

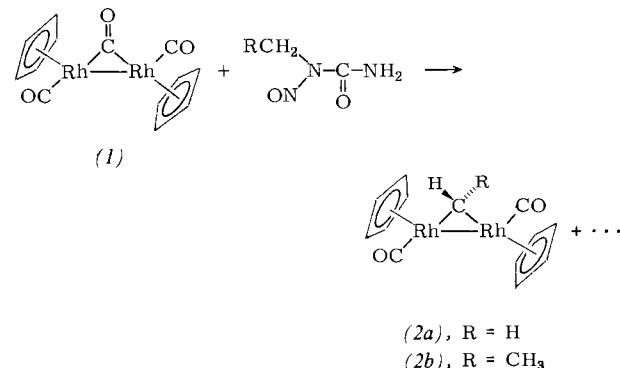
- [1] 33. Mitteilung über Metallorganische Lewis-Basen. – 32. Mitteilung: R. Müller, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., im Druck.
- [2] W. Malisch, M. Kuhn, Angew. Chem. 86, 51 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 84 (1974).
- [3] Triklin, P1, Z = 2, a = 10.786(6), b = 13.021(12), c = 9.898(7) Å, α = 90.24(6), β = 117.20(3), γ = 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 μ -Methylen-Komplexen^{**}

Von Wolfgang A. Herrmann, Carl Krüger, Richard Goddard und Ivan Bernal^[*]

Wie kürzlich berichtet^[1], 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 μ -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 ^1H -NMR-, IR- und Massenspektren als μ -Methylen-bis(carbonyl- η -cyclopentadienylrhodium)(Rh–Rh) charakterisiert ist (Tabelle 1). Das homologe μ -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^[2]. 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, $F_p = 94^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR ([D₆]-Aceton; τ [ppm], TMS int.): ³4.50 (C₅H₅), ²8.88 (CH₂); Int. 5:1. – IR [cm^{-1}]: 1984 sst (vCO) [n-Pentan]; 1950 sst (vCO), 2963 ss und 2903 s (vCH₂) [KBr]. – MS (70 eV; T_E 50, T_Q 80°C): M⁺ (m/e 406, rel. Int. 34 %, isotopenkorrigiert), [M – CO]⁺ (378, 44), (C₅H₅)₂Rh₂C⁺ (348, 59), (C₅H₅)₂Rh⁺ (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. – ^1H -NMR ([D₆]-Aceton; τ [ppm], TMS int.): ³4.57 (C₅H₅), ²7.47 (CH₃), ¹3.12 (CH); Int. 10:3:1. – IR [cm^{-1}]: 1970 sst (vCO) [n-Pentan]; 1948 sst (vCO), 2965 ss, 2900 s, 2837 ss (vCH, vCH₃) [KBr]. – MS (70 eV; T_E 100, T_Q 60°C): M⁺ (420, 11), (C₅H₅)₂Rh₂⁺ (336, 7), (C₅H₅)₂Rh⁺ (233, 100), C₉H₇Rh⁺ (218, 7), C₅H₅Rh⁺ (168, 6); Ionen <3 % unberücksichtigt.

An (2a) bestimmten wir erstmals die Kristallstruktur^[3] einer Organometallverbindung mit brückenbildendem CH₂-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.

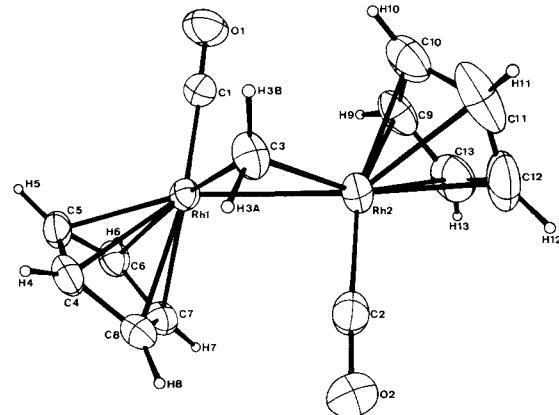


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von $\mu\text{-CH}_2[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2]$.

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 ₅ H ₅ 225.9(30)	Torsionswinkel [°]
Rh2–C ₅ H ₅ 225.6(22)	C1, Rh1, Rh2, C2 -176.90

Arbeitsvorschrift^[4]

$\mu\text{-CO}[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2]$ ^[5] (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 / CH₃N(NO)CONH₂: 684-93-5 / CH₃CH₂N(NO)CONH₂: 759-73-9.

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

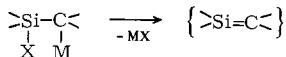
- [2] W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, J. Organomet. Chem. 97, 245 (1975).
[3] Kristalldaten: triklin, Raumgruppe $\overline{P\bar{1}}$, $a=803.42(5)$, $b=909.98(6)$, $c=938.81(2)$ pm, $\alpha=74.402(3)$, $\beta=81.923(3)$, $\gamma=82.685(6)$; 2718 beobachtete Reflexe ($2\theta_{\text{max}}=55^\circ$), MoK α -Strahlung (0.71069 Å). Computergesteuertes Diffraktometer Enraf-Nonius CAD-4. R = 0.0379 ($R_w=0.0546$).
[4] Alle Arbeiten unter N₂-Schutz und Verwendung wasserfreier Lösungsmittel.
[5] Wir synthetisierten diese zuerst von E. O. Fischer und K. Bittler [Z. Naturforsch. 16B, 835 (1961)] dargestellte Verbindung [6] durch 80 h Rückflusserhitzen von 1.0 g η -C₅H₅Rh(CO)₂ in 40 ml Benzol (Ausb. 630 mg, 67%). – Anstelle von (1) kann auch unmittelbar dessen Vorstufe η -C₅H₅Rh(CO)₂ zur Synthese von (2a) und (2b) verwendet werden (Ausb. < 50%).
[6] Struktur: O. S. Mills, J. P. Nice, J. Organomet. Chem. 10, 337 (1967); vgl. F. A. Cotton, D. L. Hunter, Inorg. Chem. 13, 2044 (1974).

Darstellung und einige Reaktionen von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen^[1]

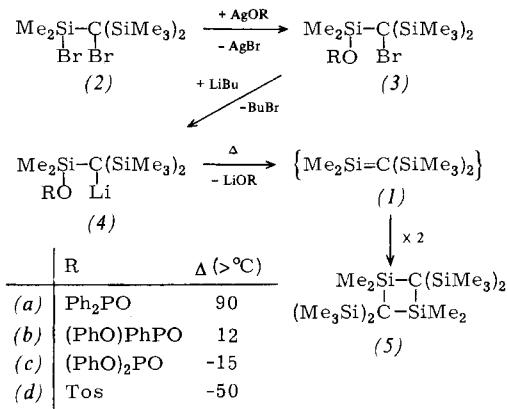
Von Nils Wiberg und Gerhard Preiner^[*]

Die Darstellung ungesättigter Verbindungen des Typs $>\text{Si}=\text{E}$ (z.B. E=C<, N—, O) mit Silicium der Koordinationszahl 3 zählte lange zu den ungelösten „klassischen Problemen“ der Siliciumchemie^[2]. Erst 1966 konnten kurzelebige, rasch dimerisierende Silaethene mit dem charakteristischen Atomgerüst $>\text{Si}=\text{C}<$ als Folgeprodukte der Gasphasenpyrolyse von substituierten Silacyclobutanen bei etwa 600°C eindeutig nachgewiesen werden^[3]. Danach wurden weitere Möglichkeiten der thermischen und auch photochemischen Erzeugung von Silaethenen aufgefunden^[4a, b]. Die pyrolytisch erzeugten Silaethene (insbesondere Me₂Si=CH₂) ließen sich durch Alkohole, Ketone und Diene absfangen^[4a, c]. Wegen der hohen Temperaturen war und ist hierbei die Auswahl an Abfangreagentien allerdings stark eingeschränkt und die Isolierung vieler präparativ interessanter, aber thermolabiler Abfangprodukte unmöglich.

Wir haben jetzt in Eliminierungsreaktionen nach dem Schema



(X=elektronegativer Substituent, M=Alkalimetall) ein Verfahren gefunden, das die Darstellung von Silaethenen unter sehr milden Bedingungen in organischen Lösungsmitteln ermöglicht und somit ihre Verwendung für synthetisch nutzbare Umsetzungen beträchtlich erweitert. Als Beispiel seien hier die Erzeugung und einige Reaktionen von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen (1) beschrieben.

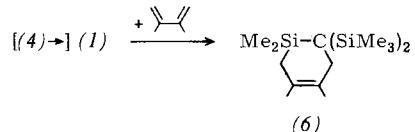


[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. G. Preiner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

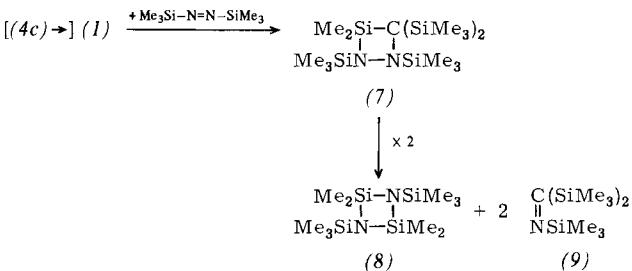
Die ungesättigte, in Abwesenheit von Abfangreagentien zu (5) dimerisierende Siliciumverbindung (1) ist, ausgehend von Dimethyl-bis(trimethylsilyl)brommethyl-bromsilan (2), über (3) und (4) zugänglich.

Die Thermolyse der in organischen Solventien gelösten Zwischenprodukte (4) verläuft um so rascher, je elektronegativer R ist (mit R=Me, Ph zerfällt (4) – zumindest bis 220°C – nicht in der angegebenen Weise).

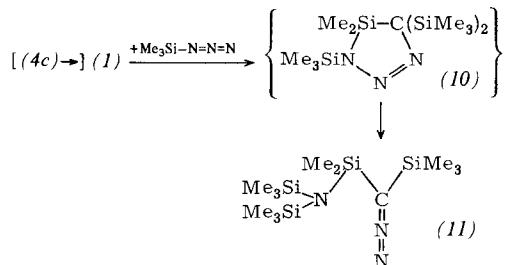
Das Silaethen (1) entsteht beim Erwärmen von (4a–c) im Hochvakuum neben (5) als gasförmiges Reaktionsprodukt und lässt sich massenspektrometrisch direkt nachweisen. Außerdem weist das durch Reaktion von gelöstem (4) mit 2,3-Dimethylbutadien erhältliche, nur als Diels-Alder-Addukt von (1) deutbare Produkt (6) indirekt auf das intermediäre Auftreten von (1) beim Zerfall von (4):



(1) geht außer [2+4]-offenbar auch andere Cycloadditionen rascher als eine Dimerisierung zu (5) ein. So reagiert aus (4c) erzeugtes (1) mit blauem Bis(trimethylsilyl)diazin in einer [2+2]-Cycloaddition unter Bildung der farblosen Vierringverbindung (7), die ihrerseits oberhalb 70°C in das farblose Cyclosilazan (8) und das tintenblaue Ketimin (9) übergeht:



(Wegen der Thermolabilität des Diazens^[5] sowie von (7) verwendet man mit Vorteil die bei niedrigen Temperaturen reaktive Vorstufe (4c).)^[9] Als weiteres Beispiel sei die Umsetzung von (1) mit Trimethylsilylazid erwähnt, die – möglicherweise über ein [2+3]-Cycloadditionsprodukt (10) mit einer Triazengruppierung^[6] – nach



mit ca. 50 % Ausbeute zum Diazomethanderivat (11) führt^[7].

Arbeitsvorschrift

Zu 32.46 g (102.1 mmol) (Me₃Si)₂CBr₂^[8] in 200 ml THF/100 ml Et₂O tropft man bei –110°C zunächst 103.9 mmol LiBu in 60 ml Hexan, dann 29 ml (203 mmol) PhMe₂SiCl, lässt langsam auftauen und filtriert von LiCl ab. Fraktionierende Destillation liefert bei 125°C/Hochvak. 36.15 g (96.9 mmol) farbloses, alsbald kristallisierendes (Me₃Si)₂CBr—SiMe₂Ph, das mit 7 ml Br₂ (130°C, 24 h) neben