

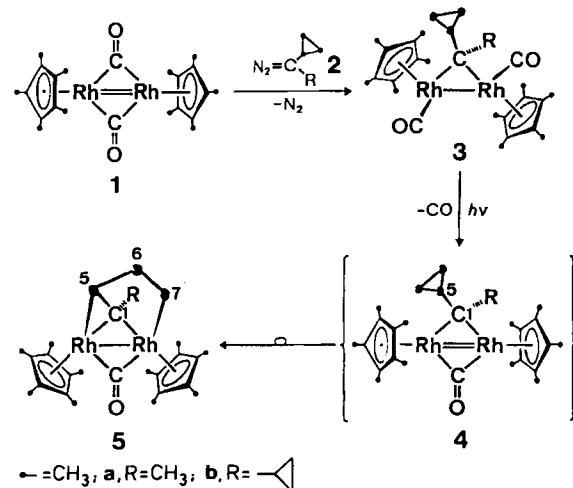
- [2] F. C. Tompkins: *Chemisorption of Gases on Metals*, Academic Press, New York 1978.
[3] G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, *Surf. Sci.* **114** (1982) 515, 527.
[4] K. Aika, H. Hori, A. Ozaki, *J. Catal.* **27** (1972) 424.
[5] K. Aika, A. Ohya, A. Ozaki, Y. Inoue, I. Yasumori, *J. Catal.* **92** (1985) 305; A. Ohya, K. Aika, A. Ozaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 321.
[6] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **74** (1982) 129.
[7] N. D. Spencer, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **78** (1982) 142.
[8] R. R. Eady, B. E. Smith in R. W. F. Hardy, F. Bottomley, R. C. Burns (Hrsg.): *A Treatise on Dinitrogen Fixation, Sections 1 and 2*, Wiley, New York 1979, S. 466.

Spontane intramolekulare Ringöffnung der Cyclopropylgruppe an einer Metall-Metall-Doppelbindung**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Eberhardt Herdtweck und Cornelia Weber

Cyclopropan nimmt unter den Alkanen auch in metallorganischen Reaktionen eine Sonderstellung ein. Obwohl systematische Untersuchungen über sein Verhalten gegenüber Metallkomplex-Fragmenten bisher fehlen, darf als Arbeitshypothese angenommen werden, daß elektronenreiche Metallzentren die CH-Bindungen nucleophil spalten, während elektronenarme Metallzentren die CC-Bindungen elektrophil angreifen^[1-3]. Die letztgenannte Reaktion wird allerdings erst dann häufiger beobachtet, wenn die C₃-Einheit Baustein gespannter, polycyclischer Kohlenwasserstoffe ist; so wird Quadricyclan mit Rh^I- und Pt^{II}-Komplexen zu Norbornadien isomerisiert^[3]. Am Beispiel einer in zweikernigen μ -Alkyldien-Komplexen verankerten Cyclopropylgruppe haben wir nun erstmals einen spontanen CC-Bindungsbruch an einer (elektrophilen) Metall-Metall-Doppelbindung gefunden.

Die Verallgemeinerungsfähigkeit unserer Synthesestrategie für μ -Alkyldien-Komplexe^[4] nochmals belegend, bilden sich bei der Umsetzung des zweikernigen Rhodiumkomplexes **1** mit den *in situ* erzeugten Diazomethan-Derivaten **2a** und **2b** die neuen Dimetallacyclopropane **3**^[5].



[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. E. Herdtweck, Dr. C. Weber
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, 62. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG, der Hüls AG, der DEGUSSA AG und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.
- 61. Mitteilung: W. A. Herrmann, C. Weber, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **297** (1985) 245.

Nach den IR- und NMR-Daten haben die Komplexe **3a**, **b** die gleiche Konstitution wie die röntgenstrukturanalytisch gesicherten Derivate dieser Verbindungsklasse; charakteristisch sind die beiden endständigen Carbonylgruppen und die beiden bezüglich des Rh₂C-Dreirings trans-ständigen C₅Me₅-Liganden^[4]. Solche Verbindungen sind im allgemeinen thermisch ziemlich beständig, verlieren aber bei Lichteinwirkung rasch einen der beiden CO-Liganden. Dabei wird erneut eine (hochreaktive) Doppelbindung zwischen den Metallatomen aufgebaut (Komplexe vom Typ **4**), an welche sich kleine reaktive Moleküle (z. B. CO, CH₂, C₂H₂, Se, AgCl etc.) addieren lassen^[4,6].

Von diesem gut belegten Reaktionsschema weichen nun die Komplexe **3a** und **3b** grundsätzlich ab: Zwar wird lichtinduziert CO abgespalten, die resultierenden Spezies **4a** bzw. **4b** sind aber in Substanz nicht faßbar; selbst bei äußerst schonender Reaktionsführung (-50°C) findet spontan eine neuartige Umlagerung statt. Isolierbar sind die Folgeprodukte **5a** bzw. **5b** (gleiche Summenformel wie **4a** bzw. **4b**) als tiefrote, metallisch glänzende Kristalle, die bis mindestens 250°C beständig und nur in sehr polaren Solventien wie Aceton löslich sind^[5]. Im Gegensatz zu seinen Vorstufen **3b** und **4b** ist das stabile Endprodukt **5b** asymmetrisch. Die fehlende Molekülsymmetrie äußert sich in den ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl₃, $+28^{\circ}\text{C}$) nicht nur an zwei unterschiedlichen C₅Me₅-Signalen ($\delta = 1.68, 1.77, 2\text{d}$, ${}^3J(\text{Rh}, \text{H}) = 0.6 \text{ Hz}$), sondern auch an zahlreichen komplexen Signalsätzen für die CH- und CH₂-Protonen. Besonderer diagnostischer Wert kommt hier der um $\delta = 0.19$ zentrierten Signalgruppe zu, die aufgrund der chemischen Verschiebung und der Kopplung ${}^2J(\text{Rh}, \text{H}) = 0.8 \text{ Hz}$ dem C₅-ständigen Proton zuzuordnen ist. Ohne eine detaillierte Spektreninterpretation zu versuchen^[5], ist doch eine intakte Cyclopropylgruppe (C₂, C₃, C₄) durch Spektrenvergleich lokalisierbar ($\delta = 0.46, 0.53, 0.90, 1.05, 1.30, 5\text{m}$)^[6a]. Metallgebundene H-Atome enthält das Molekül nicht.

Eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[7] von **5b** führte ebenfalls zum Ergebnis, daß die Umlagerung auf einer CC-Bindungsspaltung der in den Vorläuferspezies **3a** und **3b** noch intakten Cyclopropylgruppe beruht. Wie Abbildung 1 zeigt, resultiert ein tricyclisches Rh₂C₄-Gerüst,

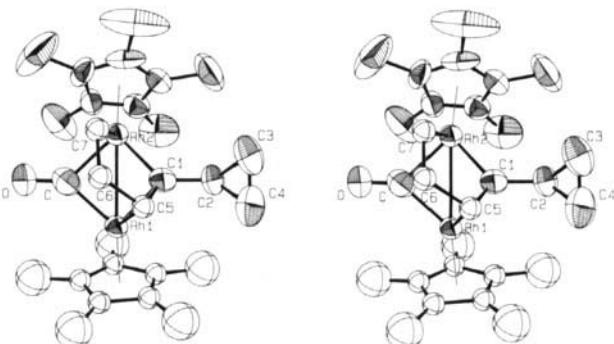


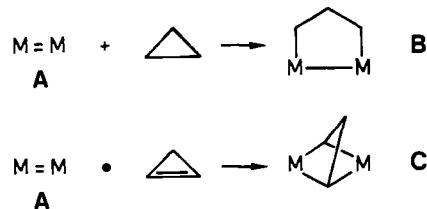
Abb. 1. ORTEP-Darstellung (Stereobild) der Struktur eines Moleküls von **5b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome; fehlgeordnete Atome in Ball-Darstellung). Die Verbindung kristallisiert bei -25°C aus Aceton: monoklin, Raumgruppe P2₁/c ($Z = 4$), $a = 817.2(1)$, $b = 1766.8(3)$, $c = 1847.1(6)$ pm, $\beta = 98.14(2)^{\circ}$, $V = 2640 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. - Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: C1-C5 145(1), C1-Rh1 205.0(5), C5-C6 162(2), C6-C7 144(1), Rh2-C7 216.5(9), C1-C2 150.5(8), Rh1-C 195.6(7), Rh2-C 199.1(7), Rh1-C-Rh2 85.0(3), Rh1-C1-Rh2 81.5(2); C5 liegt 105 pm außerhalb der besten Ebene der Atome Rh1, C6, C7 und Rh2. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturermittlung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51873, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

bei dem C1 das ursprüngliche μ -Methylen-Kohlenstoffatom ist. Während die Dimetallacyclopropan-Struktur der Vorläuferspezies **3** erhalten bleibt ($Rh\text{-C1} = 205.0(5)$ und $203.6(5)$ pm), nehmen die an der CC-Bindungsspaltung beteiligten Atome zu ihrer Valenzabsättigung Einfachbindungen zu den Metallatomen auf ($209(1)$ bzw. $216(1)$ pm). Dies führt zu einer Dimetalla-dihydrobenzvalen-Struktur. Da für die α -Spaltung der Cyclopropylgruppe zwei Möglichkeiten bestehen, tritt im tricyclischen Rh_2C_4 -Gerüst eine Fehlordnung dergestalt auf, daß C5 entweder an Rh1 oder an Rh2 gebunden ist; obendrein ist der C_5Me_5 -Ligand von Rh1 fehlgeordnet^[7]. Aufgrund der Fehlordnungen grundsätzlich denkbare Strukturalternativen passen weder zu den NMR-Daten noch sind sie bindungstheoretisch sinnvoll.

Besonderes Augenmerk verdient der glatte Aufbau des Dimetallacyclopentan-Systems **B**. Er erfolgt hier erstmals durch ringöffnende Addition eines Cyclopropans an eine Metall-Metall-Doppelbindung **A**, wobei diese in eine Einfachbindung ($266.7(1)$ pm) übergeht. Während Dimetallacyclopentane in der Regel thermolabil sind und entweder unter Ethylen-Abspaltung Ringverengung zu Dimetallacyclopropan-Derivaten erleiden oder unter β -Wasserstoff-Wanderung zu α -Olefinen (Propen bei **B**) zerfallen^[8], ver-

von **5b**: IR ($\nu(CO)$ [cm^{-1}]): 1785 (THF); 1780 s, 1742 vw (sh) (KBr); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$, $+28^\circ\text{C}$): $\delta = 1.68, 1.77$ (2d, CH_3 , 2-15H; $^3J(Rh,H) = 0.5-0.6$ Hz), $0.46, 0.53, 0.90, 1.05, 1.30$ (5m, Cyclopropyl-H, 5-1H), 0.19 (m, $^2J(Rh,H) = 0.8$ Hz, 1H), 1.52 (m, 2H), 2.58 (m, 1H), 2.73 (m, 1H) (zusammen $Rh_2C_5H_5$). Eine korrekte Elementaranalyse (C, H, O, Rh) liegt vor. MS: m/z 598 (Molekül-Ion für $C_{28}H_{40}ORh_2$; El- und FD-Spektren).

- [6] Neuere Beispiele: a) W. A. Herrmann, C. Weber, M. L. Ziegler, C. Pahl, *Chem. Ber.* **117** (1984) 875, zit. Lit.; b) W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) C21; c) W. Kalcher, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3861, zit. Lit.
- [7] CAD-4 (Enraf-Nonius), $Mo_K\alpha$, Graphitmonochromator, ω -Scan ($\Delta\omega = 1.0^\circ + 0.35tg\theta$, $2^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$), $t_{max} = 60$ s, $h(-7/7)$, $k(0/17)$, $l(-17/17)$, 5096 gemessene Reflexe, davon 4069 mit $I > 1\sigma(I)$; nach Mittelwertbildung verbleiben 2146 Reflexe. - Strukturlösung: Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden; alle Atome mit Ausnahme von Wasserstoff und alle nicht fehlgeordneten Kohlenstoffatome wurden anisotrop verfeinert; für die Wasserstoffatome wurden Idealpositionen angenommen und diese bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt; sie wurden aber nicht verfeinert; $R = 0.040$, $R_w = 0.041$.
- [8] Beispiel: K. M. Motyl, J. R. Norton, C. K. Schauer, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7325.
- [9] C. J. Schaverien, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 912.
- [10] a) P. Binger, M. J. Doyle, R. Benn, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1; b) P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *ibid.* **116** (1983) 2920.
- [11] Beispiel: H. M. Büch, P. Binger, R. Benn, C. Krüger, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **95** (1983) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 774.



danken die Komplexe **5** ihre Beständigkeit wahrscheinlich der Einbindung der C_3 -Brücke in ein polycyclisches Gerüst. Ringöffnung von Cyclopropen an der MM-Doppelbindung von **1** (Typ **A**) führt primär zu Dicarbenoid-Spezies **C**, die allerdings rasch, z. B. unter CO-Insertion, weiterreagieren^[9]. Die an Methylencyclopropan wiederholt beobachtete Ringöffnung beginnt mit einer π -Komplexierung des intakten Moleküls^[10]; in anderen Fällen bleiben Cyclopropylgruppen selbst bei kupplungsaktiven Verbindungen (z. B. Allylidencyclopropan) intakt^[11].

Eingegangen am 10. Februar,
veränderte Fassung am 24. März 1986 [Z 1662]

- [1] R. G. Bergman, P. F. Seidler, T. T. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4358, zit. Lit.
- [2] C. F. H. Tipper, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2043.
- [3] Zusammenfassende Darstellung: R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **85** (1985) 245, zit. Lit.
- [4] Übersichtsartikel: a) W. A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 65; *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 319; *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 159.
- [5] Experimentelles: Die Komplexe **3a** und **3b** werden nach bekannter Verfahrensweise durch Umsetzung von **1** mit Cyclopropylmethylketon-hydrazon bzw. Dicyclopropylketon-hydrazon in Gegenwart von aktiviertem MnO_2 in >80% Ausbeute synthetisiert und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Florisil (-35°C) aus *n*-Hexan umkristallisiert. Rubinrote Kristalle (**3a**: $F_p = 140^\circ\text{C}$, **3b**: $F_p = 122-125^\circ\text{C}$). - Spektroskopische Daten von **3b**: IR ($\nu(CO)$ [cm^{-1}]): 1927 (THF); 1945 m, 1921 s (KBr); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $CDCl_3$, $+28^\circ\text{C}$): $\delta = 1.87$ (s, CH_3 , 30H), 1.34 (m, CH , 2H), 0.60, 0.45 (2m, CH_2 , 2-4H). - Zur Synthese der Metallacyclen **5a** und **5b** werden THF-Lösungen von **3a** bzw. **3b** bei 0°C in einer Tauchlampenapparatur aus DURAN-Glas mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (125 Watt) bestrahlt (3 mmol Komplex in 150 mL THF), wobei nach ca. 30 min die CO-Entwicklung beendet ist; die ursprünglich hellrote Lösung ist dann dunkelrot. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft und der feste Rückstand aus wenig Aceton umkristallisiert (-30°C); Ausbeute: 85%. - Spektroskopische Daten

rote, transparente Alkalimetallsilicide mit Si_4 -Tetraedern

Von Hans Georg von Schnering*, Martin Schwarz und Reinhard Nesper

In memoriam Herbert Schäfer

Die theoretisch vorausgesagte Struktur des vierfach μ_3 -koordinierten Tetralithiotetrahedrals Li_4C_4 ^[1] konnte bisher experimentell nicht gesichert werden. Das homologe Silicid existiert nicht^[2], und das Germanid $LiGe$ hat keine Ge_4 -Tetraeder als Anionen^[3]. Die Tetraeder-Struktur ist jedoch für alle höheren Homologen der ersten und vierten Hauptgruppe schon seit langem bekannt^[4-6]. Wir versuchten deshalb, durch die Synthese ternärer und quaternärer Silicide M^*Si (M^* = gemischte Alkalimetalle) zu prüfen, ob nicht doch Lithium wenigstens partiell als μ_3 -gebundenes Metallatom an Si_4 -Tetraedern auftreten kann. Diese Versuche waren erfolgreich, und sie führten überraschend zu den ersten roten, transparenten Metallsiliciden.

Bei der Umsetzung einer Alkalimetallmischung $Li + M$ ($M = Na-Cs$) mit Silicium bilden sich sowohl rote, transparente als auch metallisch-graue, opake Silicide. Noch ist unklar, welche Konditionen bezüglich $M^*:Si$ und $Li:M$ und welche Strukturen für den einen oder anderen Typ charakteristisch sind. Gesichert ist aber, daß die Lichtabsorption der roten Silicide K_3LiSi_4 und $K_7Li(Si_4)_2$ eine intrinsische Eigenschaft dieser Verbindungen ist. (Herstellung: Stöchiometrisches Gemisch der Elemente; geschlossene Nb-Ampulle in Quarzampulle; 4 h Aufheizen auf 800°C ; 4 h Tempern bei 800°C ; langsames Abkühlen über 12 h.) Auch diese roten Silicide sind an Luft selbstentzündlich, und sie bilden mit protischen Lösungsmitteln brennbare Silane.

Die Strukturen der neuen Silicide (Abb. 1) gehören zu bereits bekannten Typen oder sind Varianten von diesen. So gehört $K_7Li(Si_4)_2$ zum $Rb_7Na(Ge_4)_2$ -Typ^[7], und K_3LiSi_4 zeigt die vom $Cs_2Na_2Ge_4$ -Typ bekannte polymere Kette^[8].

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dipl.-Chem. M. Schwarz, Dr. R. Nesper
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80