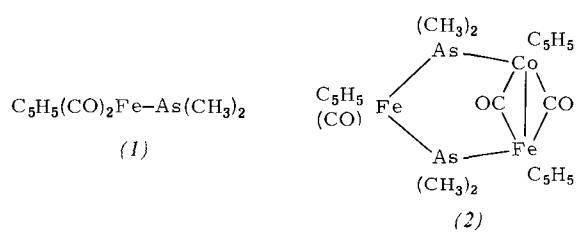
Dimethylacetamid: 127-19-5 / Cyclohexan: 110-82-7 /  $[D_{14}]$ -Methylcyclohexan: 10120-28-2.

- [1] H. Günther: NMR-Spektroskopie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 239ff.
- [2] A. Jaeschke, H. Münsch, H. G. Schmid, H. Friebolin, A. Mannschreck, J. Mol. Spectrosc. 31, 14 (1969).
- [3] U. Gaarz, H.-D. Lüdemann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 607 (1976).

## Ein Organometall-Fünfring mit Hetero-Metall-Metall-Bindung<sup>[\*\*][1]</sup>

Von Erika Röttinger, Rainer Müller und Heinrich Vahrenkamp<sup>[\*]</sup>

Organometall-Arsane wie (1)<sup>[2]</sup> sind als Lewis-Basen imstande, CO-Liganden in Metallkomplexen zu substituieren und dadurch As-verbrückte Zweikernkomplexe zu bilden. Zur Gewinnung von Hetero-Zweikernkomplexen sind dabei milde Reaktionsbedingungen erforderlich, während bei höheren Temperaturen die Umsetzung der Organometall-Arsane mit sich selbst in den Vordergrund tritt<sup>[1]</sup>. Uns gelang nun erstmals die Kombination dieser beiden Reaktionsmöglichkeiten unter Bildung des dreikernigen Metall-Arsen-Fünfrings (2).

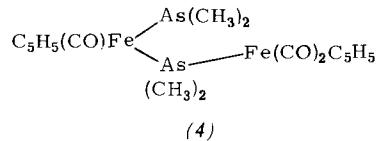
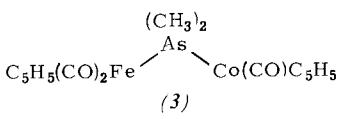


Dunkelgrünes (2) entsteht aus (1) mit überschüssigem  $C_5H_5Co(CO)_2$  bei erhöhter Temperatur. Auch unter milderden Bedingungen bildet sich nicht der erwartete einfach As-verbrückte Zweikernkomplex (3). Deshalb muß angenommen werden, daß durch Umsetzung von (1) mit sich selbst zunächst das nicht isolierbare zweikernige Organometall-Arsan (4) entsteht, das dann mit dem Cobaltkomplex  $C_5H_5Co(CO)_2$  reagiert. Dem entspricht, daß als Hauptprodukt der Reaktion

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. E. Röttinger, Dipl.-Chem. R. Müller  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.

der Zweikernkomplex  $[C_5H_5(CO)Fe-As(CH_3)_2]_2$  erhalten wird, der sich über (4) bilden kann.



Der Heterocyclus (2) gibt sich im IR-Spektrum (Cyclohexan,  $\text{cm}^{-1}$ ) durch drei CO-Valenzschwingungsbanden (1942 st, 1928 sst, 1758 sst) und im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Benzol, int. TMS, ppm) durch drei  $C_5H_5$ -Signale (3.95, 4.35, 4.69) und vier  $CH_3$ -Signale (1.26, 1.34, 1.43, 1.50) zu erkennen. Seine Struktur wurde röntgenographisch bestimmt<sup>[3]</sup>. Abbildung 1 zeigt die annähernde Planarität des neuartigen Fünfringsystems und die CO-überbrückte Hetero-Metall-Metall-Bindung. Da das IR-Spektrum von (2) in Lösung nur eine, die Festkörperstruktur aber zwei Brücken-CO-Gruppen ausweist, gehört (2) zu den fluktuierenden Molekülen<sup>[4]</sup>.

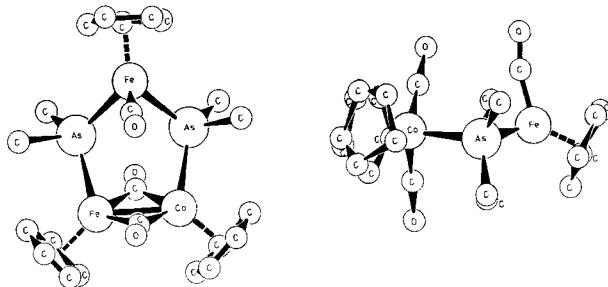


Abb. 1. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von (2). Gemittelte Bindungslängen (im Uhrzeigersinn)  $Co-Fe = 2.460$ ,  $Fe-As = 2.363$ ,  $As-Fe = 2.328$ ,  $Fe-As = 2.340$ ,  $As-Co = 2.348$  Å.

Bei den zwei bisher bekannten fünfgliedrigen Heterocyclen mit Carbonylmethyl-Einheiten<sup>[5]</sup> erlaubte der Syntheseweg nicht die Entstehung von heterobimetallischen Spezies. Komplexe wie (2) scheinen aber auf eine systematische Weise zugänglich zu sein. Der Vergleich der Stereochemie von (2) mit der einer offenkettigen  $M_3As_2$ -Verbindung ohne Metall-Metall-Bindung<sup>[6]</sup> zeigt nämlich, daß eine treibende Kraft bei der Bildung von (2) die Verminderung sterischer Spannungen ist. Hetero-Dreikernkomplexe mit zwei Dimethylarsen-Brücken<sup>[7]</sup> sollten sich also zu Metall-Metall-verknüpften Heterocyclen wie (2) umlagern können, was durch vorläufige Befunde bestätigt wird<sup>[8]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Synthese von (2): 2.74 g (9.7 mmol) (1) und 2.70 g (15.0 mmol)  $C_5H_5Co(CO)_2$  werden in 50 ml Cyclohexan 4 d bei 85°C gerührt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Die erste, rote (Haupt-)Fraktion enthält  $[C_5H_5(CO)Fe-As(CH_3)_2]_2$ . Aus der zweiten, grünen Fraktion werden nach Umkristallisation aus Benzol/Cyclohexan (4:1) 0.36 g (11%) (2) vom  $F_p = 257$  bis 259°C (Zers.) erhalten.

Eingegangen am 23. Februar 1977 [Z 681]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52456-38-9 / (2): 62182-99-4 /  $C_5H_5Co(CO)_2$ : 12078-25-0.

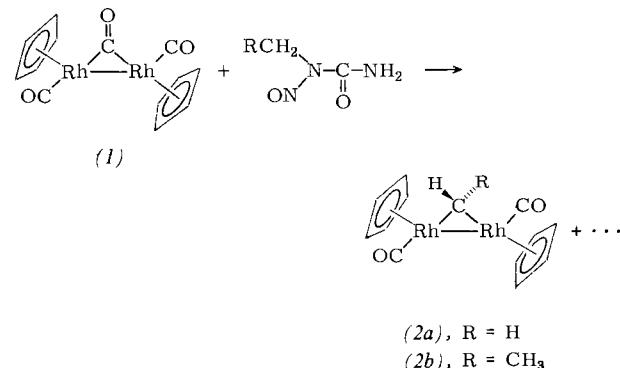
- [1] 33. Mitteilung über Metallorganische Lewis-Basen. – 32. Mitteilung: R. Müller, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., im Druck.
- [2] W. Malisch, M. Kuhn, Angew. Chem. 86, 51 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 84 (1974).
- [3] Triklin, P1, Z = 2, a = 10.786(6), b = 13.021(12), c = 9.898(7) Å,  $\alpha$  = 90.24(6),  $\beta$  = 117.20(3),  $\gamma$  = 105.87(5) $^\circ$ . Nonius-CAD4-Diffraktometer, 3045 absorptionskorrigierte Reflexe, R = 0.076.
- [4] F. A. Cotton, J. Organomet. Chem. 100, 29 (1975).
- [5] M. Elder, W. L. Hutcheon, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 175; K. M. Abraham, G. Urry, Inorg. Chem. 12, 2850 (1973).
- [6] E. Röttinger, H. Vahrenkamp, J. Chem. Res. 1977, (S) 76, (M) 0818.
- [7] M. Börner, H. Vahrenkamp, J. Chem. Res. 1977, (S) 74, (M) 0801.
- [8] H. J. Langenbach, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

## Neuartige Synthese von $\mu$ -Methylen-Komplexen<sup>\*\*</sup>

Von Wolfgang A. Herrmann, Carl Krüger, Richard Goddard und Ivan Bernal<sup>[\*]</sup>

Wie kürzlich berichtet<sup>[1]</sup>, eignen sich N-Alkyl-N-nitrosoharnstoffderivate in der Organometallchemie als besonders milde Nitrosylierungsagentien. Wir fanden nun, daß diese Verbindungsklasse darüber hinaus auch einen einfachen und ergiebigen Zugang zu  $\mu$ -Methylen-Übergangsmetallkomplexen eröffnet.

Der Rhodium-Komplex (1) reagiert mit N-Methyl-N-nitrosoharnstoff in siedendem Benzol zu einer im festen Zustand wie auch in Lösung luftbeständigen, roten Koordinationsverbindung (2a), die aufgrund der Totalanalyse, der osmometrischen Molekülmassebestimmung sowie der  $^1\text{H}$ -NMR-, IR- und Massenspektren als  $\mu$ -Methylen-bis(carbonyl- $\eta$ -cyclopentadienylrhodium)(Rh–Rh) charakterisiert ist (Tabelle 1). Das homologe  $\mu$ -Ethyliden-Derivat (2b) kann in entsprechender Weise mit N-Ethyl-N-nitrosoharnstoff erhalten werden. Die Herkunft der Carben-Brückenliganden aus den Alkygruppen des organischen Reagens wird durch Deuterium-Markierungsversuche bestätigt. Die überraschende Bildung von (2a) und (2b) setzt eine Ringöffnung des metallacyclischen Systems von (1) voraus, mechanistische Details hierzu sind noch nicht bekannt.



Das neue Verfahren umgeht die Verwendung der Di-alkane als Methylen-Überträger<sup>[2]</sup>. Sein Vorzug beruht fer-

[\*] Dr. W. A. Herrmann  
Chemisches Institut der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Dr. C. Krüger, Dr. R. Goddard  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Prof. Dr. I. Bernal  
Chemistry Department, University of Houston  
Houston, Texas 77004 (USA)

[\*\*] Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und der Degussa Hanau unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].

ner auf der leichten Zugänglichkeit einer Vielfalt alkylsubstituierter Nitrosoharnstoffe.

Tabelle 1. Eigenschaften und spektroskopische Daten von (2a) und (2b).

$\mu\text{-CH}_2[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2]$  (2a): Hellrote Nadeln,  $F_p$  = 94 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR ([D<sub>6</sub>]-Aceton;  $\tau$  [ppm], TMS int.): <sup>3</sup>4.50 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), <sup>2</sup>8.88 (CH<sub>2</sub>); Int. 5:1. – IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1984 sst (vCO) [n-Pentan]; 1950 sst (vCO), 2963 ss und 2903 s (vCH<sub>2</sub>) [KBr]. – MS (70 eV;  $T_E$  50,  $T_Q$  80 °C): M<sup>+</sup> (m/e 406, rel. Int. 34 %, isotopenkorrigiert), [M – CO]<sup>+</sup> (378, 44), (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>C<sup>+</sup> (348, 59), (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Rh<sup>+</sup> (233, 100); Ionen <8 % unberücksichtigt; m\* 351.9 (406 → 378).

$\mu\text{-CH}_3\text{CH}[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2]$  (2b): Rotbraune Nadeln, Zers. 111–112 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR ([D<sub>6</sub>]-Aceton;  $\tau$  [ppm], TMS int.): <sup>3</sup>4.57 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), <sup>2</sup>7.47 (CH<sub>3</sub>), <sup>1</sup>m 1.32 (CH); Int. 10:3:1. – IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1970 sst (vCO) [n-Pentan]; 1948 sst (vCO), 2965 ss, 2900 s, 2837 ss (vCH, vCH<sub>3</sub>) [KBr]. – MS (70 eV;  $T_E$  100,  $T_Q$  60 °C): M<sup>+</sup> (420, 11), (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub><sup>+</sup> (336, 7), (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Rh<sup>+</sup> (233, 100), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>Rh<sup>+</sup> (218, 7), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh<sup>+</sup> (168, 6); Ionen <3 % unberücksichtigt.

An (2a) bestimmten wir erstmals die Kristallstruktur<sup>[3]</sup> einer Organometallverbindung mit brückenbildendem CH<sub>2</sub>-Liganden (Abb. 1): Das Carben-C-Atom befindet sich ebenso wie die beiden Rh-Atome in verzerrt tetraedrischer Umgebung. Die trans-Anordnung der zentrisch gebundenen, zueinander nahezu parallelen Cyclopentadienylringe bedingt gleiche Konfigurationen an den chiralen Metallzentren.

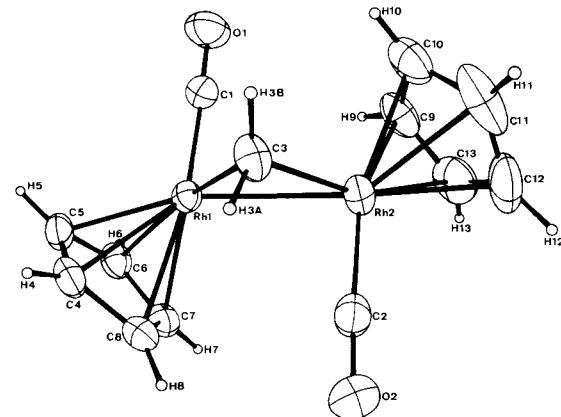


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von  $\mu\text{-CH}_2[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2]$ .

Bindungsängen [pm]	Winkel [°]
Rh1–Rh2 266.5(1)	Rh1–C3–Rh2 81.7(1)
Rh1–C1 183.1(4)	Rh1–C1–O1 178.2(4)
Rh2–C2 183.3(4)	Rh2–C2–O2 176.0(4)
Rh1–C3 202.9(4)	
Rh1–C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 225.9(30)	Torsionswinkel [°]
Rh2–C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 225.6(22)	C1, Rh1, Rh2, C2 –176.90

### Arbeitsvorschrift<sup>[4]</sup>

$\mu\text{-CO}[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2]$ <sup>[5]</sup> (1) (420 mg, 1.0 mmol) und N-Methyl-N-nitrosoharnstoff (1.03 g, 10 mmol) werden in 50 ml Benzol 25 h unter Rückfluß erhitzt. Bei der Säulenchromatographie des Rohprodukts an Kieselgel 60 (Merck 7734, Akt. II–III; 20 × 3 cm; +15 °C) wird mit n-Pentan/Benzol (2:1) als orangegelbe Zone (2a) eluiert, das aus n-Pentan bei –78 °C umkristallisiert wird. Ausbeute 349 mg (86 %). Mit Benzol wird wenig (1) als tiefrote Zone entwickelt. – Der Analogensatz mit N-Ethyl-N-nitrosoharnstoff ergibt 240 mg (57%) (2b).

Eingegangen am 2. März 1977 [Z 691]

### CAS-Registry-Nummern:

(1): 12318-88-6 / (2a): 62154-28-3 / (2b): 62126-30-1 / CH<sub>3</sub>N(NO)CONH<sub>2</sub>: 684-93-5 / CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N(NO)CONH<sub>2</sub>: 759-73-9.

[1] W. A. Herrmann, I. Bernal, Angew. Chem. 89, 186 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 172 (1977).