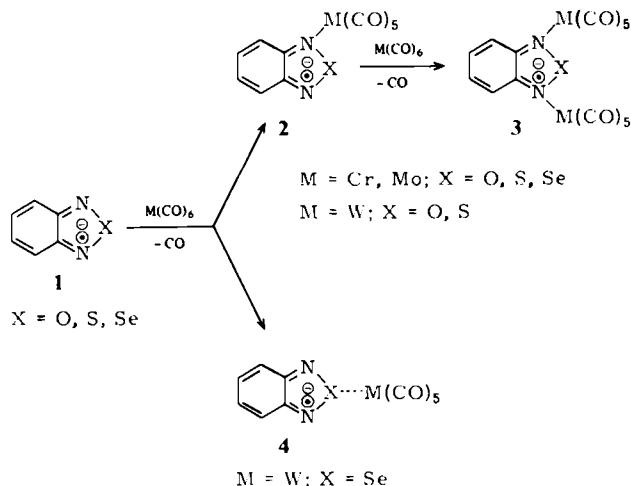


des Heteroatoms wird dabei durch die π -Rückbindung vom Metall in das nur halb gefüllte Molekülorbital des Liganden unterstützt. Beim Studium solcher Austauschreaktionen^[1] an Hexacarbonylchrom-, -molybdän und -wolfram wurden diese Komplexe in Tetrahydrofuran (THF) mit reduzierten 2,1,3-Benzochalcogenadiazolen **1**^[2] 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^[1] 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_i in mT.

| Radikal | X | M | $a_{H(4)}$ | $a_{H(5)}$ | a_N | a_M [a] | <i>g</i> |
|--------------|----|----|------------|------------|-------|-----------|----------|
| 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_5 - oder C_2 -symmetrische Spezies hin, und die große Linienbreite lässt auf die Anwesenheit von Se schließen^[3]; 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.

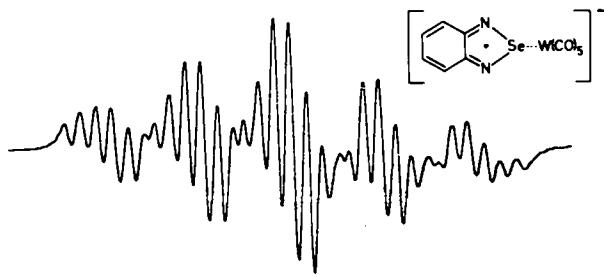


Fig. 1. ESR-Spektrum des Radikalkomplexes **4** bei 300 K in THF, Gegenion K^+ .

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

Aus den dargelegten Gründen wird auf eine σ -Koordination des $(OC)_5W$ -Fragments am Selenatom geschlossen^[4]; 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 *S*-Koordination von Pentacarbonylmetall bei SN-Liganden vgl. H. W. Roesky, R. Emmert, W. Clegg, W. Isenberg, 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^[1]

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

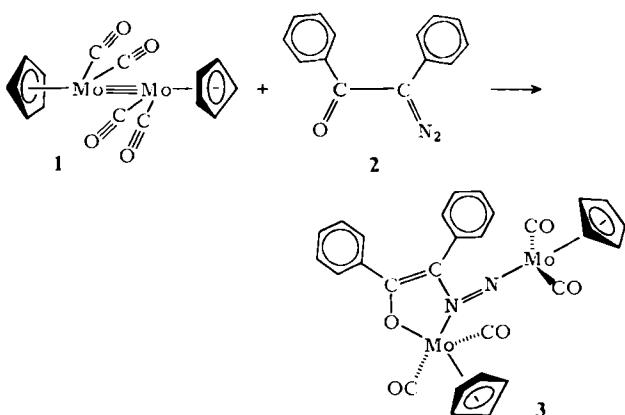
Professor Klaus Weissel zum 60. Geburtstag gewidmet

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 μ -Methylen-Komplexen geführt^[2]. Auch bei Metall-Metall-Dreifachbindungen wurde dieser Reaktionstyp gelegentlich beobachtet, doch wird hier die Struktur und die Reaktivität der entstehenden Alkylen-Komplexe durch Substituenten des Brückenliganden wie auch durch die peripheren Liganden nachhaltig beeinflußt^[3]. Wir zeigen nun an einem typischen Beispiel, daß α -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 $(\eta^3-C_5Me_5)Mo_2(CO)_4(\mu-CH_2)(\mu-CH_2N_2)$ vor, der sich bei der Umsetzung von **4** mit Diazomethan bildet (L. K. Bell, W. A. Herrmann, unveröffentlichte Befunde 1982).

Wie Diphenyldiazomethan^[3a] und andere Diazoalkane^[3b,4] reagiert das α -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 ^1H -NMR-Daten die Konstitution



eines μ -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 [$\text{Mo}=\text{Mo} > 380$ pm]; üblicherweise verläuft die Addition π -acider Liganden (z. B. Diphenyldiazomethan, CO, Alkine, Allen) bindungs-erhaltend.

2) Die Carbonyl-flankierte Diazofunktion verknüpft die beiden $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Fragmente als 6-Elektronen-Brückenligand, der zugleich zwei sehr unterschiedliche Möglichkeiten der Komplexierung realisiert: Das basische terminale Stickstoffatom N(1) besetzt die Koordinationslücke des Metallatoms Mo(1) [$\text{Mo}(1)-\text{N}(1) 185.8(4)$ pm], das sich im Zentrum eines tetraedrischen Koordinationspolyeders befindet. Während endständige Diazoalkane bisher als CO-analoge Liganden bekannt sind^[12], liegen hier den

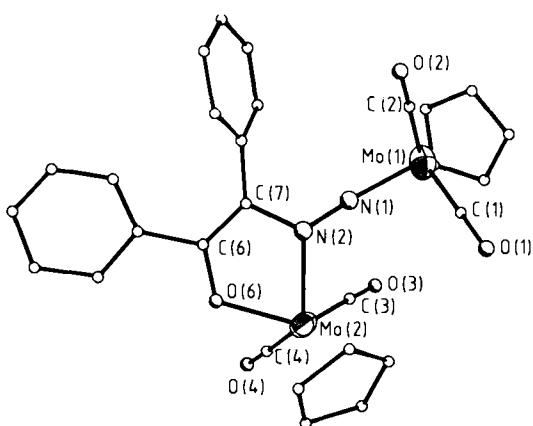
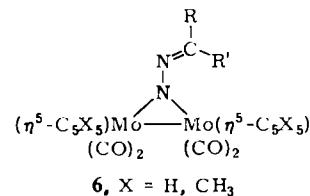


Fig. 1. Struktur des α -Diazoketon-Komplexes 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Mo}(1)-\text{N}(1) 185.8(4)$, $\text{Mo}(2)-\text{N}(2) 218.9(4)$, $\text{N}(1)-\text{N}(2) 125.5(6)$, $\text{N}(2)-\text{C}(7) 143.8(6)$, $\text{C}(6)-\text{C}(7) 137.2(7)$, $\text{C}(6)-\text{O}(6) 131.9(6)$, $\text{Mo}(2)-\text{O}(6) 211.5(3)$; $\text{Mo}(1)-\text{N}(1)-\text{N}(2) 174.1(3)$, $\text{Mo}(2)-\text{N}(2)-\text{C}(7) 116.6(3)$, $\text{N}(2)-\text{C}(7)-\text{C}(6) 110.7(4)$, $\text{C}(6)-\text{O}(6)-\text{Mo}(2) 118.6(3)$, $\text{O}(6)-\text{Mo}(2)-\text{N}(2) 73.1(1)$, $\text{C}(7)-\text{C}(6)-\text{O}(6) 120.9(4)$, $\text{C}(1)-\text{Mo}(1)-\text{C}(2) 81.6(3)$, $\text{C}(3)-\text{Mo}(2)-\text{C}(4) 75.1(2)$. – $R_{\text{w}}=0.081$, $R_{\text{aniso}}=0.036$.

Diazonium-Komplexen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}-\text{N}_2\text{CH}_3$, ($\text{M}=\text{Mo}$, W)^[13] 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 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MLL}'$ 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 α -ständigen Ketogruppe beruhen.

Unter Berücksichtigung der mit dem sterisch anspruchsvolleren Methyl-Derivat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ 4 als Substrat gewonnenen Ergebnisse^[4] 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^[4].



Abhängig von den Substituenten R und R' ist der Strukturtyp 6 den folgenden Sekundärreaktionen zugänglich: a) N_2 -Eliminierung unter Bildung von μ -Alkyldien-Derivaten, die in der Regel durch die Beteiligung der Substituenten (z. B. R, R' = Phenyl) an der Komplexbildung stabilisiert sind^[14]; b) simultane CO/N₂-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

- [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.