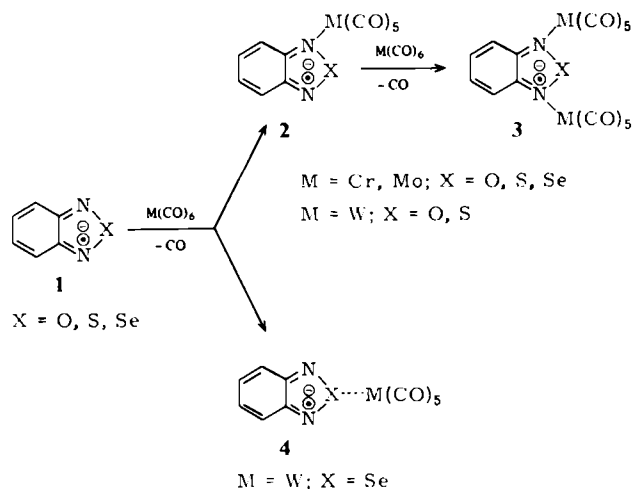


des Heteroatoms wird dabei durch die  $\pi$ -Rückbindung vom Metall in das nur halb gefüllte Molekülorbital des Liganden unterstützt. Beim Studium solcher Austauschreaktionen<sup>[1]</sup> an Hexacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram wurden diese Komplexe in Tetrahydrofuran (THF) mit reduzierten 2,1,3-Benzochalcogenadiazolen<sup>[2]</sup> umgesetzt; formal bestehen diese Liganden aus einem radikalstabilisierenden organischen und aus einem koordinationsfähigen anorganischen Teil.



Die ESR-spektroskopische Untersuchung des Austauschverhaltens hat nun eine bemerkenswerte Änderung im Koordinationsmodus offenbart: Bei acht der neun möglichen Kombinationen wurden  $N, N'$ -dikoordinierte 1:2-Komplexe 3 beobachtet, in einigen Fällen ließen sich auch 1:1-Zwischenstufen 2 nachweisen. Man registriert hier die zu erwartenden<sup>[1]</sup> resonanzspektroskopischen Effekte der  $(OC)_5M$ -Koordination, z. B. das Auftreten von Metallisotop-Kopplungen, die Vergrößerung der  $^{14}N$ -Aufspaltung oder die charakteristische Abhängigkeit des  $g$ -Faktors von der Natur des Metalls (Tabelle 1).

Tabelle 1. ESR-Parameter der Radikalkomplexe 1, 3 und 4; Kopplungskonstanten  $a$ , in mT.

Radikal	X	M	$a_{H(4)}$	$a_{H(5)}$	$a_N$	$a_M$ [a]	$g$
1 [2]	O	—	0.351	0.218	0.561	—	[b]
3	O	Cr	0.243	0.206	0.710	0.056	2.0042
3	O	Mo	0.245	0.206	0.713	0.124	2.0045
3	O	W	0.215	0.202	0.703	0.200	2.0062
1 [2]	S	—	0.259	0.159	0.518	—	[b]
3	S	Cr	0.186	0.160	0.650	0.040	2.0043
3	S	Mo	0.176	0.155	0.633	0.087	2.0046
3	S	W	0.16	0.16	0.640	0.150	2.0065
1 [2]	Se	—	0.248	0.165	0.579	—	[b]
3	Se	Cr	0.17	0.17	0.720	[b]	2.0042
3	Se	Mo	0.16	0.16	0.700	0.098	2.0045
→ 4	Se	W	0.225	0.112	0.641	[b]	2.0056

[a]  $^{53}Cr$ : 9.5%,  $I = 3/2$ ;  $^{95,97}Mo$ : 25.4%,  $I = 5/2$ ;  $^{183}W$ : 14.3%,  $I = 1/2$ . [b] Nicht beobachtet oder berichtet.

Der paramagnetische Komplex 4, Produkt der Reaktion von  $W(CO)_6$  mit 1,  $X = Se$ , zeigt dagegen ein unerwartetes Verhalten: Das ESR-Aufspaltungsmuster (Fig. 1) deutet auf eine zumindest  $C_s$ - oder  $C_2$ -symmetrische Spezies hin, und die große Linienbreite läßt auf die Anwesenheit von Se schließen<sup>[3]</sup>; die  $^{14}N$ -Aufspaltung ist jedoch signifikant kleiner als für eine  $N$ -Koordination erwartet (Tabelle 1). Der relativ niedrige  $g$ -Faktor legt die Koordination nur eines  $(OC)_5W$ -Fragments nahe, und schließlich sind die beiden  $^1H$ -Kopplungskonstanten – anders als bei den Komplexen 3 – voneinander sehr verschieden.

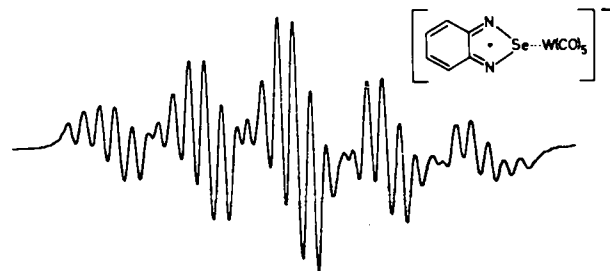


Fig. 1. ESR-Spektrum des Radikalkomplexes 4 bei 300 K in THF, Gegenion  $K^+$ .

Die Ähnlichkeit der Spinverteilungen in 4 und im Ligandenradikal 1,  $X = Se$ , zeigt zudem, daß das Spin-tragende  $\pi$ -System an der Carbonylmetall-Koordination nicht wesentlich teilnimmt.

Aus den dargelegten Gründen wird auf eine  $\sigma$ -Koordination des  $(OC)_5W$ -Fragments am Selenatom geschlossen<sup>[4]</sup>; bemerkenswert ist hieran insbesondere, daß dieser abweichende Koordinationsmodus lediglich bei der Kombination der jeweils schwersten Atome auftritt.

Eingegangen am 19. Februar 1982 [Z 182]

- [1] W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* 53 (1981) L 151; *Chem. Ber.* 115 (1982) 910.  
 [2] N. M. Atherton, J. N. Ockwell, R. Dietz, *J. Chem. Soc. A* 1967, 771.  
 [3] Vgl. W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 150.  
 [4] Zur  $\sigma$ -Koordination von Pentacarbonylmetall bei SN-Liganden vgl. H. W. Roesky, R. Emmert, W. Clegg, W. Isenber, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 591.

## Spaltung einer Metall-Metall-Dreifachbindung durch chelatbildende Diazoalkan-Brücken<sup>[1]</sup>

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Gangolf W. Kriechbaum, Manfred L. Ziegler und Heike Pfisterer

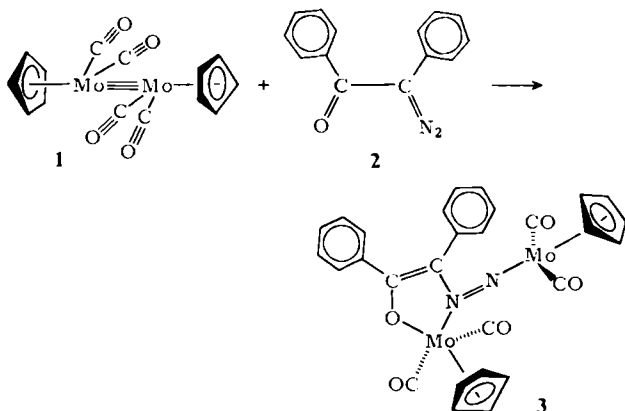
Professor Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet

Die große Bereitschaft der Diazoalkane zur komplexinduzierten Addition ihrer Carben-Bausteine an Metall-Metall-Doppelbindungen hat in kurzer Zeit zu einem Standardverfahren für die Synthese von  $\mu$ -Methylen-Komplexen geführt<sup>[2]</sup>. Auch bei Metall-Metall-Dreifachbindungen wurde dieser Reaktionstyp gelegentlich beobachtet, doch wird hier die Struktur und die Reaktivität der entstehenden Alkyden-Komplexe durch Substituenten des Brückenliganden wie auch durch die peripheren Liganden nachhaltig beeinflusst<sup>[3]</sup>. Wir zeigen nun an einem typischen Beispiel, daß  $\alpha$ -Diazoketone bereits vor der  $N_2$ -Eliminierung im Organometallsubstrat eine Spaltung der Metall-Metall-Bindung bewirken und sich somit zur Synthese von neuartigen  $O, N$ -Chelatkomplexen mit Diazoalkan-Brücken eignen.

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50  
 Prof. Dr. M. L. Ziegler, H. Pfisterer  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6000 Heidelberg 1

[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur (12. August 1982): Eine herkömmliche Methylen-Brücke liegt im Komplex  $(\eta^3-C_3Me_5)_2Mo_2(CO)_4(\mu-CH_2)(\mu-CH_2N_2)$  vor, der sich bei der Umsetzung von 4 mit Diazomethan bildet (L. K. Bell, W. A. Herrmann, unveröffentlichte Befunde 1982).

Wie Diphenyldiazomethan<sup>[3a]</sup> und andere Diazoalkane<sup>[3b,4]</sup> reagiert das  $\alpha$ -Diazoketon **2** mit dem Molybdänkomplex **1** bei Raumtemperatur unter Bildung eines 1:1-Addukts. Für das in nahezu quantitativer Ausbeute isolierbare kristalline Produkt **3** war aufgrund der Zusammensetzung sowie der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten die Konstitution



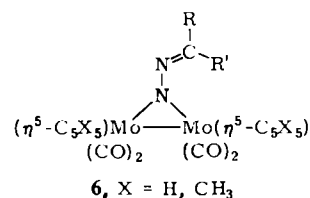
eines  $\mu$ -Diazoalkan-Komplexes mit dreigliedrigem  $M_2N$ -Ring zu erwarten. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigte jedoch überraschend, daß sich **3** grundlegend von allen bisher bekannten metallorganischen Diazoverbindungen unterscheidet (Fig. 1):

1) Die Ausschöpfung sämtlicher Koordinationsmöglichkeiten des Liganden **2** verursacht die irreversible Spaltung der MoMo-Dreifachbindung in **1** [ $Mo-Mo > 380$  pm]; üblicherweise verläuft die Addition  $\pi$ -acidier Liganden (z. B. Diphenyldiazomethan, CO, Alkine, Allen) bindings-erhaltend.

2) Die Carbonyl-flankierte Diazofunktion verknüpft die beiden  $Cp(CO)_2Mo$ -Fragmente als 6-Elektronen-Brückenligand, der zugleich zwei sehr unterschiedliche Möglichkeiten der Komplexbildung realisiert: Das basische terminale Stickstoffatom N(1) besetzt die Koordinationslücke des Metallatoms Mo(1) [ $Mo(1)-N(1)$  185.8(4) pm], das sich im Zentrum eines tetraedrischen Koordinationspolyeders befindet. Während endständige Diazoalkane bisher als CO-analoge Liganden bekannt sind<sup>[12]</sup>, liegen hier den

Diazonium-Komplexen  $Cp(CO)_2M-N_2CH_3$  ( $M = Mo, W$ )<sup>[13]</sup> vergleichbare Bindungsverhältnisse vor, wobei N(1) als 3-Elektronendonator fungiert. Die gleiche Elektronenbilanz resultiert für die chelatartige Fixierung des Bauelements O(6)—C(6)—C(7)—N(2) an Mo(2), doch ergänzt der so zustandegekommene planare Metallacyclus das Koordinationspolyeder einer für die Verbindungen  $Cp(CO)_2MLL'$  typischen quadratischen Pyramide. Die bisher unbekannte Koordination des positiv polarisierten, an den Diazokohlenstoff gebundenen N-Atoms [hier: N(2)] dürfte auf dem Chelateffekt unter Mitwirkung der  $\alpha$ -ständigen Ketogruppe beruhen.

Unter Berücksichtigung der mit dem sterisch anspruchsvolleren Methyl-Derivat  $[(\eta^5-C_5Me_5)Mo(CO)_2]_2$  **4** als Substrat gewonnenen Ergebnisse<sup>[4]</sup> zeichnet sich für die Vielfalt der Diazoalkan-Reaktionen nunmehr folgendes Bild ab: Grundsätzlich wird im Primärschritt die intakte Diazo-verbindung über ein oder beide Stickstoffatome als Brückenligand koordiniert; dies trifft auch für die Umsetzung von **4** mit **2** oder Diazocyclopentadien **5** zu, wobei die bei Raumtemperatur beständigen Komplexe **6** entstehen<sup>[4]</sup>.



Abhängig von den Substituenten R und R' ist der Strukturtyp **6** den folgenden Sekundärreaktionen zugänglich: a)  $N_2$ -Eliminierung unter Bildung von  $\mu$ -Alkylden-Derivaten, die in der Regel durch die Beteiligung der Substituenten (z. B.  $R, R' = Phenyl$ ) an der Komplexbildung stabilisiert sind<sup>[11]</sup>; b) simultane CO/ $N_2$ -Eliminierung bei Diazoalkanen, deren Carben-Bausteine eine hohe Aromatisierungstendenz haben (z. B. Diazocyclopentadien); c) Umlagerung der Diazoalkan-Brücke unter Bruch der Metall-Metall-Bindung.

Eingegangen am 28. April 1982 [Z 25]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1575-1604

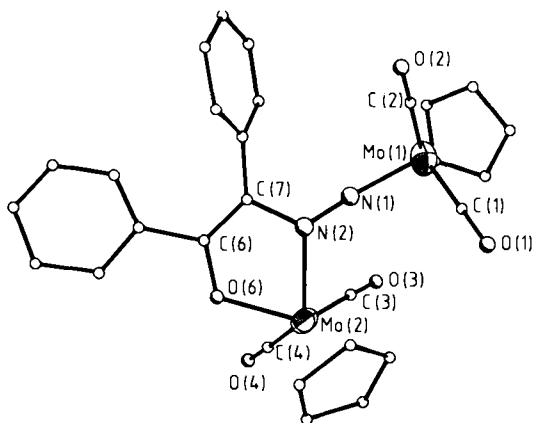


Fig. 1. Struktur des  $\alpha$ -Diazoketon-Komplexes **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:  $Mo(1)-N(1)$  185.8(4),  $Mo(2)-N(2)$  218.9(4),  $N(1)-N(2)$  125.5(6),  $N(2)-C(7)$  143.8(6),  $C(6)-C(7)$  137.2(7),  $C(6)-O(6)$  131.9(6),  $Mo(2)-O(6)$  211.5(3),  $Mo(1)-N(1)-N(2)$  174.1(3),  $Mo(2)-N(2)-C(7)$  116.6(3),  $N(2)-C(7)-C(6)$  110.7(4),  $C(6)-O(6)-Mo(2)$  118.6(3),  $O(6)-Mo(2)-N(2)$  73.1(1),  $C(7)-C(6)-O(6)$  120.9(4),  $C(1)-Mo(1)-C(2)$  81.6(3),  $C(3)-Mo(2)-C(4)$  75.1(2). —  $R_{int} = 0.081$ ,  $R_{min} = 0.036$ .

- [1] Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. — 31. Mitteilung: W. A. Herrmann, C. Bauer, *Organometallics* 1 (1982), im Druck.
- [2] Übersicht: W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159; *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 65; vgl. auch W. A. Herrmann, C. Bauer, G. Kriechbaum, H. Kunkely, M. L. Ziegler, D. Speth, E. Guggolz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 878; W. A. Herrmann, J. M. Huggins, C. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) C 59; P. A. Dimas, J. R. Shapley, *ibid.* 228 (1982) C 12.
- [3] a) L. Messerle, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7789; M. D. Curtis et al., *Adv. Chem. Ser.* 155 (1981) 221; b) W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, C. Bauer, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 815; c) L. Messerle, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 889; N. D. Feasey, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 75.
- [4] W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum, L. Bell, M. Smischek, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, unveröffentlichte Befunde 1980-1982.
- [12] Übersicht: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 800; vgl. G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1537, zit. Lit.
- [13] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 355. — Röntgen-Struktur: G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2423.