

- [1] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, *Angew. Chem.* 85, 99 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 91 (1973).
 [2] a) F. Westheimer, *Acc. Chem. Res.* 1, 70 (1968); b) P. C. Haake, F. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1102 (1961); c) F. Ramirez, J. F. Marecek, I. Ugi, *Synthesis* 1975, 99; d) *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3809 (1975); e) I. Ugi, P. Lemmen, F. Ramirez, *Chem. Ber.* 109, 3738 (1976).
 [3] F. Ramirez, S. L. Glaser, P. Stern, P. Gillespie, I. Ugi, *Angew. Chem.* 85, 39 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 66 (1973); F. Ramirez, J. F. Marecek, H. Tsuboi, H. Okasaki, *J. Org. Chem.* 42, 771 (1977).
 [4] G. O. Doak, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1295; L. B. Littlefield, G. O. Doak, *Phosphorus Sulfur* 3, 35 (1977).
 [5] a) K. Rühlmann, *Synthesis* 1971, 236; b) vgl. H. O. House, R. A. Auerbach, M. Gall, *J. Org. Chem.* 38, 514 (1973); c) F. Ramirez, H. Okasaki, J. F. Marecek, *Synthesis* 1975, 637.
 [6] Analoge Verbindung aus Milchsäure und PCl_5 siehe P. Lemmen, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4461.
 [7] J. Rigaudy, E. Lyrwyn, P. Wallach, N. K. Cuong, *Tetrahedron Lett.* 1980, 3367.
 [8] E. von Hinrichs, I. Ugi, *J. Chem. Res.* 1978, 3973; siehe auch E. Fluck, M. Vargas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 437, 53 (1977).
 [9] H. Teichmann, V. Prey, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 732, 121 (1970).

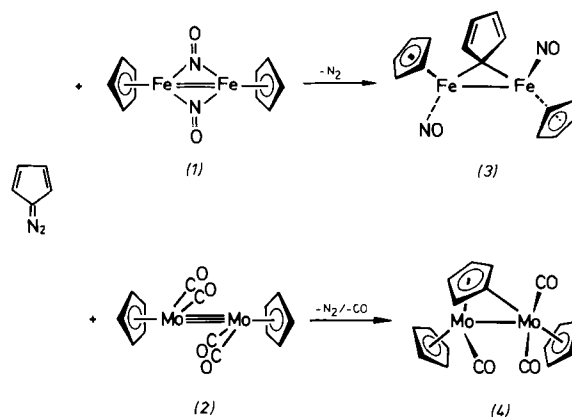
Zur Strukturchemie der Cyclopentadienyl-Brücke^[**]

Von Wolfgang A. Herrmann, Gangolf Kriechbaum, Christine Bauer, Ernst Guggolz und Manfred L. Ziegler^[*]

Die einheitliche Bildungsweise^[1,2] sowie die übereinstimmenden Strukturparameter aller bisher untersuchten C_5H_4 -Brücken haben zur Formulierung als $\mu(\eta^1:\eta^5)$ -Liganden geführt, während es für die alternative η^1 -Carben/ η^4 -Diolefin-Koordination keinerlei Anhaltspunkte gibt. Wir versuchten, diesen Strukturtyp durch Verwendung einer Überträgersubstanz zu realisieren, die den C_5H_4 -Liganden bereits vorgebildet enthält, und berichten über die von Diazocyclopentadien ausgehende Carben-Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungen.

Einwirkung von Diazocyclopentadien im Überschuss auf eine Suspension des zweikernigen, formal eine FeFe-Doppelbindung aufweisenden Nitrosylkomplexes (1)^[3] in Tetrahydrofuran (THF) führt schon bei -80°C unter zügiger N_2 -Eliminierung zum Carben-Additionsprodukt (3), das als luftstabile, bei Raumtemperatur unzersetzbar haltbare Kristalle in 90–95% Reinausbeute isoliert wurde und sich durch Elementaranalyse, Massenspektren (EI und FD), IR-, ^1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Spektren als μ, η^1 -Cyclopentadienyliden-Komplex charakterisieren ließ^[4a]. Die glatte Bildung von (3) stützt die Auffassung^[5], daß die Carben-Übertragung mit Diazoalkanen auf sterisch zugängliche Metall-Metall-Doppelbindungen ein allgemein anwendbares Syntheseverfahren für Dimetallacyclopropane ist.

Die analoge Umsetzung mit der Molybdän-Verbindung (2)^[6], die eine MoMo-Dreifachbindung enthält, führt dage-



gen nicht zur bisher immer noch unbekannten Verbindungsklasse der Dimetallacyclopropene: Erst bei Raumtemperatur und in nur 35–45% Ausbeute bildet sich als einziges isolierbares Produkt unter N_2 - und CO-Abspaltung der thermisch sehr stabile Komplex (4) (Elementaranalyse, FD-Massenspektrum, IR-, ^1H -NMR-Spektren^[4b]), der formal durch Carbonyl-/Carben-Austausch entsteht. Die Strukturbestimmung (Abb. 1) hatte ein überraschendes Ergebnis: Im Gegensatz zur μ, η^1 -Koordination in (3) wirkt die C_5H_4 -Gruppe unter Komplexierung des gesamten Ringsystems bei Preisgabe der MoMo-Dreifachbindung als metallverbrückender 6-Elektronen-Ligand. Der Metall-Metall-Abstand ist um 65 pm größer als im Edukt (2)^[6] und nähert sich damit dem Wertebereich von MoMo-Einfachbindungen^[7]. Da die Carbonyl-Liganden streng terminale Positionen einnehmen, ist aus Elektronenbilanzgründen eine Carben/Diolefin-Koordination des Brückenliganden zu erwarten, die jedoch aufgrund der folgenden Strukturcharakteristika nicht vorliegt:

1. Die Mo(2)—C(4)-Bindung (211.1(4) pm) ist wesentlich länger als in vergleichbaren Carben-Komplexen^[8], obwohl eine Annäherung beider Atome durch Kippen des $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})$ -Fragments in Richtung auf das zweite Metallzentrum zumindest geometrisch problemlos möglich wäre.

2. Die Mo(1)—C(4)-Bindung ist kürzer als die entsprechenden Abstände der übrigen Ringglieder des C_5H_4 -Liganden.

3. Die für eine diolefinartige Koordination zu erwartende Alternanz der C(3)—C(2)-, C(2)—C(1)- und C(1)—C(5)-Abstände (kurz, lang, kurz) wird nicht beobachtet. Vielmehr ist die C(2)—C(1)-Bindung signifikant kürzer als die anderen CC-Bindungen im Ring. Das gefundene Abstandsmuster ist als Konsequenz der Faltung des C_5H_4 -Liganden um C(3)···C(5) (3.7°) auch theoretisch verständlich^[9].

Die somit nachgewiesene $\eta^1:\eta^5$ -Koordination der Cyclopentadienyl-Brücke zieht die Bildung einer semipolaren Metall-Metall-Bindung im Sinne Mo(1)→Mo(2) nach sich, wobei die Ladungsanhäufung an den Metallzentren nicht wie üblich^[10] durch „semibridging“, sondern ausschließlich durch die terminalen CO-Liganden abgeführt wird. Dies äußert sich spektroskopisch u. a. in einer ungewöhnlich niederfrequenten CO-Valenzschwingung^[4b] und ist darüber hinaus in Einklang mit den signifikant voneinander verschiedenen Mo—CO- sowie C—O-Bindungslängen. Einige Strukturdetails, z. B. der auffallend spitze Winkel von 59.5° zwischen der C(3), C(4), C(5)-Ebene und dem Mo(2)—C(4)-Vektor, sind zwar teilweise sterisch erzwungen, doch scheint die hohe Aromatisierungstendenz des cyclischen Ringsystems ausschlaggebend dafür zu sein, daß unabhängig von den Synthesemethoden, den Metall-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dipl.-Chem. G. Kriechbaum, Dipl.-Chem. Ch. Bauer
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. E. Guggolz
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] 36. Mitteilung über Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. — 35. Mitteilung: W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, P. Wülknitz, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* 114, 276 (1981).

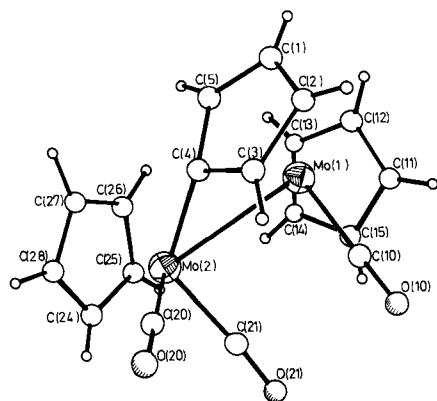


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (4) (thermische Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). – Monoklin (aus Aceton/ CH_2Cl_2 ; -35°C), Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (C_{2h}^2); $a = 866.66(15)$, $b = 1539.06(35)$, $c = 1222.34(16)$ pm, $\beta = 92.58(1)^\circ$; Syntex P3; $3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; 3966 unabhängige Reflexdaten mit $I \geq 4\sigma(I)$; $R_{\text{iso}} = 0.070$, $R_{\text{anis}} = 0.029$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$:

Mo(1)—Mo(2)	309.8(0)	C(2)—C(3)	142.4(6)
Mo(2)—C(4)	211.1(4)	C(3)—C(4)	144.2(6)
Mo(1)—C(4)	222.4(4)	C(4)—C(5)	145.1(6)
Mo(1)—C(1)	230.4(4)	C(5)—C(1)	141.7(6)
Mo(1)—C(2)	231.5(4)	C(10)—O(10)	114.0(6)
Mo(1)—C(3)	225.0(4)	C(20)—O(20)	117.0(6)
Mo(1)—C(5)	226.4(4)	C(21)—O(21)	115.1(6)
Mo(1)—C(11...15)	228.3–232.5	Mo(1)—C(10)	199.2(4)
Mo(2)—C(24...28)	233.2–239.1	Mo(2)—C(20)	191.3(4)
C(1)—C(2)	139.7(6)	Mo(2)—C(21)	196.4(4)
Mo(1), C(4), Mo(2)	91.2(1)	C(3), C(4), C(5)	101.8(3)
Mo(1), Mo(2), C(4)	45.9(2)	C(4), C(5), C(1)	111.0(3)
C(1), C(2), C(3)	106.4(3)	C(5), C(1), C(2)	108.3(3)
C(2), C(3), C(4)	112.2(3)		

gerüsten sowie der elektronischen Natur der Peripherie-Liganden die $\eta^1:\eta^5$ -Komplexierung grundsätzlich der Carben/Diolefin-Fixierung vorgezogen wird. Wie die Stabilität der Verbindungen (3) sowie $(\mu\text{-C}_5\text{X}_4)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ ($\text{X} = \text{H}^{[4a]}, \text{Cl}, \text{Br}^{[11]}$) zeigt, bleibt bei der Carben-Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungen die Diolefin-Natur der C_5H_4 -Brücke dann erhalten, wenn MM-Einfachbindungen erreicht und/oder sterische Faktoren oder die Bindungseigenschaften der zusätzlichen Liganden keine weitere Komplexierung des Ringsystems zulassen. Der Kompensation der koordinativen und elektronischen Unsättigung von MM-Mehrfachbindungssystemen kommt hierbei sicherlich am meisten Bedeutung zu.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten müssen unter rigorosem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt werden (Schlenk-Technik).

(3): Eine Suspension von 302 mg (1.0 mmol) (1) in 50 mL THF wird bei -80°C mit ca. 5 mmol Diazocyclopentadien (tosylazid-freie, ca. 0.5 M Lösung in Benzol) versetzt.

Unter sofortiger N_2 -Entwicklung tritt ein Farbumschlag von olivgrün nach braunrot ein; (1) geht dabei vollständig in Lösung. Man erwärmt auf $+25^\circ\text{C}$, engt nach 20 min im Vakuum ein und extrahiert den mikrokristallinen Rückstand mit 40 mL *n*-Pentan. (3) kristallisiert aus dem filtrierten und auf 30 mL eingeeengten Extrakt bei -35°C in schwarzen Nadeln und/oder Spießen. Zers. ab 184°C (abgeschmolzene Kapillare); sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien; Ausbeute 339 mg (93%).

(4): Eine Lösung von 217 mg (0.5 mmol) (2) in 20 mL Benzol wird bei $+25^\circ\text{C}$ mit 0.5 mmol Diazocyclopentadien (siehe oben) versetzt. Nach wenigen Minuten verfärbt sich die dunkelrote Lösung schwarzbraun. Man rührt noch 12 h, engt im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand an SiO_2 (Merck 7734; Akt. II–III; Säule 40×1.5 cm; -20°C). Mit Ether wird zunächst unumgesetztes (2) (rote Zone) und anschließend mit CH_2Cl_2 das Produkt (4) (schwarzrote Zone) eluiert. Nach Umkristallisation aus Aceton/ CH_2Cl_2 ($-35/-80^\circ\text{C}$) ist (4) analysenrein; es bildet tiefrote Prismen, die bei $155\text{--}175^\circ\text{C}$ sintern und sich bei $222\text{--}225^\circ\text{C}$ zersetzen (abgeschmolzene Kapillare); Ausbeute 83–106 mg (35–45%).

Eingegangen am 29. Januar 1981 [Z 856]

- [1] Vgl. L. J. Guggenberger, P. Meakin, F. N. Tebbe, J. Am. Chem. Soc. 96, 5420 (1974); G. P. Pez, ibid. 98, 8072 (1976); D. A. Lemenovskii, V. P. Fedin, A. V. Aleksandrov, Yu. L. Slovohotov, Yu. T. Struchkov, J. Organomet. Chem. 201, 257 (1980); A. A. Pasyanskii, Yu. T. Struchkov, V. T. Kalinnikov, M. A. Porai-Koshits, A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, V. N. Ostrikova, ibid. 201, 269 (1980), zit. Lit.; neueres Beispiel vgl. P. S. Pregosin, A. Togni, L. M. Venanzi, Angew. Chem. 93, 684 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 668 (1981).
- [2] R. J. Hoxmeier, J. R. Blickensderfer, H. D. Kaesz, Inorg. Chem. 18, 3453 (1979); R. J. Hoxmeier, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, ibid. 18, 3462 (1979), zit. Lit.
- [3] H. Brunner, J. Organomet. Chem. 14, 173 (1968); J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day, D. A. Iske, ibid. 64, C 16 (1974).
- [4] a) (3), IR (νCO): 1738 vs, 1718 sh [KBr]; 1744 [*n*-Pentan]; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , int. TMS, 32°C): $\delta = 5.05$ (10H, C_5H_5 , s), 6.38 (4H, C_5H_4 , symm. m); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , int. TMS, 29°C): $\delta = 91.49$ (C_5H_5), 116.76, 146.57, 148.59 (C_5H_4). – Analog bildet sich $(\mu\text{-C}_5\text{H}_4)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ aus $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$; luftempfindliche rote Kristalle, $\text{Fp} = 162^\circ\text{C}$ (abgeschmolzene Kapillare); IR (νCO): 1953 vs [KBr]; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , int. TMS, 23°C): $\delta = 1.72$ (30H, CH_3 , s); 6.63 und 6.39 (4H, C_5H_4 , symm. m); Mol.-Gew. 596 (MS-FD, aus Aceton); b) (4), IR (νCO): 1945 vs, 1867 vs, 1759 vs [KBr]; 1972 vs, 1883 vs, 1786 vs [CH_2Cl_2]; 1962 vs, 1886 vs, 1797 vs [THF]; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 5.09$ (5H, C_5H_5 , s), 5.23 (5H, C_5H_5 , s), 4.16 (1H, C_5H_4 , m), 5.17 (1H, C_5H_4 , „s“), 5.34 (1H, C_5H_4 , „s“), 5.38 (1H, C_5H_4 , m). – Mol.-Gew. 474 (^{98}Mo ; FD-MS, aus Aceton).
- [5] W. A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Organomet. Chem. 204, C 21 (1981); vgl. W. A. Herrmann, Adv. Organomet. Chem., im Druck (1981); Pure Appl. Chem., im Druck.
- [6] R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, J. Am. Chem. Soc. 100, 5034 (1978).
- [7] F. A. Cotton, D. M. Collins, R. D. Adams, Inorg. Chem. 13, 1086 (1974).
- [8] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, Chem. Rev. 72, 545 (1972). – Der Mo(2)—C(4)-Abstand liegt in der Größenordnung der Bindungslängen in Alkyl-Mo-Komplexen, vgl. M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, Inorg. Chem. 17, 2338 (1978), zit. Lit.
- [9] P. Hofmann, persönliche Mitteilung.
- [10] F. A. Cotton, Prog. Inorg. Chem. 21, 1 (1976).
- [11] W. A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth, M. L. Ziegler, Angew. Chem. 93, 212 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 193 (1981); W. A. Herrmann, Ch. Bauer, G. Kriechbaum, J. Plank, M. L. Ziegler, D. Speth, E. Guggolz, Chem. Ber., im Druck.