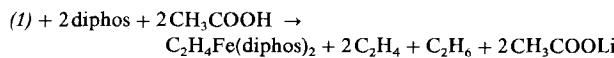
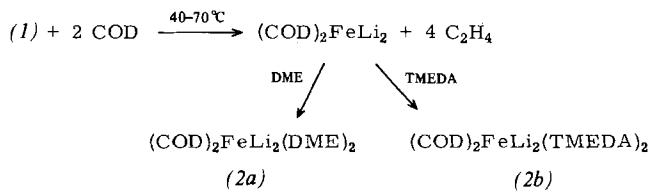


Mit Essigsäure und Ethylenbis(diphenylphosphan) (diphos) reagiert (1) zu $\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{diphos})_2$ ^[5] gemäß



Gegenüber Butadien zeigt (1) in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Alkohol oder ZnCl_2 die bekannte Aktivität von Eisen(0)-Katalysatoren^[6].

Mit Kohlenmonoxid (1 atm) setzt sich (1) bereits bei -78°C unter Aufnahme von vier Äquivalenten CO sowie Abgabe von vier Äquivalenten C_2H_4 um. Mit 1,5-Cyclooctadien (COD) reagiert (1) bei $40\text{--}70^\circ\text{C}$ 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 $(\text{COD})_2\text{Ni}^{[7]}$, $(\text{COD})_2\text{CoLi}^{[2]}$ sowie $(\text{COD})_2\text{CoK}^{[2a,3]}$, $(\text{COD})_2\text{FeLi}_2$ – nun ebenfalls vollständig ist.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[8] von (1) zeigt das Fe-Zentrum in einer verzerrt-oktaedrischen Umgebung mit vier äquatorialen C_2H_4 -Liganden und zwei Li-Atomen in den

wie bei $(\text{COD})_2\text{CoLi}(\text{THF})_2^{[2b]}$ 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 C_5H_5 -Ablösung mittels Alkalimetall ist auch bei anderen η^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} m), Raumgruppe Pbcn , $Z = 4$, 2965 Reflexe (MoK_α), davon 1477 unbefobachtet (2σ), $R = 0.078$.
- [9] N. Rösch, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 13, 2656 (1974).

Elektronenstruktur von μ -Methylen-Übergangsmetallkomplexen^[**]

Von Peter Hofmann^[*]

Neben den klassischen Übergangsmetall-Carbenkomplexen des Typs (1) sind in jüngster Zeit auch μ -Methylenkomplexe mit M_2C - (oder $\text{MM}'\text{C}$ -) Dreiringstruktur wie (2a)–(2d) synthetisch und strukturanalytisch erschlossen worden^[1], denen als Zwischenglieder der Reihe Cyclopropane (C_3 -Ring) . . . Metall-Olefin-Komplexe (MC_2 -Ring) . . . dreikernige Metallcluster (M_3 -Ring) theoretisches sowie praktisches Interesse zukommt.

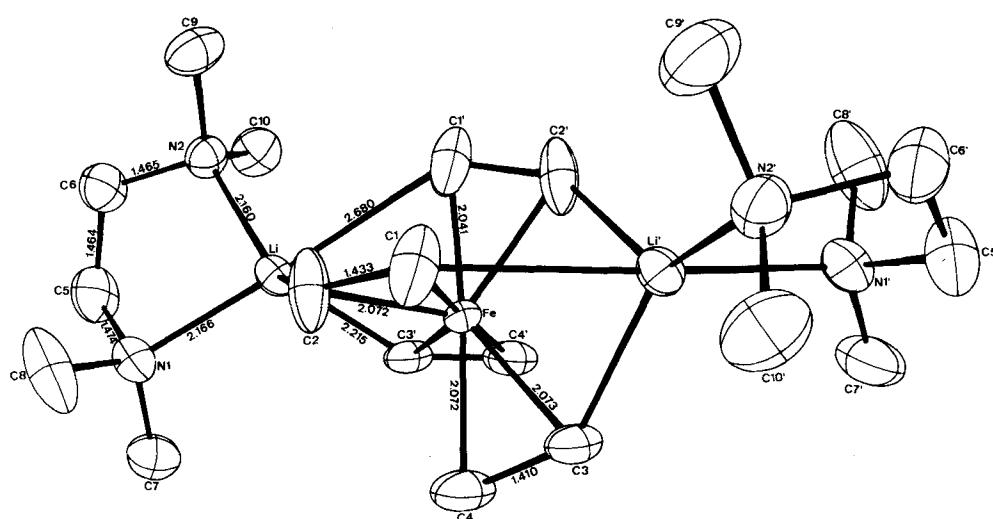


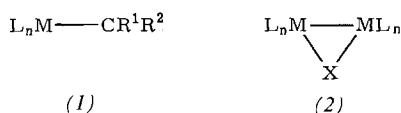
Abb. 1. Struktur von $(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{FeLi}_2(\text{TMEDA})_2$ (1) im Kristall; Bindungslängen in Å.

apicalen Positionen. Der Eisen-Olefin-Teil hat ungefähr die für d^{10} -Systeme mit Ethylenliganden erwartete Geometrie^[9]. Eine zweizählige kristallographische Achse verläuft durch das Eisenatom und halbiert den Vektor $\text{C}1—\text{C}1'$. Kurze Li—C-Abstände (Li—C2: 2.174, Li—C3': 2.215 Å) deuten

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Hofmann

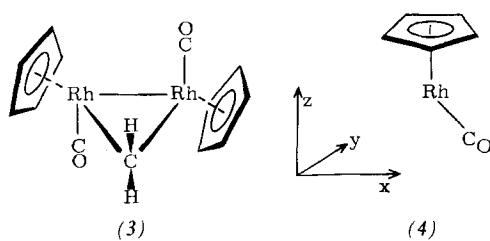
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] 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^[2] in (3) wiedergegeben ist, lassen sich mit MO-Berechnungen^[3] exemplarisch Aussagen zur Elektronenstruktur solcher einfach methylenverbrückter Systeme ableiten. Eine Analyse^[4], welche die Molekülorbitale von (2a) auf der Basis der MOs einer CH₂-Gruppe und zweier d⁸-(η⁵-C₅H₅)Rh(CO)-Sechzehnelektronenfragmente (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^[5] MOs eines Halbsandwichkomplexes wie $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ und den störungstheoretischen Konsequenzen des Fehlens eines CO-Liganden: Die Aufhebung von σ -Antibindungen sowie der Verlust an π -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 $\text{CpRh}(\text{CO})$ ^[6a].

Zwei identische Einheiten (4) bauen das zur Bindung der μ -Methylengruppe in (2a) geeignete Teilgerüst (5) auf. Berechnungen an (5) mit einer Geometrie, wie sie die $\text{Cp}_2\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Gruppierung im Komplex aufweist^[6b], liefern das in Abbildung 1 (rechts) gezeigte MO-Schema.

Als niedrigste Acceptorfunktion resultiert – bei für (5) passender Achsenwahl – das in der xy-Ebene π -antibindende Molekülorbital π_{xy}^* , als höchstes besetztes Niveau die bindende Linearkombination (σ) zweier 3a'-Orbitale von (4). Zu starker Aufspaltung führt auch die Wechselwirkung der beiden 1a'-Funktionen, so daß das zu π_{xy}^* „orthogonale“ Orbital π_{xz}^* bei relativ hoher Energie erscheint, die zugehörige bindende Kombination π_{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 δ -bindend oder δ -antibindend und spielen keine wichtige Rolle. Für den d⁸-Fall sieht das Niveauschema (Abb. 1) somit formal eine RhRh-Doppelbindung vor.

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

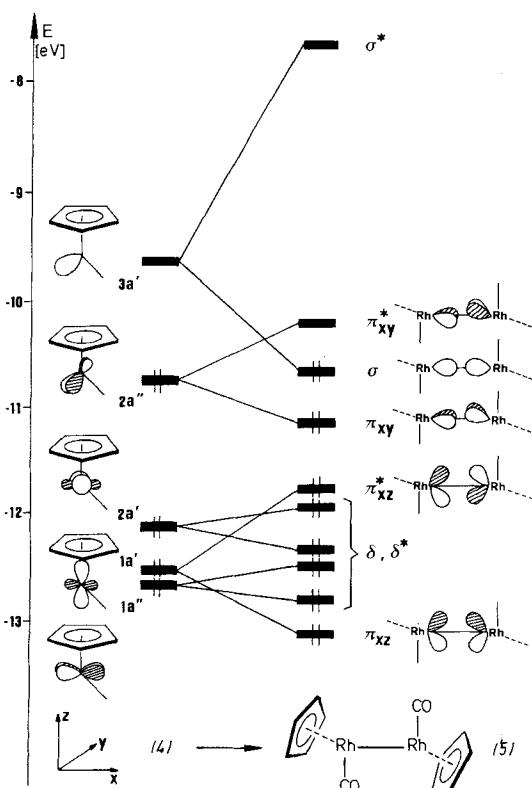


Abb. 1. Niveauschema des Fragments (5), abgeleitet aus der Wechselwirkung zweier Sechzehnelektronenfragmente (4). Für (4) sind nur die Beiträge zur Wellenfunktion am Metallzentrum, für (5) nur die in der Rh-Rh-Region (entnommen aus entsprechenden Konturdiagrammen) gezeigt.

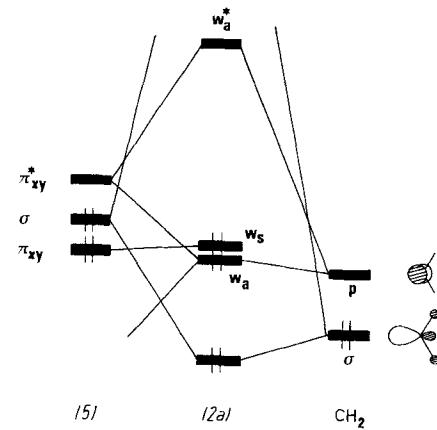


Abb. 2. Schema zur Konstruktion der MOs von (2a) aus (5) und CH_2 (Ausschnitt).

ben der σ -artigen Bindungsbeziehung zwischen Methylengruppe und (5), daß eine Situation vorliegt, die der Walsh-Beschreibung des Cyclopropans – abgeleitet auf der Basis eines Ethylen- und eines Methylenbausteins – völlig entspricht. Die beiden höchsten besetzten MOs (w_a und w_s) des $\mu\text{-CH}_2$ -Rhodiumkomplexes sind demnach als praktisch ungestörtes Orbital π_{xy} von (5) (w_s) bzw. als bindende Linear-kombination von π_{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_a^* in der Dreiringebene (Abb. 3) zeigen deutlich die Verwandtschaft zu den Walsh-Orbitalen eines Cyclopropans.

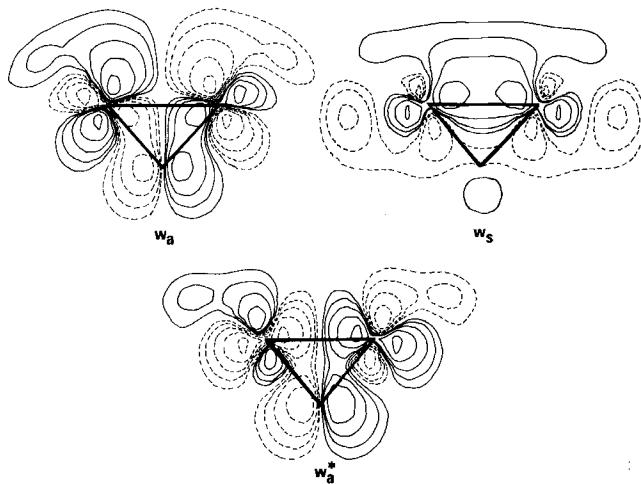


Abb. 3. Konturdiagramme der Dreiring-MOs w_a , w_s , w_s^* (Werte der Wellenfunktion: ± 0.2 , ± 0.1 , ± 0.05 , ± 0.025 , ± 0.0125).

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

Wichtigste Folge der Besetzung von w_a ist ein Elektronentransfer aus der Rh—Rh- σ -Bindung in ein Orbital mit π_{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)^[1a]. Elektrophile Angriffe am Brückenkohlenstoff sollten neben Reaktionen an den elektronenreichen Rhodiumzentren zum Zuge kommen^[8]. Eine „Carbenrotation“ wie in Molekülen (1), hier über eine Geometrie mit planar koordiniertem Kohlenstoff, ist selbstverständlich energetisch unerreichbar: Die π_{xy}^*/p -Wechselwirkung würde dabei von der wesentlich schwächeren π_{xz}/p -Wechselwirkung abgelöst, ein sehr hochliegendes besetztes Orbital mit p-Charakter wäre die Folge^[9]. Ähnlich den bekannten Verhältnissen beim Cyclopropan ist außerdem für μ -Methylenkomplexe mit solchen Vorzugskonformationen von „single-faced“ π -Acceptor-substituenten ($-\text{CH}_2^+$, $-\text{COR}$, ...) zu rechnen, in denen die stabilisierenden Donoreigenschaften von w_a auf Zentren mit Elektronenmangel zur Geltung kommen^[10].

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 ML_n , oder die CH_2 -Gruppe durch andere Brücken ersetzt wird^[11]. Vorhersagen über mit solchen Variationen einhergehende Änderungen sind möglich. So wird z. B. verständlich, daß ein zusätzliches, zur Dreiringebene orthogonales π^* -Acceptor-niveau von Brückenliganden wie CO kaum Einfluß auf die Gesamtgeometrie von

(2e) im Vergleich zu (2a) hat; die hier zusätzlich mögliche Wechselwirkung mit π_{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^[12].

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) $\mu\text{-CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]$; I. Bernal, M. Creswick, W. A. Herrmann, unveröffentlicht; $\mu\text{-CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$; A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, unveröffentlicht; $\mu\text{-CR}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$; 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) [Komplexotyp (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); H_{ij} -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. Hofmann, J. Am. Chem. Soc. 99, 7546 (1977).
- [5] P. Hofmann, Angew. Chem. 89, 551 (1977); T. A. Albright, R. Hoffmann, Chem. Ber. 111, 1578 (1978).
- [6] a) $\text{CpM}(\text{CO})$ - und 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. Brinzingier, 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. Hofmann, 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 π_{xz}/π_{CH_2} -Wechselwirkung wird bei unterschiedlichen ML_n , ML_n -Fragmenten vom Winkel $H-C-H$ abhängen, der seinerseits die Energie des π_{CH_2} -MOs bestimmt: P. Hofmann, noch unveröffentlicht.
- [8] So findet etwa an (2a) mit CF_3COOD 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 π_{xy}^* -MO, das (wie in Abb. 1 angedeutet) nicht zur Dreiringebene symmetrisch ist (C_2 -Symmetrie).
- [10] Vgl. hierzu auch Cluster wie $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{C}-\text{CH}_2^+$: R. Hoffmann, B. Schilling, J. Am. Chem. Soc. 100, 6274 (1978).
- [11] A. N. Nesmeyanov, 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 $[\text{Cp}_2\text{Rh}_3(\text{CO})_4]^{2-}$ (CH_2 in (2a) durch das isolobale $\text{Rh}(\text{CO})_2$ 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.