

Organometall-Synthesen mit Diazoalkanen

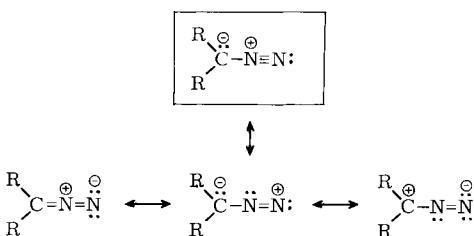
Von Wolfgang A. Herrmann^[*]

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die aliphatischen Diazoverbindungen haben sich in den letzten Jahren als immer vielseitiger anwendbare Reagentien in der präparativen Chemie der Organometall-Komplexe erwiesen. Als leicht zugängliche Verbindungen eignen sie sich nicht nur zum bequemen Aufbau von Metallkomplexen bekannter Art, sondern eröffnen auch erste Synthesewege zu neuartigen Komplexsystemen. Die noch junge Komplexchemie der Diazoalkane zeichnet sich durch eine Vielfalt häufig unerwarteter und neuartiger Reaktionen aus und verleiht der Chemie der Carbonylmetall-Verbindungen interessante und zukunftsweisende Aspekte.

1. Einführung

Die Entdeckung der Diazoalkane durch Curtius und von Pechmann ist zu den Pionierleistungen der organischen Chemie zu zählen. Die Forschung in den letzten hundert Jahren führte nicht nur zur Entwicklung neuer und leistungsfähiger Synthesemethoden, sondern ebnete über die Carben-Chemie auch den Weg in das Arbeitsgebiet der Reaktionsmechanismen.



Dabei verhalfen die bereits klassischen Untersuchungen von Meerwein, Hine, Skell und Doering den aliphatischen Diazoverbindungen zu einer Schlüsselstellung. Den Fortschrittsberichten von Huisgen^[1], Weygand und Bestmann^[2] sowie Eistert und Regitz^[3,4] verdanken wir ein eindrucksvolles Bild von der präparativen Vielfalt der Diazoalkan-Chemie, während sich Kirmse im Zusammenhang mit der Darstellung von Carbenen aus Diazo-Vorstufen hauptsächlich mit mechanistischen Aspekten befaßt^[5]. Vor kurzem ist eine umfassende Monographie über Eigenschaften und Synthesen von etlichen hundert Diazoalkanen erschienen^[6].

In der Chemie der Organometall-Komplexe sind einfache aliphatische Diazoverbindungen gelegentlich und mit wechselndem Erfolg insbesondere für die Überführung von Metallhydriden in die entsprechenden Alkylmetall-Verbindungen verwendet worden. Aus diesen wenigen Einzelbeispielen wurde geschlossen, daß Diazoverbindungen wegen ihrer katalytischen Anfälligkeit für Organometall-Synthesen untauglich sind. So gab man auch viel zu früh Versuche zur Stabilisierung von Carbenen durch Metalle auf, und gerade hierzu bietet sich die katalytische, photochemische oder thermische Zersetzung der Diazoalkane als sicherster Weg an. Gleichermassen sollte auch die Gewinnung von Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexen mit Diazo-Reagentien möglich sein.

Aus Zusammenfassungen von Fischer^[7], Lappert^[8] und Cotton^[9] geht die große Bedeutung der Übergangsmetall-Carben-Komplexe für die metallorganische Chemie hervor. Wie die Fortschrittsberichte von Sellmann^[10] und Chatt^[11] zeigen, gehören im Hinblick auf Probleme der Stickstoff-Fixierung auch die Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexe zu den aktuellsten Forschungsgebieten. Zunächst war die Synthese von Vertretern dieser beiden Verbindungsklassen das Ziel unserer Untersuchungen. Bald aber gaben die Diazoalkane ihre Neigung zur Bildung weiterer, sowohl stickstoffhaltiger als auch stickstoffreicher Komplexverbindungen zu erkennen. Inzwischen wurde das Synthesepotential der aliphatischen Diazoverbindungen zum Aufbau einer Vielfalt von Ligandsystemen an Übergangsmetall-Substraten genutzt.

2. Übergangsmetall-Carben-Komplexe aus Diazoalkanen

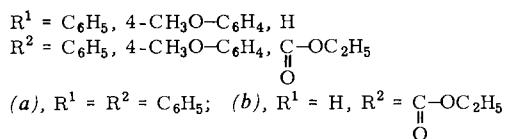
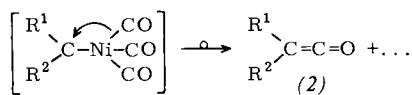
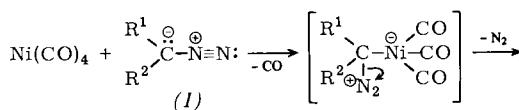
2.1. Historischer Hintergrund

Die katalytische Aktivität vieler Übergangsmetall-Substrate bei der Zersetzung nahezu aller aliphatischen Diazoverbindungen ist seit den Gründerjahren der Diazoalkan-Chemie wohlbekannt. So gehört etwa der Zusatz von Kupferpulver oder Silber-Verbindungen, z. B. Ag_2O oder $[\text{Ag}(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2]^+ \cdot \text{OCOC}_6\text{H}_5^-$, auch heute noch zur bewährten Ausführungsform der Wolff-Umlagerung^[1,3,12]. Schon sehr frühzeitig schrieb man Carben-Komplexen eine entscheidende Vermittlerrolle bei metallinduzierten Diazoalkan-Reaktionen zu^[13]. Obwohl erst viel später nachgewiesen wurde, daß stabile Übergangsmetall-Carben-Komplexe ausgehend von aliphatischen Diazoverbindungen synthetisiert und isoliert werden können^[14], wurden zwischenzeitlich immer wieder Ergebnisse bekannt, denen die letztlich fruchtbare Hypothese von instabilen Diazoalkan-Metall- oder Carben-Metall-Zwischenstufen ihren Fortbestand verdankt.

Anknüpfend an das ursprünglich von Staudinger^[15] aufgeworfene Problem der Carbonylierung von Carbenen durch Carbonylmetall-Verbindungen konnten Rüchardt und Schrauzer erstmals die generelle Fähigkeit von Carbenen zur Komplexbildung beweisen^[16]. Diese Autoren untersuchten die Wirkung von Tetracarbonylnickel auf Diphenyldiazomethan (*1a*) und einige seiner Homologen sowie auf Diazoessigsäure-ethylster (*1b*). Dabei fanden sie, daß überschüssiges $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Ethanol z. B. (*1a*) zu 73% in Diphenylketen (*2a*) umwan-

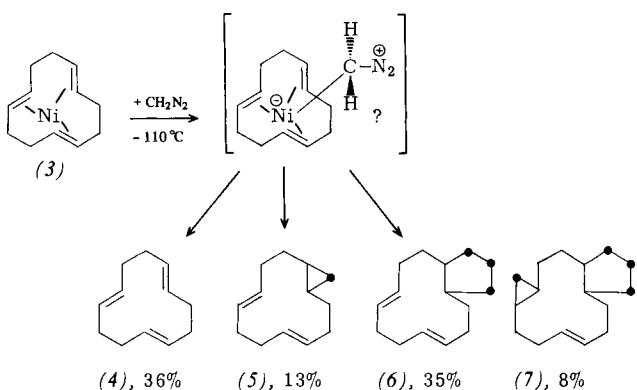
[*] Priv.-Doz. Dr. W. A. Herrmann
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

delt. Möglicherweise wird $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im ersten Schritt unter Carbonyl-Substitution von den Diazoalkanen (1) nucleophil über deren basisches C-Atom angegriffen. Über die nachgeschaltete exotherme Abspaltung des Stickstoffs, der nunmehr den Charakter einer aliphatischen Diazoniumgruppe besitzt, entsteht ein offenbar sehr instabiler Carben-Komplex, der in ein Keten (2) und ein Metallcarbonyl-Fragment zerfällt. Ähnliche Reaktionsschritte nimmt man auch bei der Olefin- und Acetylen-Carbonylierung an.



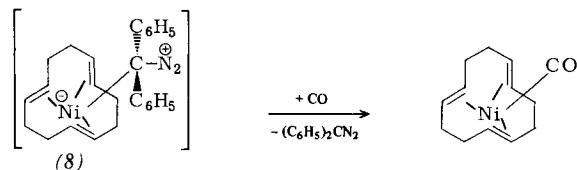
Stabile Nickel-Carben-Komplexe konnten auf diese Weise nicht synthetisiert werden, doch wurde von Rüchardt und Schrauzer bereits darauf hingewiesen, daß $\pi(\text{Metall})-\pi(\text{Carben})$ -Wechselwirkungen bei der Stabilisierung von Carbenen möglicherweise eine wichtige Funktion erfüllen^[16]. Ebenso fand die vorausgesagte Bindungsstabilisierung bei Komplexen mit konjuguierten Carbenen durch mesomere Delokalisierung der positiven Ladung am Carben-Kohlenstoff durch die späteren Arbeiten der Organometallchemiker eine Bestätigung. Trotz weiterer Evidenz^[17] blieb die Carben-Carbonylierung jedoch unbewiesen, bis vor kurzem die Hochdruckcarbonylierung von Diphenylcarben-Mangan-Komplexen zu Diphenylketen-Derivaten gelang (siehe Abschnitt 2.3)^[18]. Die Carben-Carbonylierung mit nachgeschaltetem hydrogenolytischem Abbau der Keten-Komplexe ist ein Modellsystem für die Bildung von Oxoprodukten bei der Fischer-Tropsch-Synthese^[18].

Nach Arbeiten von Wilke und seiner Schule reagiert *all*-trans-1,5,9-Cyclododecatriennickel, (*t,t,t*-CDT)Ni (3), mit überschüssigem Diazomethan bereits bei -110°C unter stürmischer Gasentwicklung und Abscheidung von Nickel^[19]. Neben dem freien Liganden Cyclododecatrien (4) konnten neue bi- und tricyclische Systeme isoliert und quantitativ bestimmt werden: Bicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien (5), Bicyclo[10.3.0]-



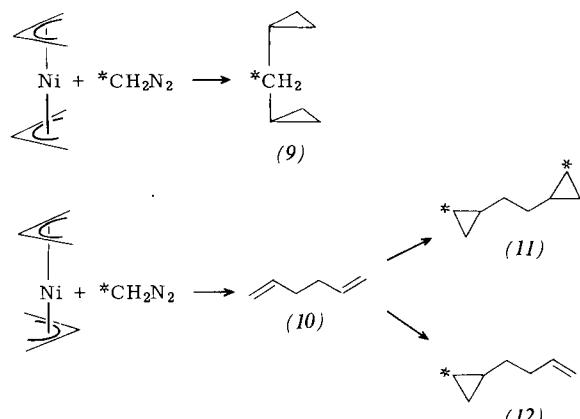
pentadeca-4,8-dien (6) und Tricyclo[11.3.0.0^{4,6}]hexadec-9-en (7).

Die Bildung mehrfach methylenierter Reaktionsprodukte hat man in der Diazomethan-Chemie sonst noch nicht beobachtet. Die Vorstellung, daß die Reaktion mit einem nucleophilen Angriff des Diazomethans an der freien Koordinationsstelle am Metallzentrum beginnt, wird sowohl durch das Ausbleiben der Methylenierung bei Verwendung des koordinativ gesättigten Carbonyl-Derivats (*t,t,t*-CDT)Ni(CO) als auch durch die Bildung eines unterhalb -30°C stabilen 1:1-Adduks (8) aus (*t,t,t*-CDT)Ni (3) und Diphenyldiazomethan gestützt^[19-21].



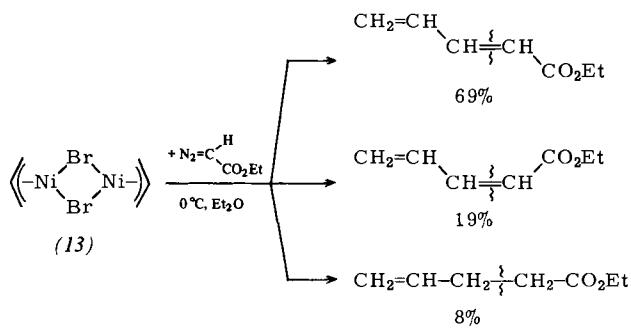
Eine weiterführende Studie der Diazomethan-Reaktionen von *t,t,c*-, *t,c,c*- und *c,c,c*-1,5,9-Cyclododecatriennickel führte zu ähnlichen Ergebnissen. In der angegebenen Reihenfolge nehmen die Ausbeuten an Methylen-Additionsprodukten ebenso wie die Ausbeute des Produkts mit anellierte Fünfring stark ab. Im Falle der *t,t,c*- und *t,c,c*-Isomere lagert sich Methylen stereospezifisch an eine *trans*-Doppelbindung an^[20, 21].

Bis(η^3 -allyl)nickel zeigte gegenüber Diazomethan eine ausgeprägte konformationsgesteuerte Reaktivität^[22-24]. Das *cis*-Isomer bildet ausschließlich Dicyclopropylmethan (9). Mit dem *trans*-Isomer erhält man unter gleichen Bedingungen (-78°C) ein Gemisch aus 1,5-Hexadien (10), 1,2-Dicyclopentylethan (11) und 4-Cyclopropyl-1-buten (12). Durch Verwendung von $[\text{D}_2]$ -Diazomethan ließ sich nachweisen, daß zunächst die beiden Allyl-Liganden – wahrscheinlich noch in der Koordinationssphäre des Metalls – linear dimerisieren und erst nachträglich „cyclopropaniert“ werden. Aus den Deuterium-Markierungsexperimenten folgt ferner, daß das Produktverhältnis (GC-MS) (9) : $\Sigma(10) + (11) + (12)$ mit dem ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten *cis/trans*-Verhältnis des Substrats ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ im untersuchten Temperaturbereich

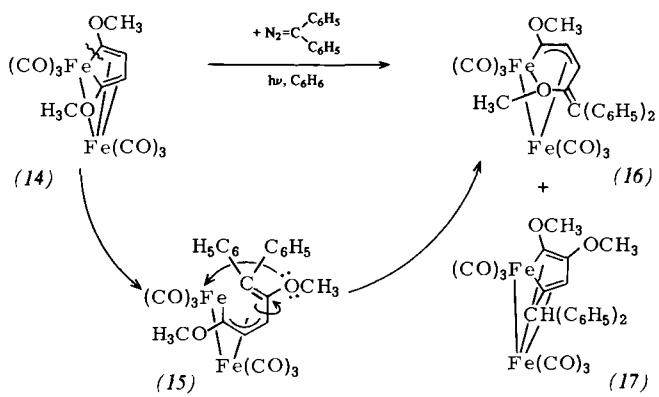


von -30 bis -78°C exakt übereinstimmt. Damit konnte zwar erstmals auf chemischem Wege die Existenz von *cis/trans*-Isomeren von Bis(η^3 -allyl)nickel nachgewiesen werden, doch gibt es über die Natur der Zwischenstufen dieser interessanten Reaktionsfolge kaum Informationen. Sicher sind auch hier Diazomethan-Primäraddukte und instabile Carben-Komplexe am Reaktionsgeschehen beteiligt.

Butadien-Derivate entstehen bei der Umsetzung von Bis(η^3 -allyl- μ -bromo)nickel (13) mit Diazoessigsäure-ethylester^[251]. Die Reaktion verläuft bereits bei 0°C so rasch, daß die Gasentwicklung in Sekundenfrist quantitativ ist. Als entscheidende Zwischenstufe wird wiederum ein carbenoider 1:1-Komplex diskutiert, der über die Umwandlung in einen σ -Alkyl-Komplex „ $L_x Ni—CH(CO_2Et)C_3H_5$ “ und anschließende β -Eliminierung zerfällt.



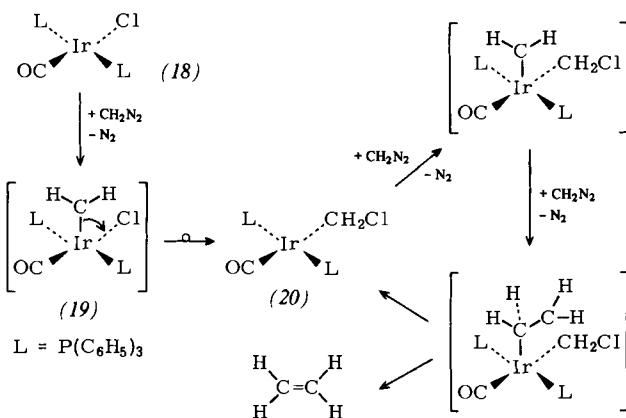
Am Carbonyleisen-Komplex (14) konnte eine (Fe—C)Carben-Insertion ohne spontanen Abbau des Primäraddukts präparativ realisiert werden^[26]. Die Konstitution des röntgenographisch gesicherten Produkts (16) ist mit der Annahme einer (Fe—C)Carben-Insertion, gefolgt von einer Drehung des in der offenkettigen Form vorliegenden Allyl-en-Systems (15) um die C—C-Einfachbindung, vereinbar. Weniger gut verständlich ist die Entstehung der Komplexverbindung (17).



Unter den Sandwichverbindungen vom Ferrocen-Typ katalysiert Nickelocen die Polymerisation von Diazomethan und Diazoessigsäure-ethylester am stärksten^[27]. Niedermolekulare Produkte (Oligomere, Insertionsprodukte) entstehen dabei im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Reaktionen nicht. Für die selbst bei -78°C rasch ablaufende Polymethylen-Bildung aus Diazomethan wird ein Nickel—Methylen-Komplex ($\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NiCH}_2$ postuliert^[27]. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist wesentlich höher als mit herkömmlichen Katalysatoren, z. B. Kupferpulver oder Eisen-Chelat-Komplexen.

Bei Einwirkung katalytischer Mengen der Vaska-Verbindung (18) scheidet sich aus Diazomethan-Lösungen in Benzol oder Chloroform bei Raumtemperatur rasch und nahezu quantitativ Polymethylen ab²⁸¹. Behandelt man dagegen eine Diethylether-Suspension des Komplexes (18) mit Diazomethan bei -30°C , so bildet sich ein kristallines, luftstables Produkt, das kein Polymethylen enthält. Bei der in Lösung instabilen Verbindung handelt es sich um das quadratisch-planare Carbon-Insertionsprodukt (20), das sich möglicherweise über den

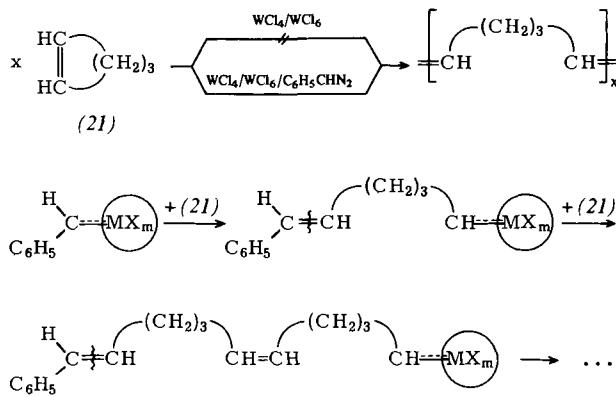
hypothetischen fünffach-koordinierten Iridium—Methylen-Komplex (19) bildet. Von zentraler Bedeutung ist nun der Befund, daß dieser Komplex überschüssiges Diazomethan bei -30°C ausschließlich zu Ethylen und Distickstoff katalytisch zersetzt. Wegen der besonderen Neigung der quadratisch-planaren Iridium-d⁸-Spezies, ohne formale Änderung der Oxidationsstufe die Koordinationszahl von vier auf fünf zu erhöhen, nehmen *Mango* und *Dvoretzky* für die Ethylen-Bildung den hier vereinfacht dargestellten Mechanismus an.



Daß die ursprünglich gebildete $\text{Ir}-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppierung in (20) nicht an der Dimerisierung beteiligt ist, folgt überzeugend aus Deuterium-Markierungsexperimenten^[28]. In diesem Zusammenhang sei auch an die Arbeiten von *Meerwein* und *Rathjen* erinnert, die bei der TiCl_4 -katalysierten Zersetzung von Diazomethan ebenfalls nur Ethylen nachweisen konnten^[29].

In neuerer Zeit trugen Diazoalkane wesentlich zur Erkenntnis bei, daß die Olefin-Metathese nicht nach dem Calderon-schen Vierzentren-Mechanismus, sondern über Carben-Komplexe abläuft. Für den Spezialfall der ringöffnenden Cycloal-ken-Polymerisation in Gegenwart von Übergangsmetallhalogenid-Katalysatoren schrieben Dolgoplosk et al. einigen aliphatischen Diazoverbindungen eine Initiator-Rolle zu^[30-35]: So reichen beispielsweise einige Tropfen einer 0.02 M Toluol-Lö-sung von Phenyldiazomethan aus, um Cyclopenten (21) oder 1,5-Cyclooctadien mit WCl_6 (Molverhältnis 1000:1 bzw. 500:1) innerhalb weniger Minuten zu extrem hochmolekula-rem Polyalkenameren zu polymerisieren^[31, 32].

Ähnliche Beobachtungen werden für das heterogene System mit WCl_4 als Katalysator mitgeteilt^[31]. Ohne Phenyldiazomethan-Zusatz bleiben Ringöffnung und Polymerisation aus,



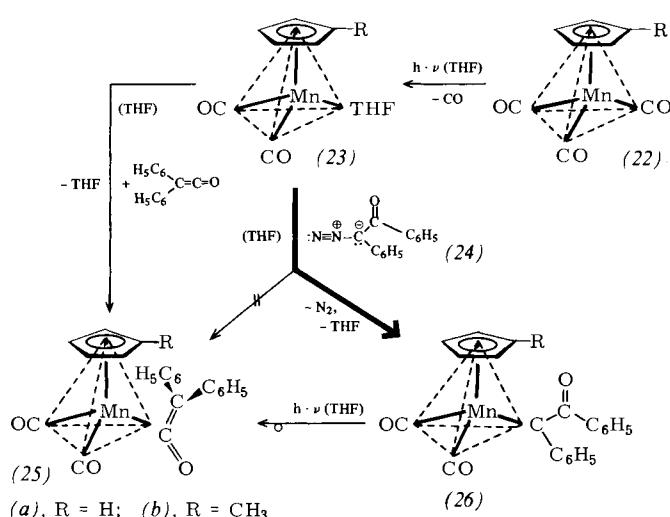
woraus geschlossen werden kann, daß die eigentlich aktive katalytische Spezies ein Wolfram—Phenylcarben-Komplex ist, der sich durch Zersetzung von Phenylazomethan in der Koordinationssphäre des Metalls bildet und dann die Reaktion mit dem (π -koordinierten) Cycloolefin auslöst. Die Carben-Zwischenstufe bei derartigen Polymerisationsreaktionen ist zwar nicht streng bewiesen, doch kommt ihr unter Berücksichtigung der Befunde für die Olefin-Metathese im engeren Sinn^[36–38] sowie insbesondere der mechanistischen Untersuchungen aus dem Arbeitskreis von Katz^[39] eine hohe Wahrscheinlichkeit zu.

2.2. Problematik

Obschon die zitierten Beispiele sowie weitere, bereits 1973 von Lappert^[40] zusammengefaßte Arbeiten auf die prinzipielle Eignung von Diazoverbindungen als Vorstufen für Übergangsmetall—Carben-Komplexe hinwiesen, hat wohl die offensichtliche Instabilität der postulierten Zwischenstufen gründlichere und synthetisch motivierte Untersuchungen lange Zeit verhindert. Außerdem vertrat man früher die damals durchaus begründete Ansicht, daß ausschließlich heteroatom-stabilisierte Carben-Komplexe hinreichend stabil sind, um eindeutig charakterisiert und im präparativen Maßstab gehandhabt werden zu können. Doch gerade die für deren Synthese in Frage kommenden Alkoxy- oder Bis(alkoxy)diazomethane gehören zu den am wenigsten stabilen, in Substanz nicht faßbaren Diazoalkanen.

2.3. Präparative Ergebnisse

Das methodische Merkmal der Synthese von Übergangsmetall—Carben-Komplexen aus Diazoalkanen ist der Austausch eines leicht substituierbaren Zwei-Elektronen-Liganden der metallorganischen Ausgangsverbindung gegen den CRR'-Baustein der Diazo-Vorstufe. Diese Substitution soll zur Vermeidung der unkontrollierten Diazoalkan-Zersetzung unter möglichst milden Bedingungen ablaufen.

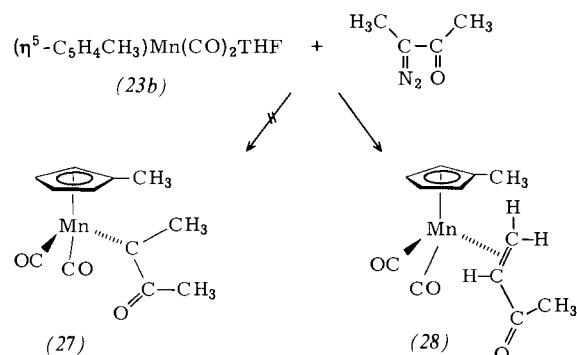


Wirkt z. B. Benzoyl(phenyl)diazomethan („Azibenzil“) (24) auf die Mangan—THF-Komplexe (23a) oder (23b) bei Raumtemperatur ein, so lassen sich die luftstabilen, nach anderen Methoden bisher nicht synthetisierbaren Benzoyl(phenyl)carben-Komplexe (26a) bzw. (26b) gewinnen^[44, 41]. Die Bildung

dieser beiden Carben-Komplexe ist um so überraschender, als die Wolff-Umlagerung der aliphatischen Diazoketone in der Regel so rasch verläuft, daß die als reaktive Primärfragmente^[*] auftretenden Ketocarbene nur unter besonderen Bedingungen abgefangen werden können^[4, 12, 42]. Während z. B. photolytisch durch Stickstoffabspaltung aus *ortho*-Chinondiaziden erzeugte Carbene durch 1,3-dipolare Cycloadditionen vor der intramolekularen Umordnung bewahrt werden können^[43], sind direkte Absangreaktionen von Benzoyl(phenyl)carben nicht gelungen.

Bemerkenswerterweise führt die Reaktion von Azibenzil (24) mit den Mangan—THF-Komplexen (23) nicht zu Koordinationsverbindungen (25) des Diphenylketens. Dies bedeutet, daß die Wolff-Umlagerung des Diazoketons nach der geschwindigkeitsbestimmenden Stickstoffeliminierung quantitativ gestoppt wird. Das im Übergangsmetall-Komplex (26) gewissermaßen konservierte Ketocarben kann allerdings nachträglich der intramolekularen Umlagerung zugeführt werden: Einstrahlung von UV-Licht ergibt die π -Diphenylketen-Komplexe (25)^[41, 44]; für (25a) und (26a) liegen auch Röntgen-Strukturanalysen vor^[45, 46].

Nach demselben Schema bilden sich aus Diphenyldiazomethan und seinen Derivaten die Diarylcarben-Komplexe vom Typ (26) mit R = H, CH₃ und C(p-R¹C₆H₄)(p-R²C₆H₄) statt des Ketocarbens; R¹, R² = H, CH₃, Cl, NO₂, OCH₃, in Ausbeuten bis 82 %^[41]; (4-Nitrophenyl)diazessigsäure-ethylester ergibt die entsprechenden Estercarben-Komplexe^[47].



Komplikationen treten dann auf, wenn Folgereaktionen des Carbens katalytisch gefördert werden. So läßt sich die intermolekulare Ketazin-Bildung aus Diaryldiazomethan-Derivaten nie vollständig unterdrücken, während intramolekulare Umlagerungen insbesondere bei den alkylsubstituierten α -Diazoketonen in den Vordergrund treten. Zum Beispiel vermisst man unter den Umsetzungsprodukten von 3-Diazo-2-butanon mit dem Komplex (23b) den erwarteten Acetyl(methyl)carben-Komplex (27) und findet stattdessen das konstitutionsisomere 3-Buten-2-on-Derivat (28), dessen Bildung, zumindest formal, auf eine H-Wanderung innerhalb des Carben-Fragments zurückzuführen ist^[41].

Daß der vorgeschlagene Reaktionsweg durchaus realistisch ist, wird durch unabhängige Ergebnisse von Fischer und Held gestützt, die beim Versuch, [Alkyl(phenyl)carben]pentacarbonylwolfram-Komplexe zu synthetisieren, ebenfalls nur die korrespondierenden π -Olefin-Komplexe fanden^[48]. Wir führen diese Beispiele an, weil die Verknüpfung von Carben- mit

[*] Zur Rolle der im Gleichgewicht mit dem Ketocarben stehenden Oxiren-Zwischenstufe bei der photochemischen Wolff-Umlagerung vgl. [12].

Olefin-Komplexe in der aktuellen Olefin-Metathese-Forschung von größter Bedeutung ist.

Vereinzelt gelang auch die Übertragung des Diazostickstoffs von Diazoalkanen auf Metallzentren: Aus 1,1,1-Trifluordi-azooethan und (23) konnten die zweikernigen, röntgen-strukturanalytisch gesicherten Distickstoff-Komplexe $\mu\text{-N}_2[(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ isoliert werden, für deren Bildung katalytisch oder thermisch aus dem Diazoalkan freigesetzter Stickstoff nicht verantwortlich sein kann^[49]. Man nimmt an, daß der einleitenden „end-on“-Koordination des Diazoalkans im Sinne $\text{RR}'\text{C}=\text{N}=\text{N}\rightarrow\text{ML}_x$ die Eliminierung des Carbens folgt, das sich bereitwillig intramolekular stabilisiert. Diazoessigsäure-ethylester ergibt mit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ in wäßrig-neutralem Medium ein Gemisch aus $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ und $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ ^[50].

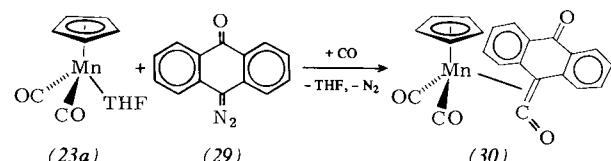
2.4. Einordnung der Diazo-Methode

Die enorme Aktivität auf dem Gebiet der Übergangsmetall-Carben-Komplexe führte zur Entwicklung zahlreicher Darstellungsmethoden, die sich im wesentlichen auf vier Syntheseprinzipien zurückführen lassen (vgl. ^[7-9, 51]): 1. Aufbau des Carben-Liganden am Metallsubstrat durch Umfunktionalisierung einer bereits bestehenden Metall-Kohlenstoff-Bindung; 2. Substituenten-Austausch am (Metall-)Carben-System; 3. Carben-Übertragung $\text{L}_x\text{M}-\text{CRR}' \rightarrow \text{L}_y\text{M}'-\text{CRR}'$; 4. Einführung eines Carben-Liganden über geeignete Carben-Vorstufen in ein Metallsubstrat.

Die hier besprochene Diazo-Methode gehört zur letztgenannten Gruppe. Die Methode greift auf die a priori naheliegendste Möglichkeiten zur Synthese von Übergangsmetall-Carben-Komplexen zurück: Der intakte Carben-Ligand wird von einer aliphatischen Diazoverbindung auf ein Komplexsubstrat übertragen. Eng verwandt hiermit sind die Synthesen von Übergangsmetall-Methylen-Komplexen (vgl. Abschnitt 4).

3. Übergangsmetall-Keten-Komplexe aus Diazoalkanen

In einigen Fällen führt die metallinduzierte Diazoalkan-Fragmentierung über die Komplexierung der Carbene hinaus zu η^2 -Keten-Komplexen, deren Ausbeuten sich beim Arbeiten in CO-Atmosphäre drastisch erhöhen^[52]. Als Beispiel sei das Verhalten von 10-Diazoanthron (29) erwähnt. Zwar muß



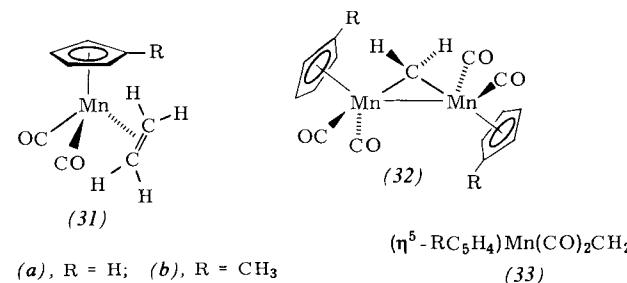
die endgültige Klärung des Reaktionsablaufs ^{13}CO -Markierungsexperimenten vorbehalten bleiben, doch gilt als wahrscheinlich, daß sich die η^2 -Keten-Komplexe (30) durch Carbonylierung der primär entstehenden Metall-Carbene mit extern eintretendem Kohlenmonoxid bilden. Diese Reaktionsmöglichkeit weist auf einen naheliegenden neuen Zugang zur bisher nur mit Einzelbeispielen dokumentierten Substanzklasse der η^2 -Keten-Komplexe hin^[51], insbesondere für jene Fälle, in denen die Direktsynthese wegen der Instabilität der freien Ketene nicht möglich ist.

4. Synthesen von Übergangsmetall-Methylen-Komplexen

Seit Fischer und Maasböl 1964 den ersten stabilen Übergangsmetall-Carben-Komplex entdeckten, sind Hunderte von weiteren Vertretern dieser Verbindungsklasse dargestellt worden. Um so überraschender ist der recht geringe Bekanntheitsgrad von Carben-Systemen, die mit ihrem zentralen Kohlenstoffatom nicht an ein einziges Metallatom gebunden sind, sondern zwei Metallkomplex-Fragmente miteinander verbrücken. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, sind die Verbindungen vom Typ $\mu\text{-CRR}'[\text{ML}_x]_2$ in Ausbeuten unter 5 % als Produkte undurchsichtig ablaufender Reaktionen isoliert worden^[51]. Mit aliphatischen Diazoverbindungen ist jetzt eine größere Zahl sehr stabiler μ -Methylen-Komplexe^[*] in der Reihe der Carbonylmangan-, -eisen-, -cobalt-, -rhodium- und -osmium-Verbindungen zugänglich, worunter sich auch die ersten Beispiele verbrückter CH_2 -Komplexe befinden.

4.1. Einbau von Methylen in Mangan-Komplexe

Die Reaktionen von Diazomethan mit den Mangan-THF-Komplexen (23) ergeben in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Reaktanden ein Gemisch aus den Olefin-Komplexen (31) sowie den μ -Methylen-Komplexen (32)^[53]. Für letztere erbrachte eine Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) für den kristallinen Zustand die endgültige Entscheidung zugunsten der spektroskopisch wahrscheinlich gemachten *trans*-Konfiguration^[54, 125]. Obgleich die π -Ethylen-Komplexe einfacher direkt aus den Tricarbonylmangan-Komplexen (22) photochemisch darstellbar sind, muß ihre Entstehung hier insofern aufmerksam zur Kenntnis genommen werden, als die thermische Zersetzung von Diazomethan nicht^[44] und die übergangsmetall-katalysierte Zersetzung von Diazomethan nur selten^[28, 29] zu Ethylen führt.



Überraschenderweise treten die aufgrund der Ergebnisse mit Diphenyldiazomethan und seinen *p*-substituierten Derivaten zu erwartenden einkernigen Carben-Komplexe vom Typ (33) nicht auf. Eine Produktanalyse erhärtete die Vorstellung, daß sich intermediär der Methylen-Mangan-Komplex (33a) bildet. Findet dieser keinen Reaktionspartner, so zerfällt er beim Erwärmen auf Raumtemperatur. Ist dagegen überschüssiges Diazomethan vorhanden, so bildet sich vorwiegend das monomere Ethylen-Derivat (31a), während die Carben-Spezies (33a) bei Anwesenheit des reaktiven Komplexsubstrats (23a) zum μ -Methylenkomplex (32a) reagiert.

Die Strukturparameter des nach dem Diazo-Verfahren synthetisierten Prototyps (32b) (Abb. 1) sind für alle Übergangsmetall-Methylen-Komplexe charakteristisch: Das cyclo-

[*] Zum Problem der Carben/Methylen-Nomenklatur vgl. [51].

propanartige $Mn—CH_2—Mn$ -Gerüst weist an der CH_2 -Brücke einen Winkel von 86.9° auf^[125]; typisch für analoge Verbindungen ist ein Bereich zwischen 75 und 90° ^[63]. Auffallenderweise treten $M—CH_2—M$ - ebenso wie $M—CO—M$ -Gruppierungen stets gemeinsam mit zusätzlichen Metall-Metall-Bindungen auf. *Hofmann* hat mit ersten theoretischen Berechnungen (EH-Verfahren) gezeigt, daß die μ -Methylen-Komplexe elektronisch als Dimetallacyclopropane aufzufassen sind und am quasi gesättigten Brückenkohlenstoffatom gegenüber Carben-Komplexen erheblich mehr negative Ladung aufweisen. Die röntgenographisch gefundene (verzerrt) tetraedrische Konfiguration der Methylen-Brücken ist im Einklang mit den Ergebnissen von MO-Betrachtungen^[126].

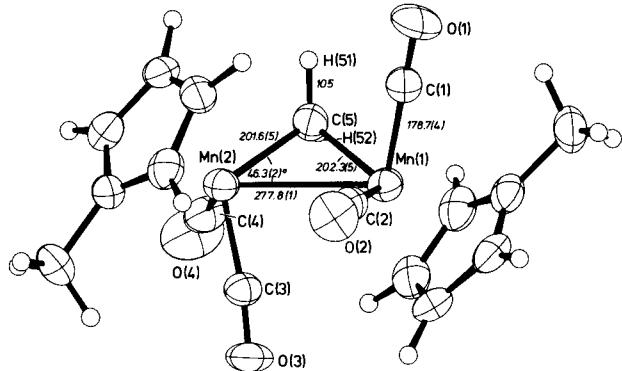


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von μ -Methylen-bis[dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)mangan] ($Mn—Mn$) (32b). Mit Ausnahme der Wasserstoffatome entsprechen die thermischen Ellipsoide einer 50 %-Wahrscheinlichkeit. $R(F) = 4.86\%$, $R_w(F) = 4.86\%$. Bindungslängen in pm.

4.2. μ -Methylen-Cobalt- und -Rhodium-Komplexe

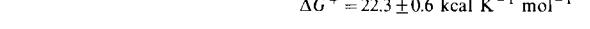
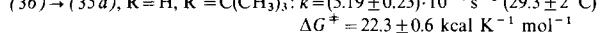
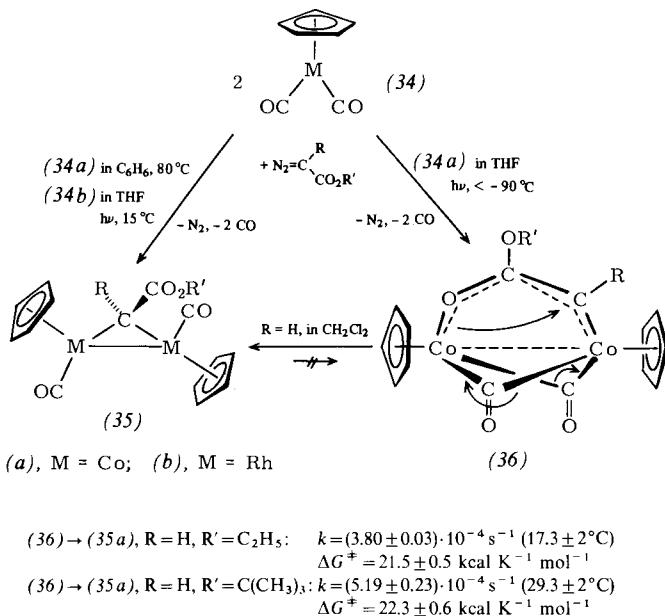
Als weitere Komplexkomponenten für die Darstellung von Carben-Derivaten bieten sich Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (34a) und die homologe Rhodium-Verbindung an. Für beide hatte man durch CO-Austauschexperimente sowie die kinetischen Daten der Carbonyl-Substitution durch Phosphane den raschen Austausch einer der beiden Carbonylgruppen durch analoge Liganden nachweisen können^[55] – eine wichtige Voraussetzung für die Einführung von CRR'-Liganden in Carbonylmethall-Verbindungen nach der Diazo-Methode.

4.2.1. Komplexe vom Typ (35), $M = Co, Rh$

Erwartungsgemäß reagiert der Cobalt-Komplex (34a) mit Diazoessigester- und Diazomalonester-Reagentien in siedendem Benzol glatt zu Zweikernkomplexen (35a) mit Carben-Brückenliganden^[56]. Der Rhodium-Komplex (34b) läßt sich photochemisch in die entsprechenden Derivate (35b) überführen^[57]. Kristallstrukturanalysen an (35b) mit Methylen- sowie an (35a) mit 1,3-Dioxoindan-2-yliden-Brücke (statt $R—C—CO_2R'$) weisen für die Carben-C-Atome stark verzerrte tetraedrische Konfiguration nach^[57a, 58, 59].

Für die Bildungsweise kommen zwei Primärschritte in die engere Wahl: a) Dissoziation von (34) zu den extrem reaktiven Fragmenten (η^5 -C₅H₅)M(CO), deren Existenz zumindest unter Photolysebedingungen in Abwesenheit fremder Reaktionspartner als gesichert gilt^[60, 61], b) direkter nucleophiler Angriff der Diazoerbindung auf den koordinativ ungesättigten Komplex (34). In beiden Fällen muß die Frage, in welchem Reak-

tionsschritt der Diazostickstoff freigegeben wird, noch offen bleiben.



Über die synthetische Erschließung hinaus ist diese Verbindungsklasse bereits Gegenstand eingehender spektroskopischer Untersuchungen. *Mayer* konnte in einer detaillierten massenspektroskopischen Analyse interessante Carben-Reaktionen nachweisen, die für einkernige Carben-Komplexe nicht bekannt sind^[62]. Von *Cotton* et al. werden CO-Austauschphänomene in μ -CH₂[$(\eta^5$ -C₅H₅)Rh(CO)]₂ derzeit ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht, während *Bau* et al. an derselben Verbindung gegenwärtig eine Neutronenbeugungsanalyse durchführen.

Die nach dem Diazo-Verfahren nunmehr in größerer Zahl verfügbaren μ -Methylen-Komplexe lassen sich anhand ihrer ¹³C- sowie ¹H-NMR-Parameter von den verwandten Komplexen der Art $L_xM—CH_3$ und $L_xM—(CH_2)_n—ML_x$ ($n \geq 3$) wie auch von den Carben-Komplexen $L_xM—CH_2$ (statt H auch R) unterscheiden, wie aus dem Vergleich der für die Methylen- und Methyl-Liganden typischen Resonanzbereiche hervorgeht^[53, 56–58, 131]:

| | δ (¹³ C) | τ (¹ H) |
|--|-----------------------------|--------------------------|
| $L_xM—CH_3$ | -30 ... 5 | 9 ... 11 |
| $L_xM—(CH_2)_n—ML_x$ | 0 ... 10 | 8 ... 9 |
| μ -CH ₂ [ML _x] ₂ ($M—M$) | 100 ... 190 | 4 ... -0.5 |
| $L_xM—CH_2$ | 240 ... 370 | 1 ... -1 |

4.2.2. Komplexe vom Typ (36)

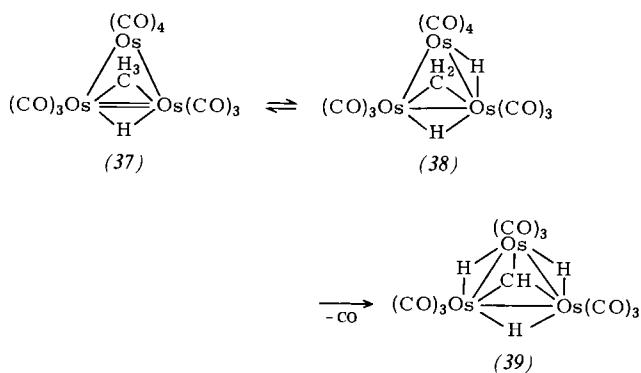
Die Tieftemperaturphotolyse von Diazoessigester-Verbindungen mit dem Cobalt-Komplex (34a) ergibt neben den bereits beschriebenen μ -Methylen-Komplexen (35a) die Konstitutionsisomere (36).

Die Tieftemperaturprodukte (36) besitzen zwei Carbonyl-Brückenliganden sowie eine μ -Alkoxy carbonylcarben-Gruppe, die über das Carben-Kohlenstoffatom und die Carbonylfunktion an die beiden Metallzentren fixiert ist. Sehr wahrscheinlich sind die wärmeempfindlichen Produkte (36) Zwischenstufen bei der Synthese der Komplexe (35a), in die sie sich unter Umstrukturierung des μ -Carben-Liganden und

gleichzeitiger Öffnung der Carbonyl-Brücken quantitativ und irreversibel umlagern^[63]. IR- und ¹H-NMR-kinetische Untersuchungen sprechen dem Isomerisierungsprozeß ein Zeitgesetz 1. Ordnung zu. Ligandenaußtauschversuche beweisen den intramolekularen Charakter dieser Gerüstumordnungsprozesse^[63].

4.3. Ein μ -Methylen—Osmium-Cluster

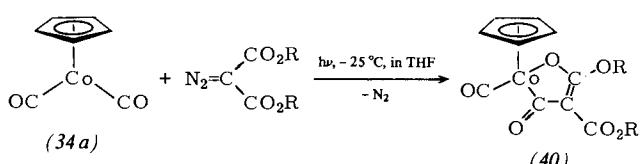
Durch Anwendung der Diazo-Methode auf das dreikernige Carbonylosmiumhydrid $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ konnten Shapley et al. kürzlich die Cluster-Moleküle (37)–(39) synthetisieren, von denen das μ -Methyl-Derivat (37) und der μ -Methylen-Komplex (38) miteinander im Gleichgewicht stehen. Der μ_3 -Methylenidin-Cluster bildet sich aus einem Gemisch von (37) und



(38) irreversibel in Xylool bei 110°C ^[127]. Dem hier erstmals nachgewiesenen Tautomerie-Phänomen vom Typ $\text{M}(\text{CH}_3) \rightleftharpoons \text{HM}(\text{CH}_2)$ ist bei der mechanistischen Interpretation der Reaktionen von Kohlenwasserstoffen an Metall-Oberflächen und den damit verbundenen Chemisorptions-Problemen besondere Bedeutung beizumessen^[128].

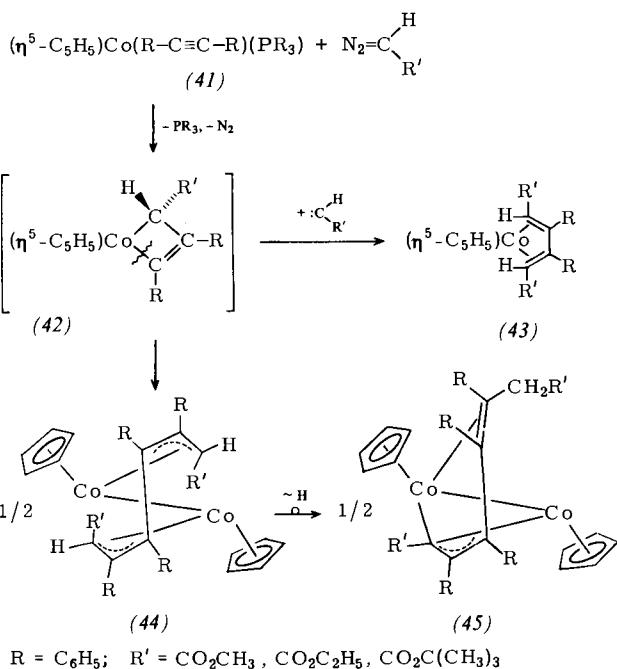
5. Addition von Carbenen an Organometall-Verbindungen

Die von Diazomalonester-Substraten abgeleiteten Bis(alkoxycarbonyl)carbene konnten photochemisch ohne Fragmentierung an die Organometall-Komponente (34a) zum Metallacyclus (40) addiert werden: Unter Koordination eines Carbonyl-Sauerstoffatoms des Carben-Bausteins an das Metall und Umwandlung einer $\text{M}-\text{CO}$ -Gruppe in eine $\text{M}-\text{Acyl}$ -Funktion erhöht sich die Koordinationszahl des Metallzentrums, das sich schließlich in der bevorzugten tetraedrischen



Umgebung befindet^[64, 65]. Diese neuartigen [2+3]-Carben-additionen dürften beim Aufbau weiterer fünfgliedriger Metallacylen an Bedeutung gewinnen.

Sowohl über Carben- als auch über metallacyclische Zwischenstufen laufen wahrscheinlich auch die Reaktionen von Diazoessigester-Derivaten mit dem Acetylen—Cobalt-Komplex (41) ab. Die Entstehung der stabilen Endprodukte (43)–



(45) wird mit Carben-Insertionen oder dimerisierenden Ringöffnungen über die gemeinsame Vorstufe (42) gedeutet, wobei an der Bildung von (45) aus dem *syn,anti*- oder *syn,syn*-Isomer von (44) eine mechanistisch noch ungeklärte 1,6-Wasserstoff-Verschiebung beteiligt sein soll^[129].

6. Metallorganische Diazoalkane; Komplexierung von Alkoxy carbonylcarbenen als Brückenliganden in Carbonylmetall-Systemen

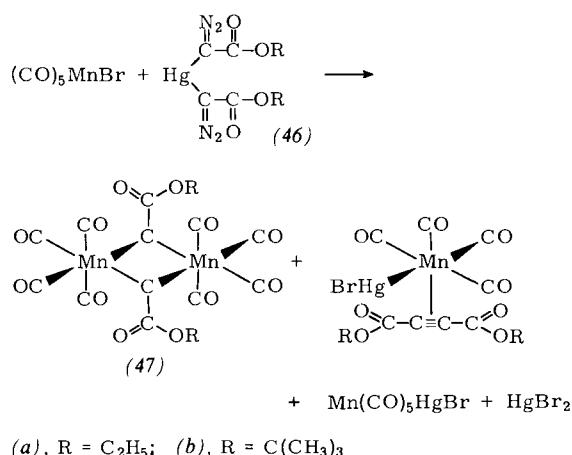
Obwohl bereits Buchner vor über 80 Jahren das Bis(ethoxy carbonyl- α -diazomethyl)quecksilber (46a) als erste metallhaltige Diazooverbindung synthetisieren konnte, hatten die Metall diazoalkane an den enormen Fortschritten der präparativen Diazoalkan-Chemie Jahrzehntelang kaum Anteil. Inzwischen ist bekannt, daß vor allem die Lithium-, Silber-, Quecksilber-, Germanium- und Zinn-Derivate wertvolle Zwischenprodukte für die Synthesen homologer Diazoalkane sind^[66]. Darüber hinaus haben in jüngster Zeit Lorberth et al. in einfachen und universell anwendbaren Syntheseverfahren eine Vielfalt sowohl einfach als auch doppelt metallierter Verbindungen vom Typ $(\text{L}_x\text{M})(\text{R})\text{C}=\text{N}_2$ bzw. $(\text{L}_x\text{M})_2\text{C}=\text{N}_2$ zugänglich gemacht^[67].

Nachdem Strausz und Skell erkannt hatten, daß bei der Photolyse α -mercurierter Diazoalkane $\text{R}^1(\text{R}^2\text{Hg})\text{C}=\text{N}_2$ neben quecksilberhaltigen Carbenen $\text{R}^1(\text{R}^2\text{Hg})\text{C}$: intermedier auch Carbene $\text{R}^1-\dot{\text{C}}$: auftreten können^[68–72], wurden auch erste Versuche zur Übertragung der Carbene auf Komplex-Substrate unternommen. Ausgehend von Quecksilber-Derivaten der Diazoessigester gelang hierbei u. a. die Darstellung von zweikernigen Carbonylmangan-Komplexen (47), deren charakteristische Strukturmerkmale μ -Methylidin-Liganden^[*] sind^[74, 75].

Dieses bisher nur wenig bearbeitete, methodisch einfache, mechanistisch jedoch nicht untersuchte Verfahren des Carbin-

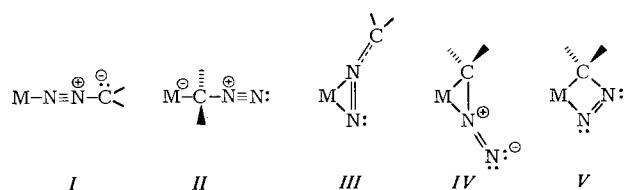
[*] Zur Carbin/Methylidin-Nomenklatur vgl. [51]. Zusammenfassende Darstellung über Carbin-Komplexe vgl. [73].

(Methylidin)-Transfers lässt angesichts der großen Zahl der jetzt verfügbaren Diazo-heteroalkane auf die Synthese weiterer μ -Methylidin- oder Carbin-Komplexe hoffen.

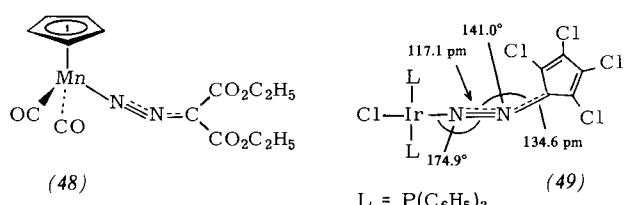


7. Übergangsmetall-Diazoalkan-Komplexe

Für mechanistische Diskussionen über Reaktionen von Organometall-Verbindungen mit Diazoalkanen kommt dem Komplexbildungsverhalten der Diazoalkane eine zentrale Bedeutung zu, denn meistens wird primär wohl die konstitutionell intakte Diazo-Komponente an das Metallzentrum fixiert. Als Heterocumulen-Systeme besitzen RR'C=N₂-Moleküle mehrere zur Koordination befähigte „basische“ Funktionen. Betrachtet man allein die möglichen 1:1-Produkte heteroatomfreier Diazoalkane, so zählt man fünf mehr oder weniger realistische Strukturmodelle: Das Diazoalkan kann einzähnig über das terminale N-Atom (*I*) oder über das zentrale C-Atom (*II*) oder als η^2 -Ligand über eine π -Funktion [N=N (*III*), C=N (*IV*)] und möglicherweise auch in der Art eines 1,3-Cycloaddukts (*V*) an das Metall gebunden sein. Einige dieser Möglichkeiten sind in einem neueren Übersichtsartikel besprochen^[76].

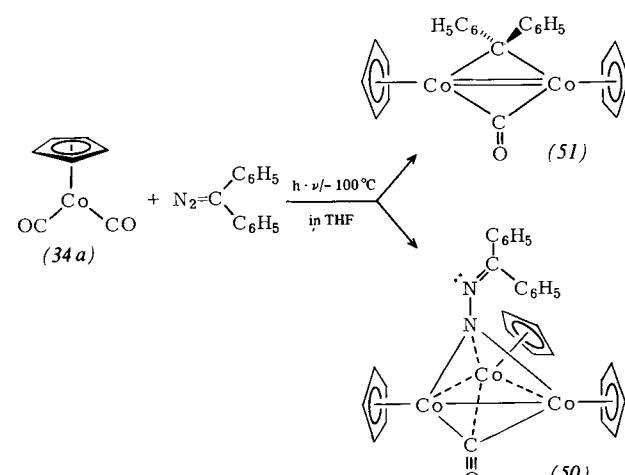


Im *Strukturtyp I* ist die Diazoverbindung über ihr terminales Stickstoffatom an das Metallzentrum gebunden. Diese Koordinationsart ist weniger begünstigt, offenbar wegen der relativ niedrigen Lage des entsprechenden Orbitals. Dennoch gelang in bisher zwei Fällen die „end-on“-Fixierung neutraler Diazoalkane an Metallzentren: Im Carbonylmangan-Komplex (*48*) ist Diazomalonsäure-diethylester bemerkenswert stark gebunden; seine Ablösung gelingt nur mit Kohlenmonoxid



unter hohem Druck^[77]. Die ebenfalls durch direkten Ligandaustausch synthetisierte, röntgenographisch untersuchte analoge Verbindung (*49*) enthält Tetrachlor-diazocyclopentadien als durch CO sowie SO₂ austauschbaren Liganden mit gewinkeltem Diazo-Skelett^[130]. Aus den Bindungslängen schließt man auf ein geringeres π -Rückbindungsvermögen neutraler Diazo-Liganden N₂R verglichen mit den formal kationischen Alkyl- oder Phenylazo-Gruppen N₂R⁺^[130].

Im allgemeinen ist man jedoch für die Gewinnung von einkernigen Komplexen auf indirekte Methoden angewiesen, die das komplexierte Diazoalkan-System aus Distickstoff- oder Hydrazin-Komplexen aufbauen. Ein Spezialfall ist die terminale Mehrfachkoordination. Sie wurde in der Komplexchemie der Diazoalkane wiederholt angetroffen und führt zur Stabilisierung von Cluster-Fragmenten: Die Photoreaktion von Fe(CO)₅ mit Diphenyldiazomethan ergibt neben einem zweikernigen μ -Hydrazido-Derivat auch ein dreikerniges Organometall-Hydrazon^[78]. Ähnlich gelang mit der Cobaltverbindung (*34a*) durch Tieftemperaturphotolyse der Einbau von Diphenyldiazomethan in das stabile Cluster-Molekül (*50*); gleichzeitig tritt der μ -Methylen-Komplex (*51*) auf, so daß diese

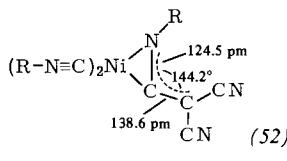


Reaktion das erste Beispiel für die simultane Stabilisierung einer Diazoverbindung und des zugrundeliegenden Carbens am Übergangsmetall-Komplex repräsentiert^[79]. Wie in allen anderen Fällen lässt sich das unversehrte Diazomolekül nur unter äußerst schonenden Bedingungen an die Metallzentren fixieren; die thermische Umsetzung ergibt ausschließlich die stickstofffreien μ -Methylen-Derivate (*51*)^[79].

Der *Strukturtyp II* wird für (Organometall + Diazoalkan)-Primärraddukte häufig diskutiert; in stabilen Verbindungen konnte er jedoch noch nicht verifiziert werden.

Den *Strukturtyp III* hat man über Ligandenverdrangungsreaktionen an einigen nullwertigen Metallkomplexen der Nickelgruppe realisiert: Unter milden Bedingungen (−78 bis 0°C) wird in „Bis(*tert*-butylisocyanid)nickel“ und seinem Palladium-Homologen sowie in ähnlich gebauten Verbindungen ein Ligand durch 9-Diazofluoren oder Diphenyldiazomethan substituiert^[80], wobei thermisch labile Diazoalkan-Derivate der allgemeinen Zusammensetzung L₂M[N₂=CRR'] [M = Ni, Pd; L = (CH₃)₃C—N≡C, P(C₆H₅)₃] resultieren. Für ((CH₃)₃C—N≡C)₂Ni(9-Diazofluoren) bestätigte eine Röntgen-Strukturanalyse die postulierte Geometrie^[81]: Das gewinkelte Diazoalkan-Skelett ist über seine beiden N-Atome an das Metallatom *unsymmetrisch* und formal zweizähnig gebunden.

Wirkt dagegen Dicyandiazomethan auf Tetrakis(*tert*-butyl-isocyanid)nickel bei -10°C in *n*-Hexan-Lösung ein, so bildet sich anstelle des einfachen Substitutionsprodukts ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}_2\text{Ni}(\text{Dicyandiazomethan})$) überraschend der Ketenimin-Komplex (52) – in brutto das Ergebnis der Addition des Carbens $:\text{C}(\text{CN})_2$ an das Isocyanid-Bruchstück $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ ^[82,83].

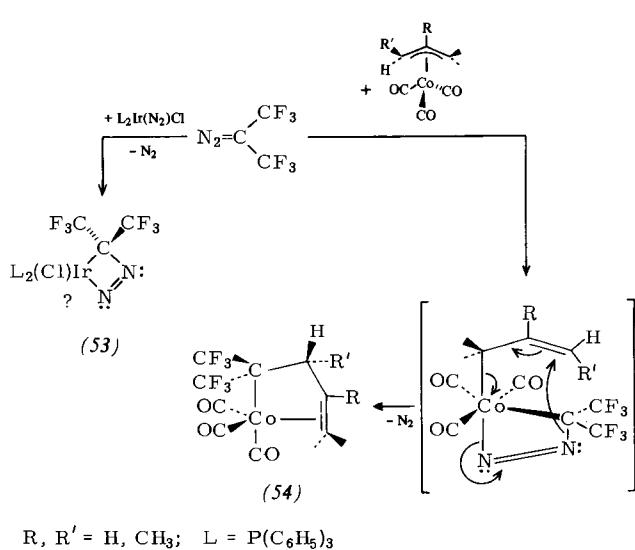


$\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$

Abgesehen davon, daß Verbindung (52) das erste Beispiel eines Heterocumulen-Systems $\text{RR}'\text{C}=\text{C}=\text{X}$ [$\text{X}=\text{O}, \text{N}-\text{R}$] ist, das über seine Kohlenstoff–Heteroatom-Doppelbindung und nicht – wie in allen anderen Spezies dieser Art – über die $\text{C}=\text{C}$ -Funktion metallkoordiniert ist, gilt der Verbindung (52) besondere Aufmerksamkeit, weil sie die Ketenimin-Bildung aus Isocyaniden und Diazoalkanen offenbar auch katalysiert.

Kein Beispiel ist für die $\pi(\text{C}=\text{N})$ -Koordination im *Strukturtyp IV* bekannt. Hier ist das Diazoalkan möglicherweise für eine Spaltung der $\text{N}=\text{N}$ -Bindung aktiviert, wie sie bei der Bildung von Ketimin-Komplexen aus Diazoalkanen eine Rolle spielen könnte^[84].

[1+3]-Cycloaddukte gehören dem *Strukturtyp V* an. Wirklich gesicherte Beispiele gibt es hierfür nicht. Zugeschrieben wurde diese Koordinationsart dem Produkt (53), das eine Diazairidacyclobuten-Struktur mit trigonal-bipyramidal konfiguriertem Zentralmetall besitzen soll^[85].



$\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3; \text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

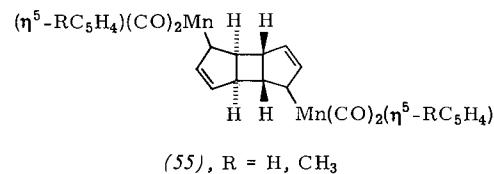
In der Regel sind jedoch Cycloaddukte dieser Art gegenüber dem Zerfall durch N_2 -Eliminierung instabil: So werden π -Allyl(tricarbonyl)cobalt-Komplexe durch $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}_2$ unter Umfunktionalisierung der π -Allyl-Systeme in die Carben-Additionsprodukte (54) übergeführt. Bei diesen Reaktionen werden 3-Butenyl-Systeme aufgebaut, die über die Olefin-Funktion sowie zusätzlich alkyl-artig als zweizähnige Chelatliganden an das Metall fixiert sind. Angesichts der milden Reaktionsbedingungen ist der Angriff freien Carbens auf das Metall-

substrat unwahrscheinlich. Vielmehr dürften zunächst 1:1-Addukte entstehen, die sich unter Aufgabe der Vierring-Struktur in die stabilen Endprodukte (54) umlagern^[86].

Das Verhalten der π -Allyl–Cobalt-Verbindungen exemplifiziert zugleich den in der Koordinationssphäre eines Metalls stattfindenden Aufbau der Diazoalkane zu komplexgebundenen Folgeprodukten. Hierfür ist aber nicht unbedingt ein Fremdligand notwendig: Die Bildung von Azin-Komplexen bei der Umsetzung von Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexen mit $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}_2$ vollzieht sich unter Bedingungen, unter denen aus der Diazokomponente normalerweise kein Perfluoracetazin gebildet wird^[85, 87, 88]. Es wird eine einleitende 1,3-dipolare Addition von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}_2$ an den Komplexrumpf L_2M angenommen. Durch Öffnung des viergliedrigen $\text{M}-\text{N}-\text{N}-\text{C}$ -Heterocyclus und Angriff eines weiteren Diazomoleküls kann das stabile Endprodukt erklärt werden. Der ausgeprägte Dipolcharakter scheint tatsächlich eine dominierende Rolle zu spielen, denn mit Trimethylsilyldiazomethan ließen sich keine definierten Metallkomplexe isolieren^[87, 88].

8. Organometall-Synthesen mit Diazocyclopentadienen und Diazoindinen

Die erfolgreiche Synthese neuer Carben- und Methylen-Komplexe aus Diazoalkanen forderte Untersuchungen an cyclischen Diazoverbindungen heraus. Dieses Arbeitsgebiet erschien um so reizvoller, als die Komplexstabilisierung carbocyclischer Carbone nach wie vor ein aktuelles Problem der Organometallchemie ist. Sollte es nicht auch möglich sein, aus Diazocyclopentadienen Cyclopentadienyliden-Komplexe zu synthetisieren? Hier waren bisher nur Teilerfolge zu verzeichnen: So entstanden bei Einwirkung der Mangankomplexe



(55), $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$

(23) auf Diazocyclopentadien anstelle der erwarteten einkernigen Cyclopentadienyliden-Komplexe überraschend deren [2+2]-Cycloaddukte (55), die nach einer Kristallstrukturbestimmung eine neuartige, tricyclische C_{10}H_8 -Brücke enthalten^[89].

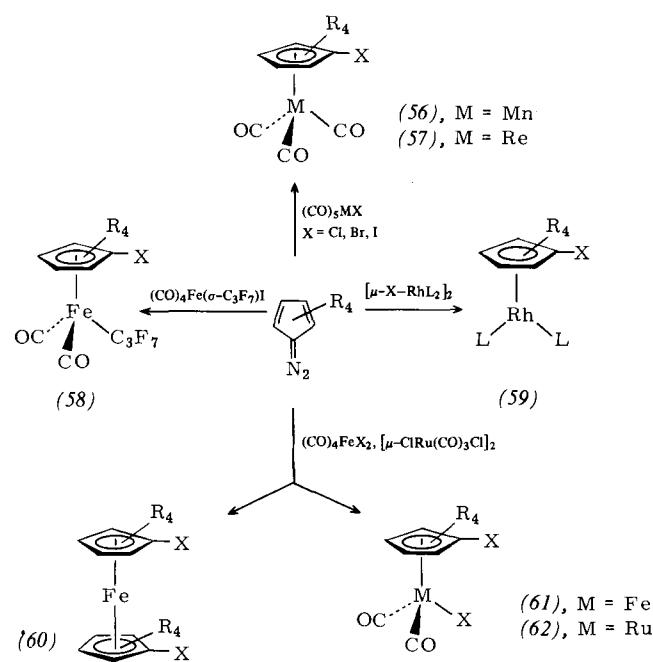
8.1. Halogencyclopentadienyl- und Halogenindenyl-Komplexe

Durch Verwendung von Carbonylhalogeniden von Mangan^[90,91,93,95], Rhenium^[94], Eisen^[92,96], Ruthenium^[97] und Rhodium^[91] als Cyclopentadienyliden- oder Indenyliden-Aczeptoren ließ sich dagegen infolge der Aromatisierungstendenz der C_5 -Systeme ein einfaches, leistungsfähiges Verfahren zur Synthese von halogenierten η^5 -Cyclopentadienyl- bzw. η^5 -Indenyl-Komplexen erschließen.

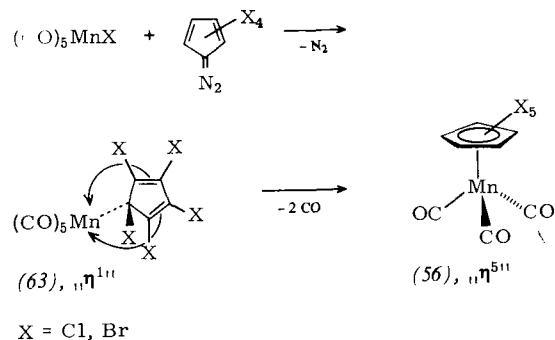
Die Ausgangsverbindungen sind leicht und in großen Mengen zugänglich^[61] und die Ausbeuten durchweg hoch oder sogar quantitativ. Für die meisten der so synthetisierten Verbindungen vom Typ (56)–(62) sind keine alternativen Methoden bekannt.

Die Frage nach dem Zeitpunkt der Stickstoff-Eliminierung muß noch unbeantwortet bleiben. Bewiesen ist indessen, daß

entweder *vor* oder *unmittelbar nach* der N_2 -Abspaltung eine Insertion der intakten Diazoverbindung bzw. des hier von abgeleiteten Carbens in die Metall—Halogen-Bindung erfolgt: Verzichtet man nämlich auf stärkeres Erwärmen, so können



neben den *pentahapto*-Derivaten auch die *monohapto*-Halogen-cyclopentadienyl-Verbindungen isoliert werden, die noch alle fünf CO-Gruppen des Ausgangsstoffes enthalten^[90, 95]. Besonders interessant ist nun, daß die η^1 -Komplexe $(CO)_5Mn(\eta^1-L)$ (63) beim Schmelzen unter heftiger CO-Entwicklung quantitativ in die η^5 -Derivate $(CO)_3Mn(\eta^5-L)$ (56), $L = z. B. C_5Br_5$ ^[95], übergehen. Anschaulich bedeutet dies, daß der dienartige η^1 -Ligand zwei CO-Liganden intern substituiert und dabei zum η^5 -System aromatisiert. Obgleich die η^1 -Zwischenstufen bisher nur vereinzelt in Substanz faßbar waren, darf man wohl annehmen, daß die meisten Synthesen dieser Art über die η^1 -Verbindungen ablaufen.

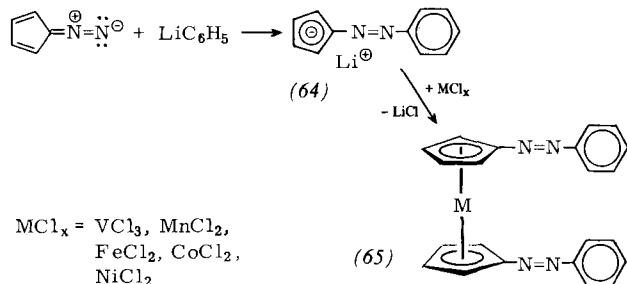


Die Dihalogen-Komplexe $(CO)_4FeX_2$, $X = Br, I$, führen sinngemäß nicht nur zu den einfach cyclopentadienlierten Produkten vom Typ (61), $R = H$, sondern bieten durch konsekutive Cyclopentadienyliden-Übertragung auch eine Möglichkeit zur Synthese der 1,1'-Dihalogen-ferrocene (60). Dabei bestimmt die Reaktivität des $—Fe(CO)_2X$ -Fragments die Produktverteilung^[96].

Das hier geschilderte Diazo-Verfahren zur Synthese substituierter π -Cyclopentadienyl-Komplexe unterscheidet sich von allen anderen Methoden prinzipiell dadurch, daß sämtliche Substitutionspositionen bereits in den Ausgangskomponenten festgelegt sind; die Halogen-Verschiebung vom Metall zum Cyclopentadienyl-Baustein erfolgt spezifisch an das ursprüngliche Diazo-Kohlenstoffatom^[98]. Damit zeichnet sich dieses Syntheseverfahren durch ein übersichtliches Baukasten-Prinzip aus. Neben der Synthese der *pentahapto*-Komplexe dürfte aber auch die von den Reaktionsbedingungen und der Produktstabilität abhängige Synthese neuartiger *monohapto*-Derivate der C_5X_5 -Liganden von Interesse sein.

8.2. Sandwichartige Phenylazocyclopentadienyl-Komplexe

An dieser Stelle sei an eine von *Pauson* und *Knox* ausgearbeitete hübsche Synthese für Bis(η^5 -phenylazocyclopentadienyl)-metall-Komplexe erinnert^[99–101]: Läßt man LiC_6H_5 auf Diazocyclopentadien einwirken, so bildet sich quantitativ das Diazotat (64), das mit wasserfreien Metallchloriden die Sandwichkomplexe (65) in recht guten Ausbeuten ergibt.



Die Verbindung (64) verhält sich hier ebenso wie das unsubstituierte Cyclopentadienid-Ion. Die Mangan-Verbindung (65) geht mit $FeCl_2$ sowie mit H_2O dieselben Reaktionen ein wie $Mn(C_5H_5)_2$ [Bildung von $(C_6H_5-N=N-\eta^5-C_5H_4)_2Fe$ bzw. $Mn(OH)_2$] und dürfte demnach wie dieses salzartig aufgebaut sein. Die anderen Verbindungen (65) gleichen in ihren physikalischen Eigenschaften den unsubstituierten Sandwich-Komplexen $(\eta^5-C_5H_5)_2M$; ihre Chemie ist noch kaum untersucht.

8.3. Einordnung der Diazo-Methode

Die Entwicklung einer leistungsfähigen Synthese für halogensubstituierte Cyclopentadienyl-Komplexe schließt eine Lücke. Selbst die Darstellung von η^5 -Monohalogencyclopentadienyl-Komplexen erforderte bisher in vielen Fällen den mühsamen Umweg über zahlreiche Reaktionsstufen^[102].

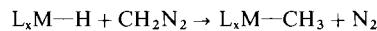
Im Gegensatz zu den für die Bereitung der unsubstituierten C_5H_5 -Komplexe universell einsetzbaren Reagentien wie LiC_5H_5 , NaC_5H_5 , C_5H_5MgBr , TiC_5H_5 und Cyclopentadien sind die Halogen-Derivate $LiC_5H_{5-n}X_n$, $NaC_5H_{5-n}X_n$, $C_5H_{5-n}X_nMgBr$, $TiC_5H_{5-n}X_n$ entweder unbekannt oder zersetzen sich infolge ihrer Thermolabilität während der Synthese. Perchlorcyclopentadien ist zwar kommerziell in Kilogramm-Mengen verfügbar, doch ist es zur Darstellung von Perchlorcyclopentadienyl-Komplexen praktisch ungeeignet. Die Tl -, $P(C_4H_9)_4$ - und $(C_2H_5)_3NH$ -Salze des C_5Cl_5 -Anions zersetzen sich in Lösung oberhalb $-30^\circ C$ und sind auch im festen Zustand nur bis ca. $-15^\circ C$ haltbar.

Für die Einführung von Halogenen in π -gebundene Cyclopentadienyl-Substituenten kennt man auch das Metallierungs/Halogenierungs-Verfahren, das in seinen besten Varianten über Organoquecksilber-Zwischenstufen verläuft und sich für die Darstellung einfacher Halogen-Derivate bewährt hat^[103]. Für Mehrfachsubstitutionen krankt es allerdings an der schwer kontrollierbaren Bildung von Isomeren-Gemischen, deren Komponenten infolge annähernd gleicher Löslichkeiten und Flüchtigkeiten weder durch gewöhnliche Löse- oder Kristallisationsoperationen noch durch Sublimation voneinander getrennt werden können; die Dünnschichtchromatographie führt nur vereinzelt zu befriedigenden Ergebnissen. Darüber hinaus ist die konsekutive Metallierung/Halogenierung wegen der extrem niedrigen Ausbeuten an perhalogenierten Cyclopentadienyl-Komplexen wiederum nur in sehr beschränktem Umfang einsetzbar. So verwundert es nicht, daß auf diese Weise gewonnenes Decachlorferrocen und -ruthenocen^[104] (Ausbeuten < 5 %) die einzigen Beispiele perhalogenierter C₅-Sandwichkomplexe geblieben sind.

Vor diesem Hintergrund ist die einfache Zugänglichkeit der Perhalogencyclopentadienyl-Systeme über Diazoverbindungen außerordentlich begrüßenswert, zumal man von Decachlorferrocen weiß, daß die stark elektronenanziehenden Substituenten die Resistenz gegen Oxidationsprozesse enorm erhöhen^[104]. Diese Verbindungen ermöglichen auch die ersten vergleichenden Studien zur Reaktivität der Metall-Cyclopentadienyl-Bindung in Abhängigkeit von der Elektronendichte im Ring und am Metallzentrum.

9. Diazoalkan-Reaktionen der Carbonylübergangsmetallhydride

Die Carben-Insertion in Metall-Wasserstoff-Bindungen nach dem Schema

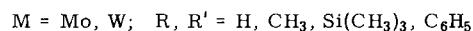
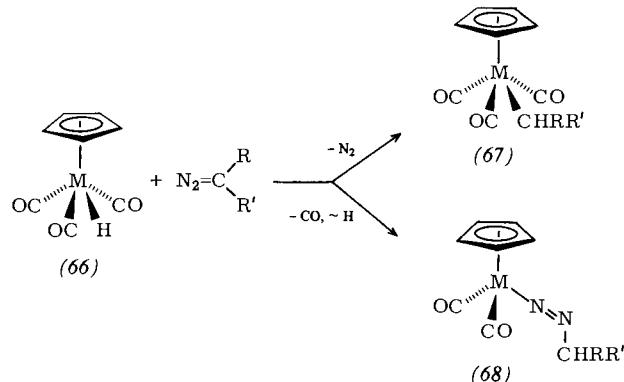


bietet eine einfache Möglichkeit zur Darstellung von Alkylmetall-Komplexen^[105-107]. In der Chemie der Carbonylmetall-Verbindungen wurde 1955 zuerst über diesen Reaktionstyp berichtet, als es mit Diazomethan gelungen war, Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methylmolybdän^[108] und -wolfram^[109,110] aus den Hydriden als erste stabile Alkyl(carbonyl)übergangsmetall-Verbindungen zu synthetisieren; Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ethylwolfram konnte aus (η^5 -C₅H₅)W(CO)₃H und Diazoethan erhalten werden^[110]. Unter speziellen Reaktionsbedingungen läßt sich auf analoge Weise (CO)₅MnH in (CO)₅MnCH₃ überführen^[111,112]. Bis(η^5 -cyclopentadienyl)hydridorhenium reagiert dagegen nicht mit Diazomethan^[113]. Während über Versuche zur Methylen-Insertion in Tetracarbonyl(hydrido)cobalt bisher nichts bekannt ist, bildet das analoge HCo(PF₃)₄ bereits bei -50°C mit Diazomethan zunächst den in Substanz isolierbaren Oxonium-Komplex $[(C_2H_5)_2OCH_3]^+[Co(PF_3)_4]^-$, der sich oberhalb von 0°C zu 94 % in das Methyl-Derivat CH₃Co(PF₃)₄ und zu 6 % in das Ethyl-Derivat C₂H₅Co(PF₃)₄ überführen läßt^[114]; letzteres wandelt sich zwar unter milden Bedingungen unter Ethylen-Entwicklung wieder in das Hydrid um^[115], doch macht seine Bildung über das Oxonium-Salz auf einen interessanten mechanistischen Aspekt der Reaktion stark sau-

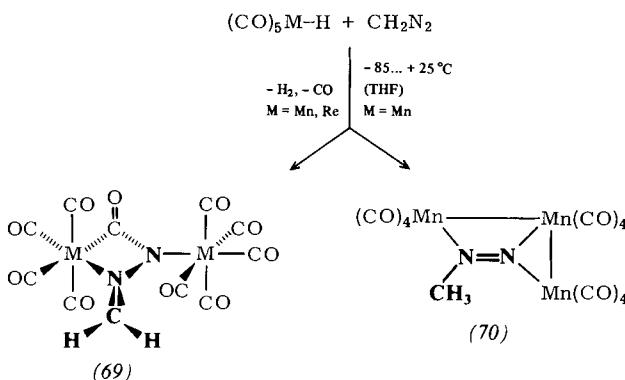
rer Übergangsmetallhydride mit einfachen Diazoalkanen aufmerksam^[51].

Insgesamt scheint die präparative Anwendung der Metallhydrid-Alkylierung mit aliphatischen Diazoverbindungen Einschränkungen zu unterliegen, die hauptsächlich vom Ausmaß der organometallkatalysierten Diazoalkan-Zersetzung diktiert werden, zumal Carbonylhydride durchweg Säurecharakter besitzen^[116].

Wie eine neuere vergleichende Studie an den Modellsystemen (66) zeigt, ist das Verhalten der Diazoalkane gegenüber Carbonylmetallhydriden wesentlich komplizierter als bisher vermutet^[117-119]. Die Alkylen-Insertion zu den Alkyl-Komplexen (67) trägt meistens nur wenig zum Reaktionsgeschehen bei. Unter den Produkten dominieren dann die stickstoffhaltigen Derivate (68), in denen die C-protonierten Diazoalkane als einzähnige Drei-Elektronen-Liganden vorliegen. Diese unter Carbonyl-Substitution und 1,4-Wasserstoff-Verschiebung verlaufenden Reaktionen ermöglichen die elegante Darstellung der vorher unbekannten *Alkylazo*-Komplexe. Eine Kristallstrukturanalyse am Komplex (68), M=W, R=R'=H, bestätigte die vorgeschlagene Geometrie und weist der N-N-Bindung (122 pm) Doppelbindungscharakter zu^[120].



Auch mit anderen einfachen Carbonylhydriden tritt die CH₂-Insertion hinter der Bildung stickstoffhaltiger Produkte zurück: Bereits ab -80°C reagiert die schwache Säure (CO)₅MnH in Tetrahydrofuran mit Diazomethan unter CO- und H₂-Abspaltung! In den bei Raumtemperatur isolierbaren Produkten (69), M=Mn, und (70) sind das konstitutionell unveränderte Diazomolekül bzw. die davon abgeleitete Methylazo-Gruppe inkorporiert, ohne daß das säurelabile Diazosubstrat fragmentiert worden wäre^[122,123]. Das weniger reaktive homologe (CO)₅ReH zeigt ein prinzipiell gleichartiges Verhalten^[121].



Die zu den cyclischen Komplexen (69) und (70) führenden Reaktionen sind die ersten Beispiele für die Koordination von Diazomethan an Metall-Zentren über seine *beiden* Stickstoffatome. Die Bildung dieser Komplexe macht deutlich, daß die Basizität des Kohlenstoffatoms nicht unbedingt über die besondere Reaktivität von Diazomethan gegenüber Metallverbindungen entscheiden muß. Die primären Reaktionsschritte können sich auch ausschließlich an der Diazo-Funktion abspielen, sofern die Organometall-Komponente die strukturchemischen Voraussetzungen bietet. Die Darstellung von μ_3 -CH₃N₂[Mn(CO)₄]₃ (70) weist erneut auf die Nützlichkeit von Diazomethan zur Synthese von Alkylazo-Komplexen hin. Diese Komplexe werden zur Zeit sowohl unter strukturchemischen Aspekten als auch wegen ihrer Relevanz für Probleme der Stickstoff-Fixierung intensiv untersucht^[124].

10. Schlußbemerkung

Was haben wir gelernt? Erstens: Diazoalkane sind vielseitige Reagenzien zum Aufbau einer großen Zahl von Ligandsystemen an Übergangsmetall-Substraten. Die bisher aus aliphatischen Diazoverbindungen synthetisierten Komplexe gehören den folgenden Stoffklassen an: 1. *Stickstoffreie Verbindungen*: Alkyl-, Olefin-, Acetylen-, Carben-, μ -Methylen-, η^2 -Keten-, μ -Methylidin-Komplexe, Carben-Addukte (Metallacyclen), σ - und π -Halogencyclopentadienyl- sowie π -(1-Halogenindenyl)-Komplexe und halogenierte Sandwichkomplexe vom Ferrocen-Typ. 2. *Stickstoffhaltige Verbindungen*: Distickstoff-Komplexe, σ - und π -koordinierte Diazoalkan-Derivate, cyclische Diazoalkan-Derivate, Alkylazo-, Carben-Chelat-, Ketenimin-, Ketimin-, Ketazin-, und Iminoamid-Komplexe.

Zweitens hat sich ergeben, daß die Reaktionen von Organometall-Verbindungen mit Diazoalkanen eine ausgeprägte Konstitutionsabhängigkeit aufweisen. Die von Diazo-cyclopentadien und seinen Derivaten bzw. von Diazoinden ausgehenden Synthesen der π -Halogencyclopentadienyl- sowie π -Halogenindenyl-Komplexe vom Cymantren-Typ^[*] sind an Einfachheit und Ergiebigkeit kaum mehr zu überbieten. Die σ -Halogencyclopentadienyl-Zwischenstufen lassen sich isolieren. Im Zuge der repetierenden Cyclopentadienylierung sind auch halogenierte Sandwich-Verbindungen erhältlich. Acyclische Diazo-Verbindungen bilden bevorzugt Carben- oder μ -Methylen-Komplexe; falls die Metallsubstrate jedoch zur Carben-Insertion befähigte Metall-Hydrid- oder Metall-Halogen-Funktionen enthalten, entstehen hauptsächlich Alkyl- und/oder Alkylazo-Komplexe. Die Bildung cyclischer Carben-Additionsprodukte ist an das Vorliegen zusätzlicher basischer Zentren in der Diazokomponente gebunden. So ergeben Diazomalonester-Derivate durch [2+3]-Carben-Additionen fünfgliedrige Metallacyclen. Komplexierte Carbene sind bei Verwendung α -mercurierter Diazoalkane zu erwarten. Vereinzelt lassen sich auch die unfragmentierten Diazomoleküle an Übergangsmetallzentren fixieren. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, sind die 1:1-Addukte gewöhnlich ziemlich instabil, was auf ihren dominierenden Primärstufen-Charakter hinweist.

Die Fülle der sich über den gesamten Bereich der Organometall-Komplexchemie erstreckenden Produkte kann jedoch nicht verbergen, daß reaktionsmechanistische Prinzipien ge-

genwärtig nur in groben Ansätzen erkennbar sind. Viele Detailfragen harren noch ihrer Klärung, die vermutlich dadurch erschwert wird, daß häufig nicht ohne weiteres vorhersehbare katalytische Reaktionen die Stöchiometrie überlagern. Die Zukunft der metallorganischen Diazoalkan-Chemie muß daher über die aussichtsreiche präparative Fortentwicklung hinzu auch eingehenden mechanistischen Studien gewidmet sein.

Mein Dank gilt Professor Henri Brunner für die großzügige Unterstützung der hier zitierten eigenen Arbeiten. Ausdauernde, gewissenhafte und ergiebige experimentelle Mitarbeit verdanke ich Frl. B. Reiter, Frl. I. Schweizer, Frl. I. Steffl, Herrn H. Biersack, Herrn M. Huber und Herrn J. Plank. Für die Röntgen-Strukturanalysen bin ich Professor J. L. Atwood (University/Alabama, USA), Professor I. Bernal (Houston/Texas, USA), Professor B. L. Haymore (Bloomington/Indiana, USA), Dr. C. Krüger (Mülheim/Ruhr), Dr. A. D. Redhouse (Salford/Großbritannien) und Professor M. L. Ziegler (Heidelberg) sowie deren Mitarbeitern mit besonderem Dank verbunden. Dr. K. K. Mayer (Regensburg) danke ich für seinen engagierten Einsatz bei der Interpretation der Massenspektren, Professor P. S. Skell für seine Gastfreundschaft während meines Aufenthalts an der Pennsylvania State University. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie, die Ethyl Corporation (Ferndale/Michigan, USA), die Degussa Hanau, die Fa. Riedel-de Haen und die Görres-Gesellschaft zur Pflege der Wissenschaft ließen uns finanzielle Unterstützung zuteil werden.

Eingegangen am 14. November 1977,
in gekürzter Fassung am 12. Mai 1978 [A 245]

- [1] R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 (1955).
- [2] F. Weygand, H. Bestmann, Angew. Chem. 72, 535 (1960).
- [3] B. Eistert in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963, Band 1, S. 356.
- [4] B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller). 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1968, Bd. X/4, S. 473.
- [5] W. Kirmse: Carbene Chemistry. 2. Aufl. Academic Press, New York 1971.
- [6] M. Regitz: Diazoalkane – Eigenschaften und Synthesen. Thieme, Stuttgart 1977.
- [7] E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. 24, 407 (1970); 30, 353 (1972); Nobel-Vortrag, Stockholm, 11. Dez. 1973; vgl. Angew. Chem. 86, 651 (1974) und Adv. Organomet. Chem. 14, 1 (1976).
- [8] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, Chem. Rev. 72, 545 (1972).
- [9] F. A. Cotton, C. M. Lukehart, Prog. Inorg. Chem. 16, 487 (1972).
- [10] D. Sellmann, Angew. Chem. 86, 692 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 639 (1974).
- [11] J. Chatt, J. Organomet. Chem. 100, 17 (1975).
- [12] H. Meier, K.-P. Zeller, Angew. Chem. 87, 52 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 32 (1975).
- [13] P. Yates, J. Am. Chem. Soc. 74, 5376 (1952).
- [14] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 556 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 599 (1974).
- [15] H. Staudinger, E. Anthes, F. Pfenninger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 1928 (1916).
- [16] Ch. Rüchardt, G. N. Schrauzer, Chem. Ber. 93, 1840 (1960).
- [17] B. Dorer, E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 2683 (1974).
- [18] W. A. Herrmann, J. Plank, Angew. Chem. 90, 555 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 525 (1978).
- [19] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).
- [20] P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Academic Press, New York 1974, Bd. 1, S. 257.
- [21] D. Uvalić, Dissertation, Universität Bochum 1969, S. 25ff.
- [22] H. Bönnemann, B. Bogdanović, D. Uvalić, G. Schomburg, G. Wilke, Proc. Int. Conf. Organomet. Chem. 4th, Abstracts J4 (1969).
- [23] Siehe [20], dort S. 340.
- [24] Siehe [21], dort S. 36ff.
- [25] I. Moritani, Y. Yamamoto, H. Konishi, Chem. Commun. 1969, 1457.
- [26] M. M. Bagga, G. Ferguson, J. A. D. Jeffreys, C. M. Mansell, P. L. Pauson, I. C. Robertson, J. G. Sime, Chem. Commun. 1970, 672.

[*] Cymantren hat die Formel (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃.

- [27] H. Werner, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4976 (1968).
- [28] F. D. Mango, I. Dvoretzky, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1654 (1966).
- [29] H. Rathjen, Dissertation, Universität Marburg 1939 (erschienen Marburg 1943); H. Meerwein, H. Rathjen, H. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 75, 1610 (1942).
- [30] B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetskii, E. I. Tinyakova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. Khim.* 202, 871 (1972); *Dokl. Phys. Chem.* 202, 95 (1972).
- [31] B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, T. G. Golenko, Yu. V. Korshak, E. I. Tinyakova, *Eur. Polym. J.* 10, 901 (1974).
- [32] B. A. Dolgoplosk, T. G. Golenko, K. L. Makovetskii, I. A. Oreshkin, E. I. Tinyakova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 216, 807 (1974); *Dokl. Chem.* 216, 380 (1974).
- [33] T. G. Golenko, B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetskii, I. Ya. Ostrovskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. Khim.* 220, 863 (1975); *Dokl. Phys. Chem.* 220, 80 (1975).
- [34] B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetskii, E. I. Tinyakova, T. G. Golenko, I. A. Oreshkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1976, 1084; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* 25, 1053 (1976).
- [35] B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetskii, E. I. Tinyakova, I. A. Oreshkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 228, 1109 (1976); *Dokl. Chem.* 228, 415 (1976).
- [36] J. P. Arbie, Y. Chauvin, D. Commereuc, J.-P. Soufflet, *Makromol. Chem.* 175, 861 (1974).
- [37] C. P. Casey, H. E. Tuinstra, M. C. Saeman, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 608 (1976).
- [38] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7808 (1974).
- [39] T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* 16, 283 (1977); zit. Lit.
- [40] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. J. Doyle, M. F. Lappert, *Chem. Soc. Rev.* 2, 99 (1973).
- [41] W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 108, 486 (1975).
- [42] V. Franzen, *Chem.-Ztg.* 81, 359 (1957).
- [43] R. Huisgen, H. König, G. Binsch, H. J. Sturm, *Angew. Chem.* 73, 368 (1961).
- [44] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 86, 345 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 335 (1974).
- [45] A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 88, 652 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 615 (1976).
- [46] A. D. Redhouse, *J. Organomet. Chem.* 99, C 29 (1975).
- [47] W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 108, 3412 (1975).
- [48] E. O. Fischer, W. Held, *J. Organomet. Chem.* 112, C 59 (1976).
- [49] M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Zeiner, P. S. Skell, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 88, 761 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 695 (1976).
- [50] I. A. Tikhonova, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 25, 229 (1976); *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* 25, 225 (1976).
- [51] Literaturübersicht: W. A. Herrmann, *Habilitationsschrift, Universität Regensburg* 1977.
- [52] M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, W. A. Herrmann, J. Plank, unveröffentlichte Ergebnisse 1978.
- [53] W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* 97, 245 (1975).
- [54] A. D. Redhouse, University of Salford (England), persönliche Mitteilung, 23. Juli 1976.
- [55] A. Wojciecki, F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 17, 77 (1961); H. G. Schuster-Woldan, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1657 (1966).
- [56] W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 111, 1077 (1978).
- [57] a) W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* 140, 73 (1977); b) W. A. Herrmann, I. Schweizer, unveröffentlichte Ergebnisse 1976.
- [58] W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard, I. Bernal, *Angew. Chem.* 89, 342 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 334 (1977).
- [59] M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann, I. Steffl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [60] K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4998 (1974); *J. Organomet. Chem.* 97, 283 (1975).
- [61] W. S. Lee, H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 127, 87 (1977).
- [62] K. K. Mayer, W. A. Herrmann, *Org. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [63] W. A. Herrmann, I. Schweizer, M. Creswick, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [64] M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 89, 557 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 555 (1977).
- [65] W. A. Herrmann, I. Steffl, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [66] M. Regitz, *Synthesis* 1972, 351; vgl. M. F. Lappert, J. S. Poland, *Adv. Organomet. Chem.* 9, 397 (1970).
- [67] A. Fadini, E. Glözbach, P. Krommes, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* 149, 297 (1978) und frühere Arbeiten über „Metallorganische Di-azokane“.
- [68] T. DoMinh, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6785 (1967).
- [69] O. P. Strausz, T. DoMinh, J. Font, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1930 (1968).
- [70] P. S. Skell, S. J. Valenty, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5042 (1973).
- [71] S. J. Valenty, P. S. Skell, *J. Org. Chem.* 38, 3937 (1973).
- [72] O. P. Strausz, G. J. A. Kennepohl, F. X. Garneau, T. DoMinh, B. Kim, S. Valenty, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5723 (1974).
- [73] E. O. Fischer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 100, 59 (1975).
- [74] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 86, 895 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 812 (1974).
- [75] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 97, 1 (1975).
- [76] A. Albini, H. Kisch, *Top. Curr. Chem.* 65, 105 (1976).
- [77] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 84, C 25 (1975).
- [78] M. M. Bagga, P. E. Baikie, O. S. Mills, P. L. Pauson, *Chem. Commun.* 1967, 1106; P. E. Baikie, O. S. Mills, *ibid.* 1967, 1228.
- [79] W. A. Herrmann, I. Schweizer, *Z. Naturforsch. B* 33, 911 (1978).
- [80] S. Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama, Y. Tatsuno, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 626.
- [81] A. Nakamura, T. Yoshida, M. Cowie, S. Otsuka, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2108 (1977).
- [82] S. Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama, Y. Tatsuno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1105.
- [83] D. J. Yarrow, J. A. Ibers, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8590 (1973).
- [84] W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 107, 2899 (1974).
- [85] J. Clemens, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1620; J. Clemens, R. E. Davis, M. Green, J. D. Oliver, F. G. A. Stone, *Chem. Commun.* 1971, 1095; F. G. A. Stone, *Pure Appl. Chem.* 30, 551 (1972).
- [86] J. Clemens, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 93.
- [87] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, Lj. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.* 1971, 400.
- [88] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 514.
- [89] W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Angew. Chem.* 90, 817 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, Nr. 10 (1978).
- [90] V. W. Day, B. R. Stults, K. J. Reimer, A. Shaver, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1227 (1974); 96, 4008 (1974).
- [91] K. J. Reimer, A. Shaver, *J. Organomet. Chem.* 93, 239 (1975); *Inorg. Chem.* 11, 2707 (1975).
- [92] W. A. Herrmann, M. Huber, *J. Organomet. Chem.* 136, C 11 (1977).
- [93] W. A. Herrmann, B. Reiter, M. Huber, *J. Organomet. Chem.* 139, C 4 (1977).
- [94] W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 111, 2458 (1978).
- [95] W. A. Herrmann, M. Huber, *J. Organomet. Chem.* 140, 55 (1977).
- [96] W. A. Herrmann, M. Huber, *Chem. Ber.* 111, 3124 (1978).
- [97] W. A. Herrmann, B. Reiter, unveröffentlichte Ergebnisse 1978.
- [98] Vgl. die Röntgen-Strukturanalyse von 1-Bromindenyl(tricarbonyl)-mangan: M. B. Honan, J. L. Atwood, I. Bernal, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [99] P. L. Pauson, XVII. Int. Conf. Pure Appl. Chem., München 1959, Verlag Chemie, Weinheim 1959, Bd. 1, S. 27.
- [100] P. L. Pauson, G. R. Knox, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1959, 56.
- [101] P. L. Pauson, G. R. Knox, US-Pat. 3276514 (1966), Ethyl Corporation; *Chem. Abstr.* 66, 28902 (1967).
- [102] M. Cais, N. Narkis, *J. Organomet. Chem.* 3, 269 (1965).
- [103] A. N. Nesmeyanov, *Adv. Organomet. Chem.* 10, 1 (1972).
- [104] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3239 (1970); 95, 870 (1973).
- [105] D. Seyerth, *Chem. Rev.* 55, 1155 (1955).
- [106] M. F. Lappert, B. Prokai, *Adv. Organomet. Chem.* 5, 225 (1967).
- [107] M. F. Lappert, J. S. Poland, *Adv. Organomet. Chem.* 9, 397 (1970).
- [108] T. S. Piper, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* 42, 625 (1955); J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956).
- [109] E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 47 (1955).
- [110] H. O. Stahl, Dissertation, Technische Hochschule München 1957, S. 81.
- [111] W. Hieber, G. Wagner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 618, 24 (1958); Z. Naturforsch. B 12, 478 (1957); B 13, 339 (1958).
- [112] W. Hieber, G. Wagner, DBP 1053504 (1959), BASF; *Chem. Abstr.* 55, 9282 (1961).
- [113] M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1958, 3916.
- [114] Th. Kruck, W. Lang, N. Derner, M. Stadler, *Chem. Ber.* 101, 3816 (1968); auch das homologe $\text{CH}_3\text{Rh}(\text{PF}_3)_4$ konnte inzwischen auf dieselbe Weise dargestellt werden; Th. Kruck, persönliche Mitteilung, 25. Nov. 1975.
- [115] Th. Kruck, G. Sylvester, I. P. Kunau, Z. Anorg. Allg. Chem. 396, 165 (1973).
- [116] H. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* 72, 231 (1972).
- [117] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 87, 358 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 355 (1975).
- [118] W. A. Herrmann, H. Biersack, *Chem. Ber.* 110, 896 (1977).
- [119] M. F. Lappert, J. S. Poland, *Chem. Commun.* 1969, 1061.
- [120] G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, im Druck.

- [121] W. A. Herrmann, H. Biersack, unveröffentlichte Ergebnisse 1975.
- [122] W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Biersack, K. K. Mayer, R. D. Minard, *Angew. Chem.* 88, 191 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 164 (1976).
- [123] W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Angew. Chem.* 88, 379 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 368 (1976).
- [124] D. Sutton, *Chem. Soc. Rev.* 4, 443 (1975).
- [125] I. Bernal, M. Creswick, W. A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse 1978.
- [126] P. Hoffmann, Universität Erlangen-Nürnberg, persönliche Mitteilung. Vgl. hierzu auch die Analogie zwischen Cyclopropan-Dianion- und überbrückten d^{10} - d^{10} -Komplexen [A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2047 (1978)].
- [127] R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5225 (1977).
- [128] E. L. Muetterties, *Angew. Chem.* 90, 577 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 545 (1978).
- [129] P. Hong, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 150, 279 (1978).
- [130] K. Dahl Schramm, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2932 (1978).
- [131] a) B. E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.* 12, 135 (1974); b) B. Cetinkaya, M. F. Lappert, C. M. McLaughlin, K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1591; c) T. Yamamoto, A. R. Garber, J. R. Wilkinson, Ch. B. Boss, W. E. Streib, L. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 354; d) L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6578 (1975); e) L. Pope, P. Sommerville, M. Laing, K. J. Hudson, J. R. Moss, *J. Organomet. Chem.* 112, 309 (1976).

Elektrostatik, die chemische Bindung und Stabilität von Molekülen

Von Sidney W. Benson^[*]

Auf dem Virial-Theorem basierende elektrostatische Modelle verheißen eine zuverlässige und genaue Methode zur Voraussage der Bildungswärmen von Molekülen und Radikalen. So wird das „Prinzip der alternierenden Polarität“, wonach diejenigen Verbindungen am stabilsten sind, in denen Atome gegensätzlicher Polarität aneinander gebunden sind, quantitativ durch elektrostatische Modelle beschrieben. Modelle mit fixierten Partialladungen geben ΔH_f^0 von Kohlenwasserstoffmolekülen und -radikalen wieder. Durch Berücksichtigung von Polarisationseffekten, deren Energiebeiträge klein sind, werden auch Dipolmomente von Kohlenwasserstoffen vorhersagbar. Ein allgemeineres Modell mit starker Polarisationswechselwirkung befindet sich noch in Entwicklung; sein Anwendungsbereich soll sowohl ΔH_f^0 -Werte als auch Dipolmomente polarer Moleküle erfassen.

1. Einleitung

Eines der vornehmsten Ziele der Theoretischen Chemie besteht darin, bei vorgegebenen Bedingungen (Zusammensetzung, Volumen, Temperatur, Lösungsmittel) die Gleichgewichtskonstanten (Zustände) für alle möglichen stöchiometrischen Reaktionen vorherzusagen. Dies setzt die Kenntnis von Bildungswärmen, Entropien und Wärmekapazitäten der Reaktanden und Produkte voraus und ist ein notwendiger erster Schritt zum weiterreichenden Ziel der Vorhersage von Reaktionsgeschwindigkeiten für diese Gleichgewichtsreaktionen. Mit ab-initio-Methoden ist diese Aufgabe jetzt und in naher Zukunft undurchführbar. Die vielen empirischen quantenmechanischen Verfahren sind zwar mehr oder weniger ermutigend, doch hat noch keines davon die notwendige Genauigkeit für ΔH_f^0 (< 1 kcal/mol) erreichen können.

Bei einer alternativen, ebenfalls empirischen Näherung wird versucht, aus experimentellen Daten mit Hilfe physikalischer Gesetze Verallgemeinerungen zu gewinnen. Dieser Ansatz hat sich als sehr fruchtbar erwiesen und gipfelt in einer Hierarchie von Additivitätsgesetzen^[1], welche die meisten ΔH_f^0 -, S^0 - und C_p^0 -Werte innerhalb der experimentellen Sicherheit reproduzieren können. Die mit einem solchen „Gesetz der Additivität von Gruppeneigenschaften“ erreichbare Genauigkeit leidet je-

doch unter mindestens zweierlei: Die erste Schwäche besteht darin, daß eine umfassende Datenbasis notwendig ist, um die empirischen Zahlenwerte festzulegen. Eine Gruppe wird als vielwertiges Atom mit allen seinen Liganden definiert. Ein typisches Beispiel ist die Methylgruppe in Kohlenwasserstoffen, hier geschrieben als $C-(H)_3(C)$. Da ein gesättigtes Kohlenstoffatom vier einwertige Liganden trägt, gibt es ungefähr 10^4 mögliche Gruppen aus einem zentralen Kohlenstoffatom und Kohlenstoff selbst und neun anderen Elementen als mögliche Liganden. Dreiwertige Elemente wie Stickstoff ergäben 10^3 Gruppen und so weiter. Es existieren jedoch keine 10^4 genauen ΔH_f^0 -Werte, die eine derartige Datenbasis liefern könnten.

Die zweite Schwäche hat mit der Tatsache zu tun, daß für stark polare Verbindungen (z.B. solche mit zwei oder mehr Substituenten wie F, CN, OH, NO₂ usw.) die Abweichungen von der Gruppenadditivität 6 kcal/mol überschreiten. Ebenso müssen, um die bekannten ΔH_f^0 -Werte zu reproduzieren, für stark verzweigte Verbindungen mit „gespannten“ Konfigurationen besondere Korrekturen eingeführt werden. Es gibt jedoch eine Reihe von einfachen und auch weniger einfachen empirischen Schemata für die Korrektur der Ringspannung^[2, 3], so daß sie kein so schwieriges Problem wie die Polarität bildet.

Diese zuletzt genannten Probleme der Gruppenadditivität, die von polaren und sterischen Wechselwirkungen herühren, sind nicht schwerwiegend, da hierfür Korrekturschemata zu

[*] Prof. Dr. S. W. Benson
Chemistry Department, University of Southern California
Los Angeles, CA 90007 (USA)