

Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, LI [1]

Carbocyclische Carbene, Carben-Brücken, kleine Kohlenwasserstoff-Liganden und Metallacyklen: Beispiele einer umfassenden Synthesekonzeption

Transition Metal Methylene Complexes, LI [1]

Carbocyclic Carbenes, Carbene Bridges, Small Hydrocarbon Ligands, and Metallacycles: Examples of a General Synthetic Concept

Wolfgang A. Herrmann*^a, Johann Plank^a, John L. Hubbard**^a, Gangolf W. Kriechbaum^a, Willibald Kalchauer^a, Basile Koumbouris^a, Gabriele Ihl^a, Adolf Schäfer^a, Manfred L. Ziegler^b, Heike Pfisterer^b, Claudia Pahl^b, Jerry L. Atwood^c und Robin D. Rogers^c

^a Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland),

^b Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland),

^c Department of Chemistry, The University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama 35486 (USA)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **38b**, 1392–1398 (1983); eingegangen am 10. Juni 1983

Carbene Transfer, Metal–Metal Multiple Bonds

Carbene transfer from aliphatic diazoalkanes upon coordinatively unsaturated metal centers is a general synthetic concept that provides straight-forward routes into organometallic hydrocarbon chemistry. A comparison focussing on several key reactions of general applicability demonstrates that mononuclear organometal substrates add carbenes that may act as bridging ligands (*e.g.*, compound **6**) if they arise from ω,ω' -bisdiazoalkanes. By way of contrast, metal–metal double bonds cleanly form dimetallacyclopropane-type derivatives under very mild conditions (**7–9**). The broadest variety of structures is finally encountered with metal–metal triply bonded precursors such as the molybdenum compounds **3**: here, the initial diazoalkane adducts are subject to further rearrangement processes commonly leading to metal–metal single bonds (**11**) or causing irreversible cleavage of the dinuclear metal systems (**10**).

Einleitung

Mit der Komplexstabilisierung von Carbenen und Carbinen haben E. O. Fischer *et al.* eine der bedeutungsvollsten Entwicklungstendenzen in der modernen metallorganischen Chemie aufgezeigt [2], zum Ausbau dieser Verbindungsklassen in erheblichem Umfange beigetragen und das präparative Rüstzeug für die reaktionsmechanistische Aufklärung wichtiger Katalyseprozesse zur Verfügung gestellt [2c, 3]. Die Organometall-Chemie kleiner Kohlenwasserstoff-Liganden wird seither mit immer größer werdender Intensität untersucht und ist damit auf weitere Synthesemethoden von allgemeiner Anwendbarkeit angewiesen. Anhand typischer Einzelbeispiele berichten wir nachfolgend über die planmäßig erfolgende Metallfixierung von

Carbenen und konstitutionell verwandten Kohlenwasserstoff-Fragmenten und unterziehen die von uns entwickelte Diazoalkan-Methode [4] einer Beurteilung ihrer Einsatzmöglichkeiten.

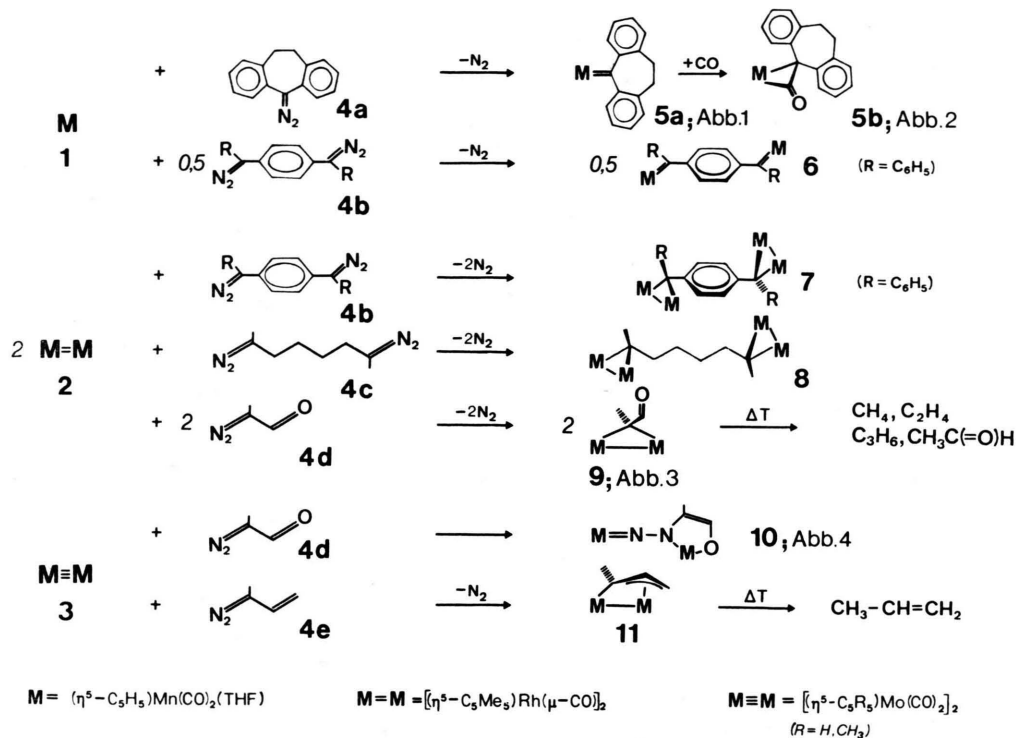
Ergebnisse

Schema 1 beinhaltet eine Auswahl verallgemeinerungsfähiger Reaktionen von einfachen Diazoalkanen (**4a–e**) mit dem einkernigen, solvensstabilisierten Organomangan-Fragment **1** [$M = (\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2$], der zweikernigen, eine Metall–Metall-Doppelbindung aufweisenden Rhodium-Verbindung **2** und den ebenfalls zweikernigen, strukturell und chemisch durch Metall–Metall-Dreifachbindungen charakterisierten Molybdän-Komplexen **3**. Man erkennt, daß die Inkorporierung der intakten Diazo-Substrate Ausnahmefällen vorbehalten und in der Regel auf funktionalisierte Derivate (z. B. Formyldiazomethan, **4d**) und stark ungesättigte Metall–Metall-Bindungen (z. B. **3**) beschränkt

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. A. Herrmann.

** Alexander von Humboldt-Stipendiat (1982/83).

0340–5087/83/1100–1392/\$ 01.00/0



Schema 1.

ist. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so werden bevorzugt die am stärksten basischen Molekülzentren (N,O) an die Metalle gebunden und anderweitig nicht zugängliche Verbindungsklassen wie 10 in erstaunlich übersichtlichen Reaktionen erzielt (Abb. 4). Üblicherweise aber unterliegen die aliphatischen

Diazoalkane einer raschen, schon bei tiefen Temperaturen spontan eintretenden N_2 -Eliminierung, wenn Komplexe mit vakanten Koordinationsstellen oder Metall-Metall-Doppelbindungen wie 2 verfügbar sind. Das Produktbild gestaltet sich dann uniform und leitet sich von den metallfixierten Carben-Bausteinen ihrer Diazo-Vorstufen ab. So ergibt der Mangan-Komplex 1 mit Diazosuberone (4a) und dem Bis-diazoalkan 4b in guten Ausbeuten die neuen Carben-Derivate 5a bzw. 6 (Tab. I), von denen ersteres - strukturechemisch charakteri-

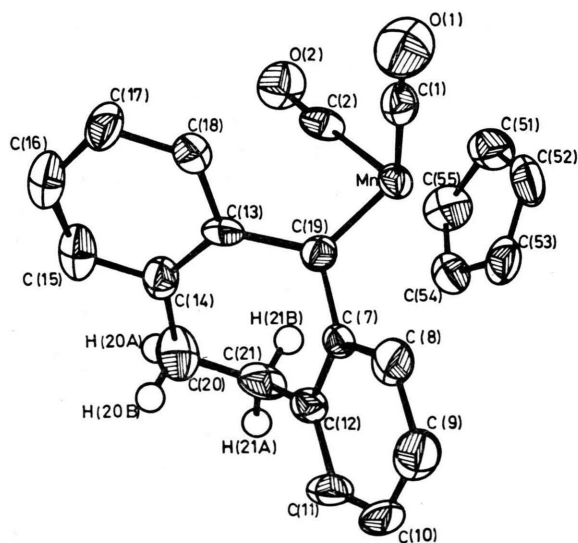


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Carben-Komplexes 5a (ohne H-Atome der Aromaten). Kristalldaten: $C_{22}H_{17}MnO_2$; $C_{2h}^2-P2_1/n$, monoklin, $Z = 4$; $a = 1045,6(4)$, $b = 789,9(2)$, $c = 2153,6(4)$ pm, $\beta = 101,56(3)^\circ$; $2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ (MoK α , AED Syntex; M. L. Ziegler *et al.*); R (isotrop) = 0,075, R (anisotrop) = 0,059, $R_w = 0,034$. - Ausgewählte Strukturparameter (pm bzw. Grad): Mn-C(1) 177,8(5), Mn-C(2) 178,9(6), Mn-C(19) 185,3(5), C(1)-O(1) 115,7(6), C(2)-O(2) 115,5(7), C(7)-C(19) 152,0(7), C(13)-C(19) 150,0(7); C(1), Mn, C(2) 88,9(3), C(1), Mn, C(19) 93,3(2), C(2), Mn, C(19) 94,5(3), C(7), C(19), C(13) 112,2(4), Mn, C(19), C(7) 125,1(4), Mn, C(19), C(13) 122,8(3). - Interplanarwinkel: C(7), C(19), C(13) *vs.* Mn, C(19), C(2), O(2) $70,3^\circ$; C(7), C(19), C(13) *vs.* Mn, C(19), C(1), O(1) $19,5^\circ$. Die beiden Benzolringe sind gegeneinander um $54,5^\circ$ verdreht (Interplanarwinkel $125,5^\circ$).

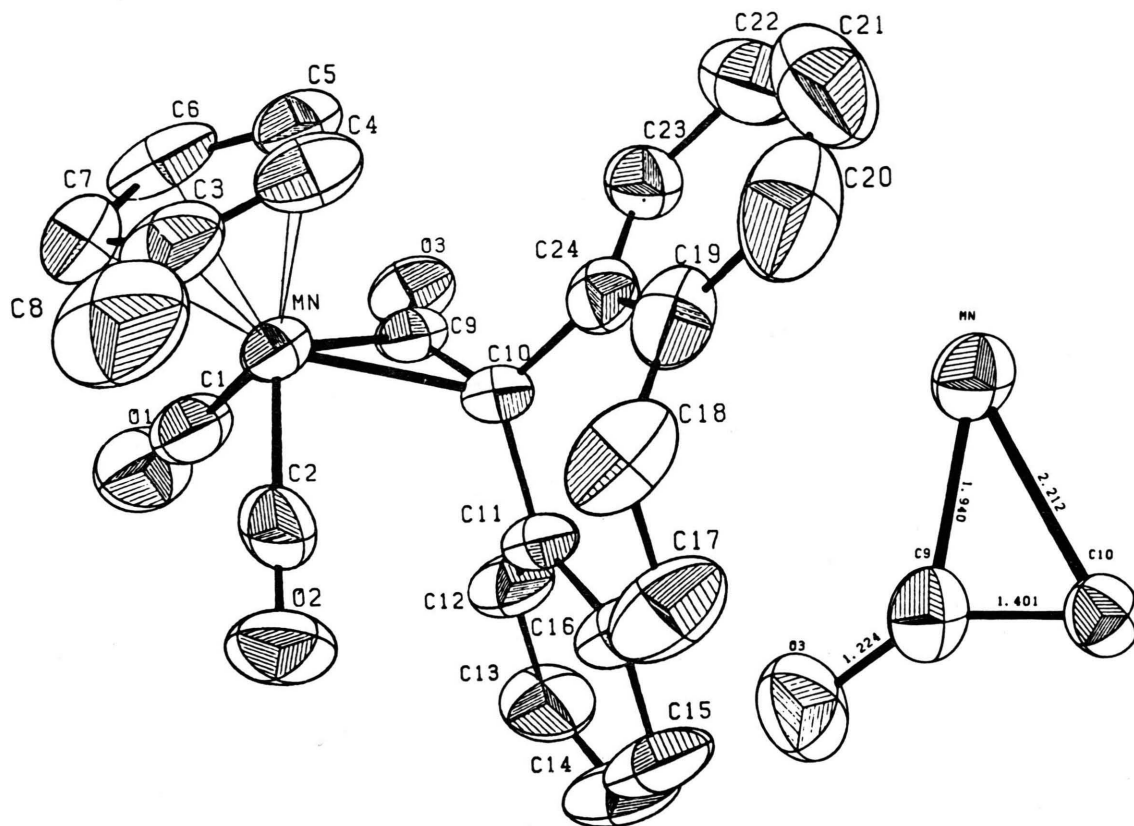


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des η^2 -Diarylketen-Komplexes **5b** (ohne H-Atome; η^5 -C₅H₄CH₃ statt η^5 -C₅H₅). Die Detailzeichnung (rechts) verdeutlicht die Metallacyclopropanon-Geometrie der Verbindung. – Kristalldaten: C₂₄H₁₉MnO₃; P 2₁/n, monoklin, Z = 4; a = 998,9(3), b = 1302,3(4), c = 1466,6(4) pm, β = 91,33(4)°; 2° ≤ 2θ ≤ 50° (MoK_α, Enraf-Nonius CAD-4; J. L. Atwood *et al.*); R = 0,057, R_w = 0,062. – Ausgewählte Strukturparameter (pm bzw. Grad): Mn–C(1) 178(1), Mn–C(2) 181,1(8), Mn–C(9) 194,0(7), Mn–C(10) 221,2(6), C(9)–C(10) 140,1(9), C(1)–O(1) 113,5(9), C(2)–O(2) 114,5(8), C(9)–O(3) 122,4(8); Mn, C(9), C(10) 81,2(4), Mn, C(10), C(9) 60,1(4), Mn, C(9), O(3) 136,1(6), C(11), C(10), C(24) 114,4(6).

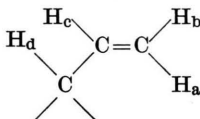
siert* (Abb. 1) – einen dibenzoannelierten Cycloheptenylden-Liganden aufweist, dessen Hochdruck-Carbonylierung das zugehörige, im freien Zustand nicht beständige Keten liefert (Röntgenstrukturanalyse, Abb. 2). Auch die mit **1** isoelektronische Organochrom-Spezies (η^5 -C₅H₅)Cr(CO)(NO)(THF) ergibt nach gleichem Schema stabile, chirale Carben-Komplexe wie z. B. (η^5 -C₅H₅)Cr(CO)(NO)[C(C₆H₅)₂], indem es auf die Verallgemeinerungsfähigkeit dieser einfachen Methode hinweist. Brückenliganden vom Typ **6** waren im Gegensatz zu α, α' -Dicarben-Brücken [6] bisher unbekannt.

* Die vollständigen Strukturdaten sind unter der Nr. 50500 beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, anzufordern.

Überaus leicht geht der Aufbau der ω, ω' -Bisalkylden-Systeme **7** und **8** vonstatten. Mustergültig belegt er das für die Metall-Metall-Doppelbindung von **2** und seines Cobalt-Homologen inzwischen als typisch geltende Reaktionsverhalten [4, 5]; die Produkte bilden sich bereits bei tiefen Temperaturen rasch und sind nach einmaliger Umkristallisation analysenrein (vgl. Exp. Teil). Komplikationen treten nicht einmal dann auf, wenn Formyldiazomethan (**4d**) als einfachstes α -Ketodiazomethan mit **2** umgesetzt wird: Im quantitativ entstehenden neuartigen μ -Formylmetylen-Komplex **9** bleibt die Ketofunktion an der Metallkoordination des Brückenliganden unbeteiligt (Abb. 3); erst höhere carbonyl-flankierte Diazomethane induzieren konsekutive intramolekulare Cycloadditionsreaktionen, aber nur dann, wenn die Ketogruppen

Tab. I. Spektroskopische Charakterisierung ausgewählter neuer Organometall-Komplexe^a.

Verb.	IR-Daten (ν_{CO} ; cm^{-1})	^1H -NMR-Daten (δ -Werte, ppm; int. TMS; 28 °C)	$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (δ -Werte, ppm; int. TMS; 28 °C)
5a	1983 sst, 1916 sst [CH_2Cl_2]	C_5H_5 4,80 [s, 5H], C_6H_4 7,0 [mc, 8H], CH_2 2,90 [mc, 4H]	C(Carben) 362,23; CO 232,16; C_6H_4 164,33, 128,47, 126,28, 125,42, 122,53; C_5H_5 90,64; CH_2 32,43
5b	2000 sst, 1945 sst, 1785 m (br) [CH_2Cl_2]	C_5H_5 4,52 [s, 5H], C_6H_4 7,1 [mc, 8H], CH_2 3,1 [mc, 4H] [Aceton- d_6]	
6	1968 sst, 1911 sst [KBr]; 1972 sst, 1911 sst [Et_2O]	C_5H_5 4,77 [s, 10H], C_6H_4 6,92 [s, 4H], C_6H_5 6,9 [mc, 5H], 7,15 [mc, 5H]	C(Carben) 351,40; CO 230,14; $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$ 164,19, 161,31, 129,33, 127,25, 127,01, 125,82, 123,16, 121,10; C_5H_5 89,41
7	1945 sst, 1939 Sch [KBr]; 1945 [THF]; 1941 [CH_2Cl_2]	C_5Me_5 1,45 [s, 60H], C_6H_4 6,62 [s, 4H], C_6H_5 6,9 [mc, 10H]	
8	1935 [KBr]; 1938 [CH_2Cl_2]; 1935 [THF]	C_5Me_5 1,87 [s, 60H], CH 6,88 [t, 2H; $^3J(\text{C}, \text{H})$ 8 Hz], CH_2 1,35 [mc, 4H] und 2,23 [mc, 4H]	
9	1970 m (Sch), 1948 sst; 1621 st [THF]	CH_3 1,94 [s, 30H], CHO 8,57 [d, 1H; $^3J(\text{H}, \text{H})$ 9 Hz], CH 5,84 [dt, 1H; $^2J(\text{Rh}, \text{H})$ < 1,0 Hz, $^3J(\text{H}, \text{H})$ 9 Hz]	CH_3 10,56; C_5Me_5 101,03; CH 119,65 [$^1J(\text{Rh}, \text{C}) = 26 \text{ Hz}$] ^b
11	1930 sst, 1890 st, 1830 m, 1760 m [KBr] 1945 sst, 1900 m, 1840 st, 1775 m [THF]	CH_3 1,88 [s, 15H], 1,77 [s, 15H]; H_a 1,39, H_b 2,42, H_c 4,63, H_d 7,46 [4 \times ddd, je 1H] ^c	CH_3 9,99, 10,67; C_5Me_5 102,78, 104,71; Allyl 55,71, 97,82, 180,48; CO \approx 240



^a Falls nicht anders vermerkt, wurden die NMR-Spektren von Lösungen in CDCl_3 aufgenommen (Bruker WH-270); ^b CO nicht eindeutig zuzuordnen; ^c Kopplungskonstanten (Hz): H_aH_b 1,9; H_aH_c 10,3; H_aH_d 1,4; H_bH_c 6,9; H_bH_d 1,9; H_cH_d 8,9.

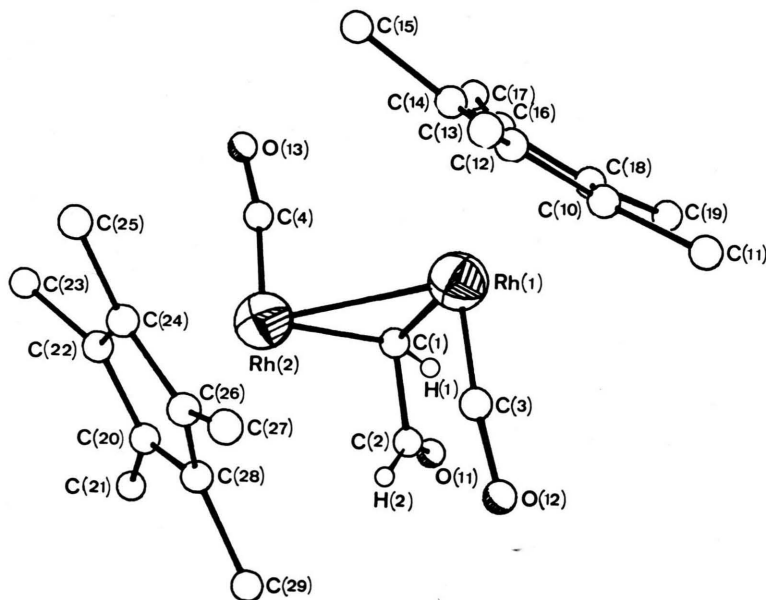


Abb. 3. Molekülstruktur des μ, η^1 -Formylmethylene-Komplexes **9** (ohne H-Atome). - Kristalldaten: $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Rh}_2$; $\text{C}_{24}^5\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Rh}_2$ -P 2₁/c, $Z = 8$; $a = 1733,9(4)$, $b = 1658,4(5)$, $c = 1792,3(5)$ pm, $\beta = 111,51(2)^\circ$; $3 \leq 2\theta \leq 55^\circ$ (MoK α , AED Syntex; M. L. Ziegler *et al.*); R (anisotrop) = 0,078, $R_w = 0,062$. - Ausgewählte Strukturdaten (pm bzw. Grad): Rh(1)-Rh(2) 267,5(2), Rh(1)-C(1) 199(3), Rh(2)-C(1) 200(2), C(1)-C(2) 144(3), C(2)-O(11) 128(4); Rh(1),C(1), Rh(2) 84,3(11).

nucleophil und die Metallcarbonyl-Bausteine elektrophil genug sind [7]. Bietet man hingegen Oxo-diazoalkanen wie **4d** statt der MM-Doppelbindung eine sterisch zugängliche MM-Dreifachbindung an, so greifen die Formyl- oder Acyl-Substituenten nachhaltig in die Strukturchemie der Produkte ein, indem sie sich an der Ausbildung stabiler Fünfring-Systeme beteiligen und so die N₂-Extrusion verhindern (Abb. 4); der Grundkörper **10** fügt sich diesem allgemeinen Reaktionstyp und unterstreicht das grundsätzlich unterschiedliche Verhalten ausgewählter MM-Doppel- und -Dreifachbindungen [8, 9]. Auch auf das Schicksal des Allyliden-Vorläufers **4e** schlägt sich dieser Sachverhalt deutlich nieder: In beiden Fällen kommt es zwar planmäßig zur N₂-Abspaltung, doch bildet sich mit M=M-Kom-

plexen (**2**) der nach Schema 1 vorausgesagte Vinylmethylene-Komplex (μ, η^1 -CH=CH=CH₂)[M-M] (Strukturtyp **9**; [10]), während bei den M≡M-Systemen die σ, π -Allyliden-Derivate **11** erscheinen (R = H, CH₃). Wie hoch die Bildungstendenz der allylartigen Komplexierung hier sein muß, läßt die ebenfalls zu **11** führende spontane Ringöffnung von Cyclopropenen in Gegenwart von **3** erahnen [11]. Interessanterweise beeinflusst der Koordinationstypus dieser C₃-Kohlenwasserstoffe die Natur der thermolytisch (180 °C) freigesetzten Liganden kaum: C₃H₄-Brücken werden stets als Propen eliminiert (< 90%), das von wenig Allen (bei **11**) und Methan begleitet wird; Propin und C₃+C₃-Kupplungsprodukte entstehen nicht.

Beurteilung der Diazoalkan-Routen

Die hier vorgestellten Musterreaktionen belegen die vielseitige Eignung aliphatischer Diazoalkanen für die geradlinige Synthese von Organometall-Komplexen mit einfachen Kohlenwasserstoff-Liganden. Die jetzt in großer Zahl bekannten Produkttypen lassen die konstitutionsbestimmenden Einflüsse sowohl seitens der Diazo-Vorstufen als auch der Metallkomplexe M, M=M und M≡M gut erkennen und erlauben so eine zuverlässigere Syntheseplanung als bisher. Damit sind die präparativen Voraussetzungen für das gezielte Studium metallzentrierter Umlagerungs- und Folgereaktionen solcher Ligandsysteme hinreichend gegeben.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik vgl. Lit. [12]. Ausgangsverbindungen: (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃ (**A**) [12], **2** [13], **3** [12], **4a** [14a], **4b** [14b], **4c** [14c], **4e** [14d]: stat. Phase bei der Säulenchromatographie: Florisil (100–200 mesh ASTM, Merck 12999) und Kieselgel 60 (70–230 mesh, Merck 7734). Abkürzung: THF (Tetrahydrofuran). Die Synthese von **9** ist in Lit. [8] beschrieben, jene von **10** folgt den Vorschriften für die substituierten Homologen [9].

1. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(10.11-dihydro-5H-dibenzo[*a*; *d*]cyclohepten-5-yliden)mangan (**5a**)

Eine Lösung von 2,04 g (10 mmol) **A** in 230 ml THF wird bis zum Ende der Gasentwicklung mit einem Hg-Hochdruckbrenner (150 Watt) bei 15 °C bestrahlt (*ca.* 4 h). Die karminrote Lösung des Zwischenkomplexes **1** versetzt man mit 2,20 g (10 mmol) Diazosuberone (**4a**) und *ca.* 15 mg feinem Cu-Pulver und läßt 20 h bei Raumtemperatur rühren, engt dann i. Vak. auf *ca.* 10 ml ein, setzt 20 g Kieselgel 60 (Akt. I) zu und trocknet das Gemisch 3 h i. Hochvak.

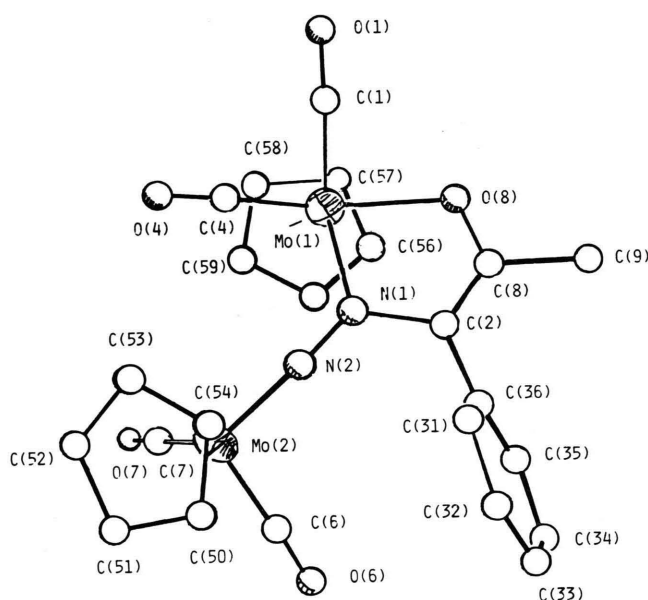


Abb. 4. Molekülstruktur des Metallacyclus (η^5 -C₅H₅)-(CO)₂MoN-N-C(C₆H₅)-C(CH₃)-O-Mo(CO)₂(η^5 -C₅H₅) (Strukturtyp **10**). Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. – Kristalldaten: C₂₃H₁₈Mo₂N₂O₅, C_{2h}⁵-P 2₁/n, monoklin, Z = 4; a = 1270,7(5), b = 957,8(2), c = 2038,7(6) pm, β = 99,82(8)°; 2° ≤ 2 θ ≤ 55° (MoK α , AED Syntex; M. L. Ziegler *et al.*); R (anisotrop) = 0,046, R_w = 0,042. – Ausgewählte Strukturparameter (pm bzw. Grad): Mo(2)-N(2) 219,1(9), N(1)-N(2) 123,7(15), Mo(1)-C(1) 189,5(17), Mo(1)-C(4) 191,2(15), Mo(1)-O(8) 211,5(9), O(8)-C(8) 131,6(16), C(8)-C(2) 132,2(18), C(1)-O(1) 119,7(20), C(4)-O(4) 119,1(19), N(1)-C(2) 143,3(17); N(1), Mo(1), O(8) 74,6(4), N(2), N(1), Mo(1) 125,5(8), Mo(2), N(2), N(1) 175,2(10).

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an SiO_2 (Akt. II–III; 180, \varnothing 1,2 cm; 15 °C) aufgearbeitet. Dabei eluiert man zuerst mit *n*-Pentan wenig ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$. Mit *n*-Pentan/Benzol (1:1) entwickelt sich **5a** in einer tiefgrünen Zone, die eingengt wird. Der meist ölige Rückstand wird nach nochmaliger Chromatographie (gleiche Bedingungen) aus *n*-Pentan/Diethylether (10:1) umkristallisiert. Ausb. 2,65 g (72%). Braune, luftstabile Nadeln oder Rauten mit grünem Metallglanz. Schmp. 108 °C. In allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich (grüne Lösungen, bei hoher Konzentration dunkelbraun).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{MnO}_2$ (368,3)

Ber. C 71,74 H 4,56 Mn 14,92 N 0,00 O 8,69,
Gef. C 71,71 H 4,65 Mn 14,76 N 0,00 O 8,51.
Molmasse 368 (massenspektrometrisch),
370 (dampfdruckosmometrisch, CHCl_3).

2. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(10.11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a*; *d*]cycloheptenyliden-5-eten)mangan (**5b**)

In einem 100 ml-Rollautoklaven mit Glaseinsatz läßt man auf eine Lösung von 1,11 g (3 mmol) **5a** in 30 ml THF 500 bar CO (Anfangsdruck) bei 50 ± 5 °C (Manteltemperatur) 2 d einwirken. Die Reaktionslösung wird i. Wasserstrahlvak. eingedampft und dann durch Säulenchromatographie an SiO_2 (Akt. I; 150, \varnothing 2,4 cm; +15 °C) aufgearbeitet. Dabei eluiert man mit Benzol zuerst eine grüne Zone, die aus ca. 30% **5a** und ca. 70% ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ besteht. Ebenfalls mit Benzol erhält man die gelbe Zone des Keten-Komplexes **5b**, der aus Diethylether/*n*-Pentan (1:1) umkristallisiert wird. Ausb. 310 mg (26%). Mit Diethylether eluiert man eine orangefarbene Zone, die ein bisher nicht schlüssig geklärtes Carbonylierungsprodukt des vom Metall abgelösten Carben-Liganden enthält. Es ergibt bei der Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (1:3) orangefarbene Rauten. **5b** bildet tiefgelbe, luftstabile Nadeln (> 129 °C Dunkel-färbung; Zers. 131–132 °C, Braunfärbung). Löslich in Acetonitril, Aceton, THF, Methylenchlorid, Diethylether; fast unlöslich in *n*-Pentan.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{MnO}_3$ (396,3)

Ber. C 69,70 H 4,32 Mn 13,86 O 12,11,
Gef. C 69,47 H 4,75 Mn 13,41 O 12,20.
Molmasse 396 (massenspektrometrisch),
397 (dampfdruckosmometrisch, CHCl_3).

3. [μ -1.4-Bis(benzyliden)benzol]bis-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan] (**6**)

In einer Tauchlampenapparatur wird eine Lösung von 1,02 g (5,0 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 230 ml THF unter magnetischem Rühren mit einer Hg-Hochdrucklampe (150 Watt) bei 10 °C bestrahlt. Nach Beendigung der Gasentwicklung setzt man der karminroten Lösung des entstandenen Komple-

xes **1** portionsweise insgesamt 550 mg (1,8 mmol) **4b** zu. Hierauf kommt eine mäßige N_2 -Entwicklung in Gang, die nach etwa 10 h beendet ist (Farbänderung der Lösung nach braunrot). Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der ölige, schwarzbraune Rückstand wird als Suspension in *n*-Hexan auf eine mit Florisil/*n*-Hexan beschickte Chromatographiersäule aufgetragen (160 cm, \varnothing 1,8 cm; 15 °C). Bei der Chromatographie wird zunächst unumgesetztes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ als hellgelbe Zone mit *n*-Hexan eluiert (350 mg, 34%). Mit Benzol als Laufmittel folgt der Dicarben-Komplex **6** in einer orangefarbenen Zone. Nach dem Einengen des Eluats i. Vak. wird der ölige, rote Rückstand mit wenig eiskaltem *n*-Hexan gewaschen. Das dabei in eine mikrokristalline Form übergehende Rohprodukt wird aus Methylenchlorid/Diethylether (1+3 Vol.-Teile) umkristallisiert. Ausb. 510 mg (52%). Schwarze, metallisch glänzende, luftbeständige Blättchen (Zers. 156 °C, Gasentwicklung), die in organischen Solventien gut löslich sind.

$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (606,44)

Ber. C 67,34 H 3,96 Mn 18,14 N 0,00 O 10,55,
Gef. C 67,18 H 4,06 Mn 18,29 N 0,00 O 10,28.
Molmasse 606 (massenspektrometrisch).

4. [μ -1.4-Bis(benzyliden)benzol]bis-[bis(carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium) (Rh–Rh)] (**7**)

Zu einer auf –78 °C abgekühlten THF-Lösung von 532 mg (1,0 mmol) **2** gibt man 155 mg (0,5 mmol) **4b** und läßt unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Die tiefblaue Reaktionslösung färbt sich unter N_2 -Entwicklung bei ca. –20 °C schwarz. Nach dem Abziehen des Solvens wird der Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (1+5 Vol.-Teile) umkristallisiert. Ausb. 585 mg (89%). Schwarze, metallisch schimmernde feine Kristalle, die sich bei ca. 300 °C zersetzen und sich in Diethylether und Methylenchlorid mäßig, in Aceton und Tetrahydrofuran gut lösen.

$\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{O}_4\text{Rh}_4$ (1318,9)

Ber. C 58,28 H 5,65 N 0,00 Rh 31,21,
Gef. C 58,06 H 5,63 N < 0,03 Rh 31,48.
Molmasse 1318 (massenspektrometrisch).

5. (μ ,*n*-Hexan-bis-1.6-yliden)bis-[bis(carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium) (Rh–Rh)] (**8**)

Eine Lösung von 532 mg (1,0 mmol) **2** in 50 ml THF wird bei –78 °C solange mit einer etherischen Lösung von **4c** (Überschuß) versetzt, bis IR-spektroskopisch kein **2** mehr beobachtbar ist. Es tritt unter lebhafter N_2 -Entwicklung eine rasche Farbänderung von tiefblau nach leuchtend rot auf. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der rote Rück-

stand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 560 mg (98%). Rote, metallisch glänzende Mikrokristalle (Schmp. 211 °C, Zers.), die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind.

$C_{50}H_{70}O_4Rh_4$ (1146,71)

Ber. C 52,37 H 6,15 N 0,00 Rh 35,90,

Gef. C 52,30 H 6,04 N <0,03 Rh 35,71.

Molmasse 1146 (massenspektrometrisch).

6. (μ, η^3 -Allyliden)bis[dicarbonyl-
(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän]-
(Mo-Mo) (11)

Eine Lösung von 574 mg (1,0 mmol) **3** (R = CH₃) in 25 ml THF wird bei -78 °C mit überschüssigem **4e** (Diethylether-Lösung) versetzt. Beim Aufwärmen auf 25 °C tritt ab ca. 25 °C ein zügiger Farbwechsel von rot nach braun auf. Beim Abdampfen der flüchtigen Anteile i. Vak. verbleibt ein öliger,

brauner Rückstand, der mit 3 × 4 ml Toluol auf eine Florisil/*n*-Hexan-Säule aufgebracht wird (110, \varnothing 1,0 cm; -5 °C). **11** wird mit Toluol eluiert und dann aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert. Ausb. 246 bis 313 mg (40–51%). Braune Kristalle, Zers. 120 bis 125 °C.

$C_{27}H_{34}Mo_2O_4$ (614,45)

Ber. C 52,78 H 5,58 N 0,00 Mo 31,23,

Gef. C 52,74 H 5,50 N 0,00 Mo 31,55.

Molmasse 606 (FD-Massenspektrum, Toluol; bzgl. ⁹²Mo).

Für stets gewährte großzügige Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der DEGUSSA AG, der Hoechst Aktiengesellschaft, der BASF AG, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung sowie den Chemischen Werken Hüls.

- [1] 50. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, Ch. Hecht und E. Voss, *Angew. Chem.*, im Druck **95**, Heft 12 (1983).
- [2] Zusammenfassungen: a) E. O. Fischer (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* **86**, 651 (1974); *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 1 (1976); b) F. J. Brown, *Progr. Inorg. Chem.* **27**, 1 (1980); c) J. P. Collman und L. S. Hegeudus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley/California 1980.
- [3] Übersicht: N. Calderon, J. P. Lawrence und E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 449 (1979). – Neuere Beispiele: J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert und W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4515 (1980); J. H. Wengrovius, J. Sancho und R. R. Schrock, *ibid.* **103**, 3932 (1981).
- [4] Übersichtsartikel: a) W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **20**, 159 (1982); b) W. A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.* **54**, 65 (1982); c) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **250**, 319 (1983).
- [5] Auch Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und nackten Hauptgruppenelementen erlauben Carben-Additionen, vgl. Lit. [1] sowie: W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95**, 331 (1983); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **22**, 314 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 363.
- [6] a) E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich und D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **94**, 451 (1982); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **21**, 44 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1036; b) D. H. Berry, J. E. Berceaw, A. J. Jircitano und K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4712 (1982).
- [7] Ch. Bauer, E. Guggolz, W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum und M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **94**, 209 (1982); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **21**, 212 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 434.
- [8] W. Kalcher, W. A. Herrmann, C. Pahl und M. L. Ziegler, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [9] a) W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum, M. L. Ziegler und H. Pfisterer, *Angew. Chem.* **94**, 713 (1982); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **21**, 707 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1575; b) L. K. Bell, W. A. Herrmann, M. L. Ziegler und H. Pfisterer, *Organometallics* **1**, 1673 (1982).
- [10] N. M. Boag, M. Green, R. M. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1171; Struktur und Folgeaktionen: W. A. Herrmann, B. Koumbouris, M. L. Ziegler und C. Pahl, unveröffentlichte Ergebnisse 1982/83.
- [11] G. K. Barker, W. E. Carroll, M. Green und A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1071 (Röntgenstruktur von **11**, R = H).
- [12] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in G. Brauer (Hrsgb.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 3. Band, S. 1799ff., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- [13] W. A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M. L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 85 (1982).
- [14] a) J. Moritani, S. J. Murahashi, K. Yoshinaga und H. Ashitaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 1056 (1967); b) R. W. Murray und A. M. Trozzolo, *J. Org. Chem.* **26**, 3109 (1961); c) H. Reimlinger, *Chem. Ber.* **92**, 970 (1958); d) R. G. Salomon, M. F. Salomon und T. R. Heyne, *J. Org. Chem.* **40**, 756 (1975).