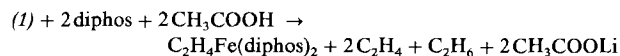
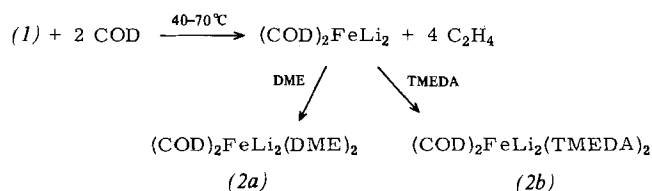


Mit Essigsäure und Ethylenbis(diphenylphosphan) (diphos) reagiert (1) zu  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{diphos})_2$ <sup>[5]</sup> gemäß



Gegenüber Butadien zeigt (1) in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Alkohol oder  $\text{ZnCl}_2$  die bekannte Aktivität von Eisen(0)-Katalysatoren<sup>[6]</sup>.

Mit Kohlenmonoxid (1 atm) setzt sich (1) bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Aufnahme von vier Äquivalenten CO sowie Abgabe von vier Äquivalenten  $\text{C}_2\text{H}_4$  um. Mit 1,5-Cyclooctadien (COD) reagiert (1) bei  $40-70^\circ\text{C}$  zu  $(\text{COD})_2\text{FeLi}_2$  [isoliert als kristallines (2a) oder (2b)],



womit die Reihe isoelektronischer Übergangsmetall-Cyclooctadien-Komplexe der 3d-Elemente der 8. Nebengruppe – nämlich  $(\text{COD})_2\text{Ni}$ <sup>[7]</sup>,  $(\text{COD})_2\text{CoLi}$ <sup>[2]</sup> sowie  $(\text{COD})_2\text{CoK}$ <sup>[2a,3]</sup>,  $(\text{COD})_2\text{FeLi}_2$  – nun ebenfalls vollständig ist.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[8]</sup> von (1) zeigt das Fe-Zentrum in einer verzerrt-oktaedrischen Umgebung mit vier äquatorialen  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Liganden und zwei Li-Atomen in den

wie bei  $(\text{COD})_2\text{CoLi}(\text{THF})_2$ <sup>[2b]</sup> auf starke Ionenpaar-Wechselwirkungen der tetraedrisch umgebenen Li-Atome mit den olefinischen C-Atomen. Die Li–Fe-Abstände betragen 2.619 Å.

Die Methode der reduktiven  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ablösung mittels Alkalimetall ist auch bei anderen  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Verbindungen anwendbar und hat sich mit anderen Komplexbildnern statt Olefinen – etwa mit Phosphanen oder molekularem Stickstoff – ebenfalls bewährt.

Eingegangen am 1. März 1979 [Z 249b]

- [1] K. Jonas, Angew. Chem. 87, 809 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 752 (1975); K. R. Pörschke, Dissertation, Universität Bochum 1975.
- [2] a) K. Jonas, DOS 2724 111 (1978), Studiengesellschaft Kohle mbH; b) K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 808 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 767 (1976).
- [3] E. Deffense, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [4] L. Schieferstein, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- [5] G. Hata, H. Kondo, A. Miyake, J. Am. Chem. Soc. 90, 2278 (1968).
- [6] M. Hidai, Y. Uchida, A. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38, 1243 (1965); A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta, Tetrahedron Lett. 1967, 2037.
- [7] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).
- [8] Kristalldaten:  $a = 12.279(1)$ ,  $b = 13.069(1)$ ,  $c = 16.336(2)$  (alle Angaben in  $10^{-10}\text{m}$ ), Raumgruppe  $\text{Pbcn}$ ,  $Z = 4$ , 2965 Reflexe ( $\text{MoK}_\alpha$ ), davon 1477 unbeobachtet ( $2\sigma$ ),  $R = 0.078$ .
- [9] N. Rösch, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 13, 2656 (1974).

## Elektronenstruktur von $\mu$ -Methylen-Übergangsmetallkomplexen<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter Hofmann<sup>[\*]</sup>

Neben den klassischen Übergangsmetall-Carbenkomplexen des Typs (1) sind in jüngster Zeit auch  $\mu$ -Methylenkomplexe mit  $\text{M}_2\text{C}$ - (oder  $\text{MM}'\text{C}$ -)Dreiringstruktur wie (2a)–(2d) synthetisch und strukturanalytisch erschlossen worden<sup>[1]</sup>, denen als Zwischenglieder der Reihe Cyclopropane ( $\text{C}_3$ -Ring) . . . Metall-Olefin-Komplexe ( $\text{MC}_2$ -Ring) . . . dreikernige Metallcluster ( $\text{M}_3$ -Ring) theoretisches sowie praktisches Interesse zukommt.

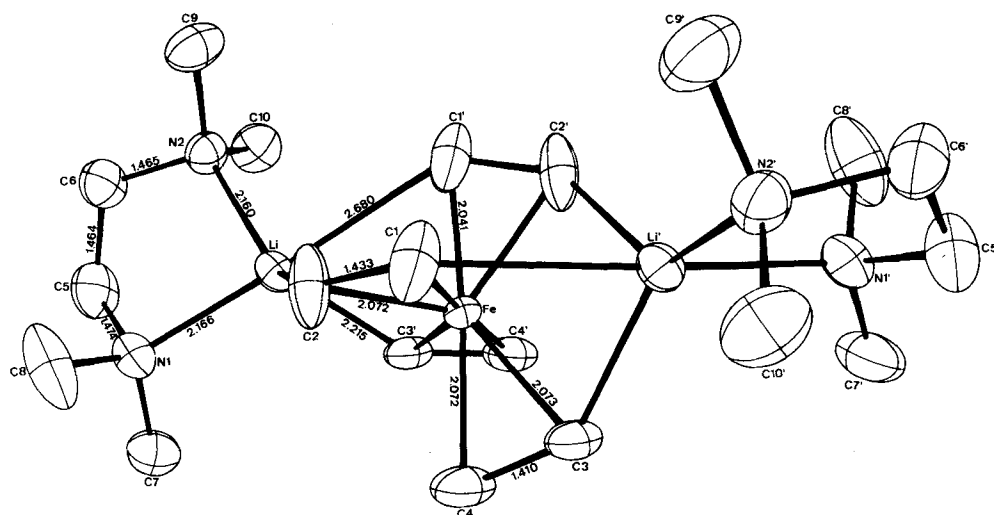
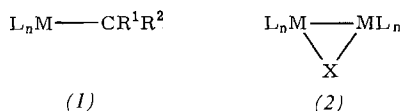


Abb. 1. Struktur von  $(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{FeLi}_2(\text{TMEDA})_2$  (1) im Kristall; Bindungslängen in Å.

apicalen Positionen. Der Eisen-Olefin-Teil hat ungefähr die für  $d^{10}$ -Systeme mit Ethylenliganden erwartete Geometrie<sup>[9]</sup>. Eine zweizählige kristallographische Achse verläuft durch das Eisenatom und halbiert den Vektor  $\text{C1}-\text{C1}'$ . Kurze Li–C-Abstände (Li–C2: 2.174, Li–C3': 2.215 Å) deuten

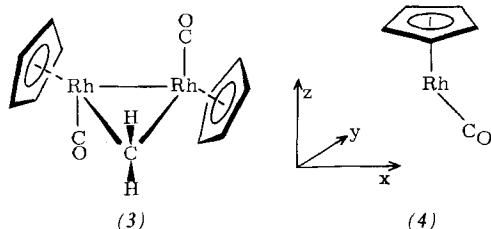
[\*] Priv.-Doz. Dr. P. Hofmann  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



Beispiele röntgenographisch gesicherter Moleküle des allgemeinen Typs (2).

$ML_n$	X	
$(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)$	$CH_2$	(2a)
$(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)$	$CHCOOR$	(2b)
$(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2$	$CH_2$	(2c)
$Fe(CO)_3(olefin)$	$CHR$	(2d)
$(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)$	$CO$	(2e)
$Fe(CO)_4$	$C=C(C_6H_5)_2$	(2f)
$(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2$	$C=CHC_6H_5$	(2g)
$(\eta^5-C_5H_5)Ir(CO)$	$C_6H_4$	(2h)



Am Rhodiumkomplex (2a), dessen röntgenographisch bestimmte Geometrie<sup>[2]</sup> in (3) wiedergegeben ist, lassen sich mit MO-Berechnungen<sup>[3]</sup> exemplarisch Aussagen zur Elektronenstruktur solcher einfach methylenverbrückter Systeme ableiten. Eine Analyse<sup>[4]</sup>, welche die Molekülorbitale von (2a) auf der Basis der MOs einer  $CH_2$ -Gruppe und zweier  $d^8-(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)$ -Sechzehelektronenfragmente (4) dar-

stellt, ermöglicht dabei eine besonders einfache Beschreibung der Bindungssituation. Die Valenzorbitale für (4) (Abb. 1, links) erklären sich plausibel aus den schon beschriebenen<sup>[5]</sup> MOs eines Halbsandwichkomplexes wie  $CpRh(CO)_2$  und den störungstheoretischen Konsequenzen des Fehlens eines CO-Liganden: Die Aufhebung von  $\sigma$ -Antibindungen sowie der Verlust an  $\pi$ -Rückbindung führen unter entsprechenden Energieänderungen zum HOMO  $2a''$  und LUMO  $3a'$  von (4) (beide MOs sind in Richtung auf den fehlenden Liganden hybridisiert) und zu den energetisch etwas von den Grenzorbitalen abgesetzten übrigen d-Niveaus  $2a'$ ,  $1a'$  und  $1a''$  des  $CpRh(CO)$ <sup>[6a]</sup>.

Zwei identische Einheiten (4) bauen das zur Bindung der  $\mu$ -Methylengruppe in (2a) geeignete Teilerüst (5) auf. Berechnungen an (5) mit einer Geometrie, wie sie die  $Cp_2Rh_2(CO)_2$ -Gruppierung im Komplex aufweist<sup>[6b]</sup>, liefern das in Abbildung 1 (rechts) gezeigte MO-Schema.

Als niedrigste Acceptorfunktion resultiert – bei für (5) passender Achsenwahl – das in der xy-Ebene  $\pi$ -antibindende Molekülorbital  $\pi_{xy}^*$ , als höchstes besetztes Niveau die bindende Linearkombination ( $\sigma$ ) zweier  $3a'$ -Orbitale von (4). Zu starker Aufspaltung führt auch die Wechselwirkung der beiden  $1a'$ -Funktionen, so daß das zu  $\pi_{xy}^*$  „orthogonale“ Orbital  $\pi_{xz}$  bei relativ hoher Energie erscheint, die zugehörige bindende Kombination  $\pi_{xz}$  aber als tiefstes MO des d-Blocks von (5). Die Wechselwirkung für  $1a''$  und für  $2a'$  ist wesentlich geringer, die sich daraus ergebenden vier Molekülorbitale sind  $\delta$ -bindend oder  $\delta$ -antibindend und spielen keine wichtige Rolle. Für den  $d^8$ -Fall sieht das Niveauschema (Abb. 1) somit formal eine RhRh-Doppelbindung vor.

Die Valenz-MOs der die Metallatome verbrückenden  $CH_2$ -Gruppe, p und  $\sigma$ , finden in den Grenzorbitale  $\pi_{xy}^*$  und  $\sigma$  gerade die von der Symmetrie her benötigten Partner. Das qualitative Wechselwirkungsschema (Abb. 2) zeigt ne-

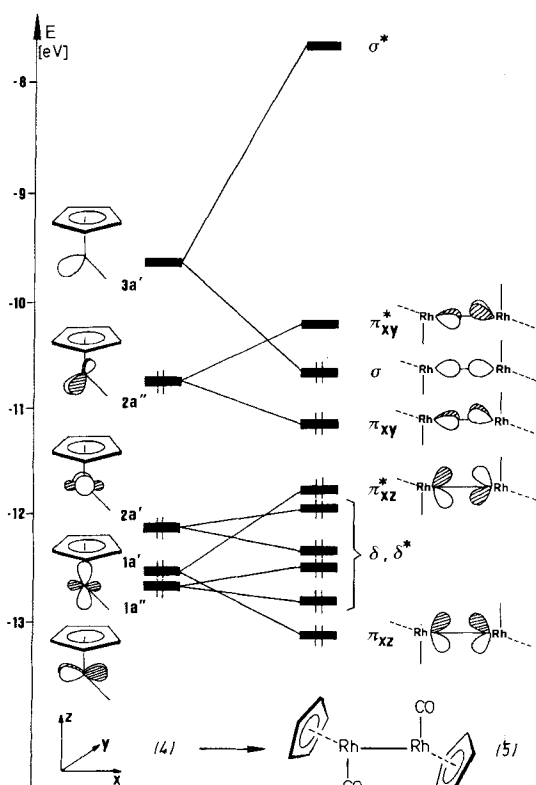


Abb. 1. Niveauschema des Fragments (5), abgeleitet aus der Wechselwirkung zweier Sechzehelektronenfragmente (4). Für (4) sind nur die Beiträge zur Wellenfunktion am Metallzentrum, für (5) nur die in der Rh-Rh-Region (entnommen aus entsprechenden Konturdiagrammen) gezeigt.

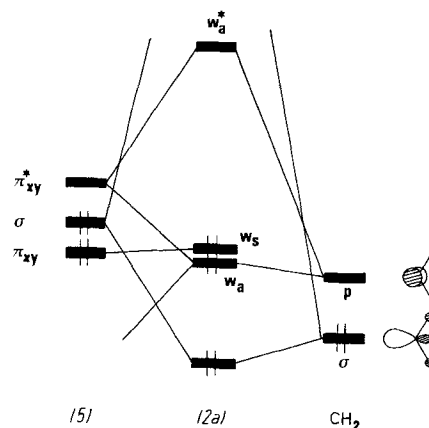


Abb. 2. Schema zur Konstruktion der MOs von (2a) aus (5) und  $CH_2$  (Ausschnitt).

ben der  $\sigma$ -artigen Bindungsbeziehung zwischen Methylengruppe und (5), daß eine Situation vorliegt, die der Walsh-Beschreibung des Cyclopropan – abgeleitet auf der Basis eines Ethylen- und eines Methylengruppenbausteins – völlig entspricht. Die beiden höchsten besetzten MOs ( $w_a$  und  $w_s$ ) des  $\mu$ - $CH_2$ -Rhodiumkomplexes sind demnach als praktisch ungestörtes Orbital  $\pi_{xy}$  von (5) ( $w_s$ ) bzw. als bindende Linearkombination von  $\pi_{xy}^*$  mit p des  $CH_2$ -Teils ( $w_a$ ) anzusehen. Das LUMO des Dreirings ist das antibindende Gegenstück zu  $w_a$ . Konturdiagramme von  $w_a$ ,  $w_s$  und  $w_d^*$  in der Dreiringebene (Abb. 3) zeigen deutlich die Verwandtschaft zu den Walsh-Orbitalen eines Cyclopropan.

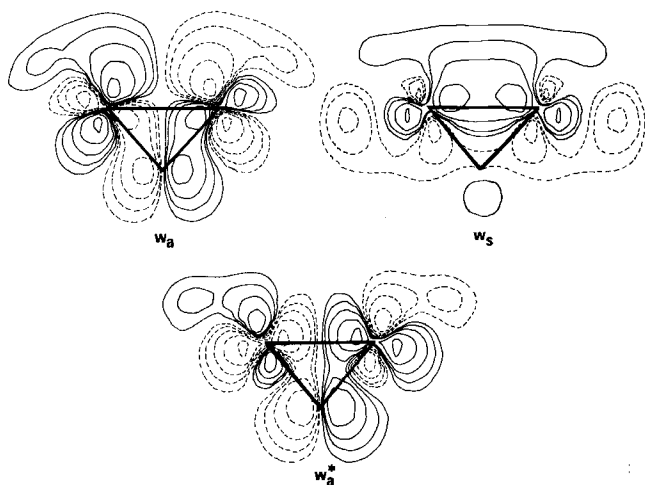


Abb. 3. Konturdiagramme der Dreiring-MOs  $w_a$ ,  $w_s$ ,  $w_a^*$  (Werte der Wellenfunktion:  $\pm 0.2$ ,  $\pm 0.1$ ,  $\pm 0.05$ ,  $\pm 0.025$ ,  $\pm 0.0125$ ).

Das Niveau  $w_a$  erscheint dabei gegenüber  $p$  trotz dessen bindender Wechselwirkung mit  $\pi_{xy}^*$  geringfügig destabilisiert, weil eines der  $\delta^*$ -Niveaus antibindend in  $w_a$  einmischte und dessen Energie mitbestimmt;  $\pi_{xz}^*$  findet wie  $\pi_{xy}$  am Brückenliganden kein symmetriegerechtes Orbital und bleibt praktisch unbeeinflusst,  $\pi_{xz}$  erfährt lediglich repulsive Wechselwirkung mit dem tiefliegenden  $\pi_{CH_2}$ -Orbital der Methylengruppe, woraus sich interessante Konsequenzen bezüglich des Winkels H—C—H in solchen Systemen ergeben<sup>[7]</sup>.

Wichtigste Folge der Besetzung von  $w_a$  ist ein Elektronentransfer aus der Rh—Rh- $\sigma$ -Bindung in ein Orbital mit  $\pi_{xy}^*$ -Anteil und zum Kohlenstoffatom. Die formale Metall-Metall-Doppelbindung im Fragment (5) wird zur „Einfachbindung“, das C-Atom weist in Einklang mit NMR-Daten wesentlich mehr Ladungsdichte auf als in Komplexen vom Typ (1)<sup>[14]</sup>. Elektrophile Angriffe am Brückenkohlenstoff sollten neben Reaktionen an den elektronenreichen Rhodiumzentren zum Zuge kommen<sup>[8]</sup>. Eine „Carbenrotation“ wie in Molekülen (1), hier über eine Geometrie mit planar koordiniertem Kohlenstoff, ist selbstverständlich energetisch unerreichbar: Die  $\pi_{xy}^*/p$ -Wechselwirkung würde dabei von der wesentlich schwächeren  $\pi_{xz}/p$ -Wechselwirkung abgelöst, ein sehr hochliegendes besetztes Orbital mit  $p$ -Charakter wäre die Folge<sup>[9]</sup>. Ähnlich den bekannten Verhältnissen beim Cyclopropan ist außerdem für  $\mu$ -Methylenkomplexe mit solchen Vorzugskonformationen von „single-faced“  $\pi$ -Acceptorsubstituenten ( $-\text{CH}_2^0$ ,  $-\text{COR}$ , ...) zu rechnen, in denen die stabilisierenden Donoreigenschaften von  $w_a$  auf Zentren mit Elektronenmangel zur Geltung kommen<sup>[10]</sup>.

Die Bindungsbeschreibung ist nicht auf die spezielle Situation in (2a) beschränkt, sondern bleibt modifiziert für (2b)–(2h) gültig, wenn das  $\text{CpRh}(\text{CO})$ -Fragment durch andere, isolobale Bausteine  $\text{ML}_n$ , oder die  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch andere Brücken ersetzt wird<sup>[11]</sup>. Vorhersagen über mit solchen Variationen einhergehende Änderungen sind möglich. So wird z. B. verständlich, daß ein zusätzliches, zur Dreiringebene orthogonales  $\pi^*$ -Acceptorniveau von Brückenliganden wie CO kaum Einfluß auf die Gesamtgeometrie von

(2e) im Vergleich zu (2a) hat; die hier zusätzlich mögliche Wechselwirkung mit  $\pi_{xz}$  ist gering und schwächt die Metall-Metall-Bindung nur unerheblich. Ähnliches gilt für (2f)–(2h).

Weitere interessante Konsequenzen aus dem vorgestellten MO-Modell im Hinblick auf Reaktivitäts- und Strukturfragen sowie eventuelle intramolekulare dynamische Prozesse bei Molekülen des allgemeinen Typs (2) zeichnen sich ab<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 22. Dezember 1978,  
in geänderter Fassung am 20. Februar 1979 [Z 250]

- [1] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90, 855 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 800 (1978) und dort zitierte Literatur. – b)  $\mu\text{-CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ : I. Bernal, M. Creswick, W. A. Herrmann, unveröffentlicht;  $\mu\text{-CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ : A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, unveröffentlicht;  $\mu\text{-CR}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ : M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann, I. Steffl, *Chem. Ber.*, im Druck; W. A. Herrmann, I. Schweizer, M. Creswick, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* 165, C17 (1979). – c) T. V. Ashworth, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 42; T. V. Ashworth, M. Berry, J. A. K. Howard, M. Laguna, F. G. A. Stone, *ibid.* 1979, 43; M. Green, A. Laguna, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1010. – d) R. Aumann, H. Wörmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* 88, 640 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 609 (1976) [Komplextyp (2d)]. – e) R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5225 (1977); R. B. Calvert, J. R. Shapley, A. J. Schultz, J. M. Williams, S. L. Suib, G. D. Stucky, *ibid.* 100, 6240 (1978).
- [2] W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* 140, 73 (1978); *Angew. Chem.* 89, 342 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 334 (1977).
- [3] Rechnungen vom Extended-Hückel-Typ: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963); Parameter für Rh: R. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7240 (1976);  $\text{H}_2$ -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *ibid.* 100, 3686 (1978).
- [4] Zur Methodik vgl. H. Fujimoto, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 78, 1167 (1974); T. A. Albright, R. Hoffmann, P. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7546 (1977).
- [5] P. Hoffmann, *Angew. Chem.* 89, 551 (1977); T. A. Albright, R. Hoffmann, *Chem. Ber.* 111, 1578 (1978).
- [6] a)  $\text{CpM}(\text{CO})$ - und  $\text{CpML}$ -Sechzehnelektronenfragmente sind selbst interessante, experimentell beobachtete Zwischenstufen: K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4998 (1974); W. S. Lee, H. Brininger, *J. Organomet. Chem.* 127, 87 (1977); H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem.* 89, 656 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 649 (1977). Über ihre Elektronenstruktur, Geometrie und Bindungskapazität wird gesondert berichtet: P. Hoffmann, noch unveröffentlicht. – b)  $\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2$  ist isoelektronisch mit dem bekannten  $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2$ , das zwei  $\mu\text{-CO}$ -Brücken enthält: N. E. Schore, C. S. Ilenda, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1781 (1977).
- [7] Die repulsive  $\pi_{xz}/\pi_{CH_2}$ -Wechselwirkung wird bei unterschiedlichen  $\text{ML}_n$ – $\text{ML}_n$ -Fragmenten vom Winkel H—C—H abhängen, der seinerseits die Energie des  $\pi_{CH_2}$ -MOs bestimmt: P. Hoffmann, noch unveröffentlicht.
- [8] So findet etwa an (2d) mit  $\text{CF}_3\text{COOD}$  H/D-Tausch statt: R. Aumann, H. Wörmann, C. Krüger, *Chem. Ber.* 110, 1442 (1977).
- [9] Nach Rechnungen an (2a) ist jedoch möglicherweise die H—C—H-Ebene nicht exakt senkrecht zur Dreiringebene – eine Folge der dann besseren Überlappung von  $p$  mit dem  $\pi_{xy}^*$ -MO, das (wie in Abb. 1 angedeutet) nicht zur Dreiringebene symmetrisch ist ( $C_2$ -Symmetrie).
- [10] Vgl. hierzu auch Cluster wie  $[\text{Co}(\text{CO})_3]_3\text{C} \text{ CH}_2^0$ : R. Hoffmann, B. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6274 (1978).
- [11] A. N. Nesmejanov, G. G. Aleksandrov, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 110, C36 (1976); O. S. Mills, A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1282; E. Keller, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B* 33, 537 (1978); M. D. Rausch, R. G. Gastinger, S. A. Gardner, R. K. Brown, J. S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7870 (1977).
- [12] Von Interesse sind z. B. Barrieren für CO-Austauschphänomene (vgl. den Hinweis in [1a]). Im Anion  $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_4]^-$  ( $\text{CH}_2$  in (2a) durch das isolobale  $\text{Rh}(\text{CO})_2^0$  ersetzt) liegen im Grundzustand zwei  $\mu\text{-CO}$ -Gruppen vor: W. D. Jones, M. A. White, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6770 (1978). Die terminalen CO-Liganden in (2a) tauschen ihre Plätze hingegen nicht: W. A. Herrmann, persönliche Mitteilung.