

klin, Raumgruppe $P2_1/a$, $R=0.09$. - **2**: $a=11.447(5)$, $b=13.720(6)$, $c=15.896(7)$ Å, $\alpha=103.46(3)$, $\beta=101.61(3)$, $\gamma=100.04(3)^\circ$, $Z=2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $R=0.046$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53425, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

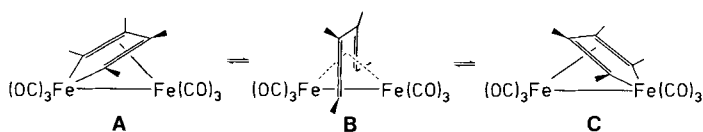
[13] Die Struktur von $[\text{Ni}(\text{NPhBMe}_2)_2]$ im Kristall wurde ebenfalls bestimmt. Der N-Ni-N-Winkel ist mit $135.7(1)^\circ$ viel kleiner als der von **2**. Diese Beobachtung verdeutlicht die Bedeutung der Ligandengröße für die Struktur dieser Komplexe.

[14] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2005.

Zwei Ferrol-Isomere im Gleichgewicht: Experimentelle Bestätigung einer alten Hypothese**

Von Miklos Tasi, Anne K. Powell und
Heinrich Vahrenkamp*

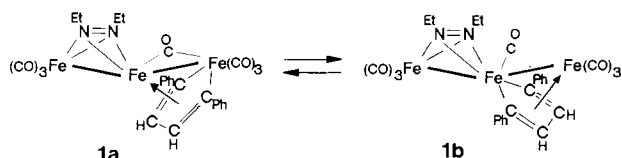
An die 100 Ferracyclopentadienyl-Eisen-Komplexe (oder Ferrole) sind nach 30 Jahren extensiver Untersuchungen zur Chemie der Eisencarbonyl-Alkin-Verbindungen bekannt^[1]. Zahlreiche strukturelle und spektroskopische Studien haben die Vorstellung bestätigt, daß in derartigen Dieisen-Komplexen des Typs **A** die Ferracyclopentadienyl-Einheit tatsächlich als π -Ligand für die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit dient^[1,2]. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen ist auch die Vermutung, daß für den Seitenwechsel des Ferrol-Rings gemäß $\text{A} \rightleftharpoons \text{C}$ nur eine niedrige Energiebarriere existiert und ein Übergangszustand **B** von C_{2v} -Symmetrie durchlaufen wird^[3]. Das einzige experimentelle Indiz für ein dynamisches Verhalten der Ferrole war jedoch bisher die frühe Beobachtung^[3a], daß Oxy- und Hydroxy-substituierte optisch aktive Ferrole bei höheren Temperaturen racemisieren. Wir konnten jetzt die reversible Umwandlung zwischen zwei isomeren Ferrol-Komplexen nachweisen.



10minütiges Erhitzen des μ_3 -Azoalkan-verbrückten Trieisenclusters $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{Et}_2)]$ ^[4] in Petrolether auf 110°C ergab in Gegenwart von Phenylacetylen im Überschuß die beiden Isomere **1a** und **1b** in 18 bzw. 57% Ausbeute. Das braune **1a** und das rote **1b** wurden durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan getrennt und spektroskopisch^[5] sowie durch Kristallstrukturanalysen^[6] identifiziert. Beide Cluster enthalten ein nahezu lineares Trieisengerüst (Fe-Fe-Fe -Winkel 162 bzw. 167°). Das zentrale Eisenatom ist sowohl an den μ -Azoalkan- als auch an den μ -Butadiendiyl-Liganden koordiniert, welche die zueinander günstigste Position auf gegenüberliegenden Seiten des Clusters einnehmen. Die FeC_4 -Ringe sind in beiden Verbindungen nahezu eben (größte Abweichung von der besten Ebene 9 bzw. 11 pm). In charakteristischer Weise paßt sich die Lage der CO-Gruppe am mittleren Eisenatom (verbrückend für **1a** und terminal für **1b**) der Lage des Butadiendiyl-Liganden an.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. M. Tasi, Dr. A. K. Powell
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg gefördert.



Da sich die beiden an den C_4 -Liganden gebundenen Eisenatome in verschiedenen Umgebungen befinden (ohne Berücksichtigung des C_4 -Liganden), ist ein eventuelles Umlappen der Ferrol-Ringe gemäß $\text{A} \rightleftharpoons \text{C}$ für **1** leicht feststellbar. Die thermische Behandlung von **1a** und **1b** zeigte, daß dieses Umlappen tatsächlich stattfindet. Ausgehend von den reinen Isomeren wurden durch Erhitzen in Lösung **1a/1b**-Gleichgewichtsgemische erhalten. Das Mengenverhältnis **1a/1b** beträgt bei 90°C ca. $3/7$, bei 110°C ca. $1/10$. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ließ sich die Isomerisierungsenthalpie grob zu $90 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ abschätzen; die Unsicherheit beruht hauptsächlich auf der Tatsache, daß sich oberhalb von 90°C die Verbindungen langsam zersetzen. Daher war auch keine saubere kinetische Verfolgung der Umwandlungsreaktion möglich^[7].

Obwohl es eine ganze Reihe von Ferrol-Komplexen mit den beiden Eisenatomen in verschiedener Umgebung gibt^[1], wurde bis jetzt für keinen davon eine Isomerisierung gemäß $\text{A} \rightleftharpoons \text{C}$ beobachtet^[8]. Anscheinend ist jeweils eines der Isomere deutlich bevorzugt, da der Bindungstyp dieser Komplexe die π -Wechselwirkung zwischen dem elektronenreicheren der beiden Eisenatome und dem Ferracyclopentadienyl-Ring verlangt^[1,3b]. Daß die Isomerisierung für **1a** und **1b** eintritt, dürfte erneut ein Ausdruck der Fähigkeit von Polymetallverbindungen zum Ladungsausgleich sein: In den Ferrol-ähnlichen Clustern **1** sind zwei der Carbonylgruppen des Ferrol-Grundtyps (siehe **A** und **C**) durch die $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{N}_2\text{Et}_2)$ -Gruppe ersetzt, die an die Ferrol-Einheit durch Eisen-Eisen- und Eisen-Stickstoff-Bindungen geknüpft ist. Da Systeme mit Metall-Metall-Bindungen Elektronendichte delokalisieren können^[9] und da der Azo-Ligand ebenfalls Eigenschaften eines Elektronen-Reservoirs hat^[10], kann dies zum Ausgleich der Elektronendichte in der Ferrol-Einheit beitragen, womit der Isomerisierungs-Prozeß erleichtert wird.

Unsere Beobachtungen sind vereinbar mit den Argumenten, die für die möglichen Isomerisierungen von Ferrol-Verbindungen angeführt wurden^[3b]. Sie lassen neben dem vor langem^[3a] vorgeschlagenen Verlauf der Isomerisierung über einen Übergangszustand **B** (C_{2v} -Symmetrie) auch einen mit schrittweisem Umlappen der beiden Butadiendiyl-Enden (Flyover Bridge, C_2 -Symmetrie) zu. Die Tatsache, daß in **1a** wie in **1b** die Phenylgruppen an die Eisen-gebundenen C-Atome des C_4 -Liganden gebunden sind, spricht dafür, daß die Butadiendiyl-Einheit ohne intermediäre Knüpfung und Lösung von C-C-Bindungen wandert, was z.B. einen Übergangszustand mit $\mu_2\text{-}\eta^4$ -Cyclobutadieneinheit ausschließt.

Die chemische Zielsetzung der Untersuchungen, aus denen die Komplexe **1** resultierten, ist der Aufbau organischer Moleküle in der Ligandensphäre von Clustern. Versuche zur kontrollierten Eliminierung von CO- oder $\text{Fe}(\text{CO})_n$ -Einheiten aus **1**, die Wege zu einer C-N-Verknüpfung öffnen sollten, bieten sich damit an.

Eingegangen am 31. August 1988 [Z 2951]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 118682-16-9 / **1b**: 118682-17-0 / $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{Et}_2)]$: 107556-56-9 / Phenylacetylen: 536-74-3.

- [1] a) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Fe, C3*, Springer, Berlin 1980, S. 24; b) W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 4*, Pergamon, Oxford 1982, S. 548.
- [2] a) A. A. Hock, O. S. Mills, *Acta Crystallogr.* **14** (1961) 139; b) G. Dettlaff, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **108** (1976) 213.
- [3] a) R. Case, E. R. H. Jones, N. V. Schwarz, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc. London* 1962, 256; b) D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 126.
- [4] E. J. Wucherer, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **99** (1987) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 355.
- [5] IR (Pentan): **1a**: $\tilde{\nu}$ = 2069 (m), 2045 (vs), 2034 (sh), 2000 (s), 1996 (s), 1971 (m), 1959 (s), 1822 (m) cm^{-1} ; **1b**: $\tilde{\nu}$ = 2062 (w), 2043 (vs), 2033 (sh), 1992 (m), 1987 (m), 1965 (m), 1947 (w), 1893 (w) cm^{-1} . - ^1H -NMR (Raumtemperatur, CDCl_3 , int. TMS): **1a**: δ = 7.30–7.19 (m, 10H), 6.99 (s, 2H), 3.57 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 2.67 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 1.06 (t, J = 7.0 Hz, 6H); **1b**: δ = 7.28–7.18 (m, 10H), 5.82 (s, 2H), 3.32 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.94 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 0.81 (t, J = 7.1 Hz, 6H).
- [6] **1a**: monoklin, $P2_1/c$, a = 1734.7(4), b = 797.9(7), c = 2023.7(5) pm, β = 93.16(2)°, Z = 4; 2683 Reflexe, R = 0.048. **1b**: monoklin, $P2_1/c$, a = 1460.0(2), b = 844.1(7), c = 2240.2(5) pm, β = 91.87(1)°, Z = 4; 3509 Reflexe, R = 0.031. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53297, der Autoren und des Zeitschriftentitzats angefordert werden.
- [7] Die UV-spektroskopische Verfolgung der Äquilibrierung ergibt während der ersten 10–15 min einen isobestischen Punkt, aber dann wird das System durch Zersetzung unsauber. Diese Zersetzung macht auch eine quantitative Interpretation der IR-Spektren unmöglich.
- [8] Vgl. L. J. Todd, J. P. Hickey, J. R. Wilkinson, J. C. Huffman, K. Folting, *J. Organomet. Chem.* **112** (1976) 167.
- [9] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 169.
- [10] A. Albini, H. Kisch, *Top. Curr. Chem.* **65** (1976) 105.

Die 30-Elektronenregel der Tripeldeckerkomplexe – Belegbeispiele mit Vanadium, Niob und Tantal**

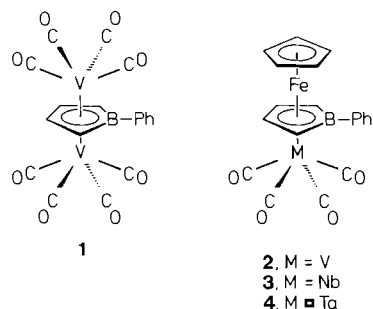
Von Gerhard E. Herberich*, Ingeborg Hausmann und Norbert Klaff

Die Valenzelektronenzahlen der bekannten, in Substanz isolierten Tripeldeckerkomplexe^[2] liegen zwischen 26 in $[(\mu-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]^{[3]}$ und 34 in $[(\mu\text{-Cp})(\text{NiCp})_2]^{[4]}$. R. Hoffmann et al. haben in einer grundlegenden Arbeit über das MO-Schema von Tripeldeckerkomplexen gezeigt, daß mit 30 und mit 34 Valenzelektronen abgeschlossene Elektronenschalen erreicht werden^[5a]; diese Aussage ist oft als 30/34e-Regel zitiert worden. Die Wadeschen Clusterregeln^[5b] führen für Tripeldeckerkomplexe zu der engeren Aussage: Die magische Valenzelektronenzahl ist 30^[5c].

Die vielen Tripeldeckersandwichkomplexe mit einem oder zwei äußeren Cp-Liganden zeigen oft eine von 30 abweichende Valenzelektronenzahl^[2]. Insbesondere kennt man von Vanadium die 26e-Systeme $[(\mu-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]^{[3]}$ und $[(\mu-\eta^6\text{-P}_6)[\text{V}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_2]^{[2b]}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), aber keine 30e-Systeme. Andererseits läßt sich aus dem allgemeinen MO-Schema von Tripeldeckerkomplexen erkennen: Wenn in den äußeren Komplexfragmenten starke σ -Donor- π -Acceptor-Liganden wie Kohlenmonoxid anwesend sind, sollte die 30e-Regel streng gelten. Wir beschreiben hier als Belegbeispiele für diese Behauptung 30e-Komplexe mit $\text{M}(\text{CO})_4$ -Fragmenten, wobei M ein Element der fünften Nebengruppe ist (Vanadium, Niob, Tantal).

1-Phenyl-2,5-dihydro-1*H*-borol reagiert mit $\text{V}(\text{CO})_6$ in Hexan unter dehydrierender Komplexbildung zu rotem, kristallinem **1**. Die elektrophile Aufstockung des Hydrids **5**^[6]

mit $\text{V}(\text{CO})_6$ in Hexan liefert rote Nadeln von **2**. Die Komplexe **1** und **2** sind die ersten 30e-Tripeldeckerkomplexe von Vanadium. Die höheren Homologen **3** und **4** werden durch elektrophile Aufstockung von Natrium-borataferrocen **6**^[6] mit **7** bzw. **8**^[7] in THF als tiefrote Nadeln erhalten; sie sind die ersten Tripeldeckerkomplexe von Niob und Tantal überhaupt.



Die neuen Komplexe^[8] sind lichtempfindlich und extrem empfindlich gegen nucleophilen Abbau^[1]. Sie zeigen im IR-Spektrum das für $\text{M}(\text{CO})_4$ -Gruppen mit stark gestörter lokaler C_{4v} -Symmetrie typische Muster von drei CO-Banden (Tabelle 1). Ihre NMR-Daten belegen einen verbrückenden 1*H*-Borolliganden mit ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Signalen bei vergleichsweise hohem Feld; das AA'BB'-System im ^1H -NMR-Spektrum weist die für die Tripeldeckerstruktur typische^[9] kleine Kopplungskonstante $N = {}^3J_{23} + {}^4J_{24}$ von nur 3.9–4.2 Hz auf. Der nahe verwandte Tripeldeckerkomplex **9** ist röntgenographisch charakterisiert^[10a]; die äußeren Carbonylliganden erzwingen hier, wie bei den Molybdän- und Wolfram-Homologen^[10b], wieder eine 30e-Konfiguration.



Tabelle 1. $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werte in Hexan.

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}]
1	2022 m, 1974 w, 1943 s
2	2030 m, 1964 w, 1932 s
3	2033 m, 1949 w, 1929 s
4	2035 m, 1939 w, 1920 s

Experimentelles

1: 2.0 g (14 mmol) 1-Phenyl-2,5-dihydro-1*H*-borol und 1.00 g (4.6 mmol) $\text{V}(\text{CO})_6$ werden in 20 mL Hexan 16 h auf 55°C erwärmt. Filtration und chromatographische Aufarbeitung (Silicagel, –20°C) des Hexanfiltrats liefern eine gelbe Zone mit 7.3 mg (32 μmol ; 0.7%) $[\text{V}(\text{CO})_4\text{Cp}]$ und eine zweite, karminrote Zone, aus der durch dreimalige Kristallisation 9.6 mg (21 μmol ; 0.9%) rote Kristalle von **1** erhalten werden. $\text{Fp} = 68^\circ\text{C}$, Zers. bei 74°C , auch in Pentan löslich, in Lösung lichtempfindlich. - ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ = 7.66 (m, 2H_b), 7.36 (m, 2H_m + H_p), 5.72 (m, H-3,4), 4.29 (m, H-2,5); $N = {}^3J_{23} + {}^4J_{24} = 4.2$ Hz. ^{11}B -NMR (32.08 MHz, CDCl_3 , ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): δ = 21.

2: Man gibt bei –25°C zu 345 mg (1.32 mmol) **5** [6] in 100 mL Hexan 361 mg (1.65 mmol) $\text{V}(\text{CO})_6$ in 25 mL Hexan und rührt dann 7 d bei Raumtemperatur. Chromatographische Aufarbeitung (Al_2O_3 mit 7% Wasser, –35°C) liefert mit Pentan einen Vorlauf von $\text{V}(\text{CO})_6$, dann mit Pentan/Toluol (1/1) eine rote Zone, aus der durch Abziehen des Eluens und Kristallisation aus Hexan bei –30°C 228 mg (0.54 mmol; 41%) rote, licht- und luftempfindliche Nadeln von **2** erhalten werden. $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$ (Zers.), auch in Pentan löslich. - ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3 , int. TMS): δ = 7.72 (m, 2H_b), 7.34 (m, 2H_m + H_p), 4.08 (s, Cp), 4.48 (m, H-3,4), 3.43 (m, H-2,5); $N = {}^3J_{23} + {}^4J_{24} = 4.0$ Hz. ^{11}B -NMR (32.08 MHz, CDCl_3 , ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): δ = 11.4. ^{13}C -NMR (67.88 MHz, CDCl_3 , –70°C): δ = 255 (br., CO), 140.9 (s, C_i), 132.5 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 155$ Hz, C_j), 127.4 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 158$ Hz, C_m), 126.9 (dt, $^1J_{\text{CH}} = 159$ Hz, C_p), 68.6 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 177$ Hz, Cp), 66.6 (d, $^1J_{\text{CH}} = 165$ Hz, C-2,5), 65.0 (d, $^1J_{\text{CH}} = 183$ Hz, C-3,4).

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. I. Hausmann, Dipl.-Chem. N. Klaff
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Tripeldeckerkomplexe, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 5. Mitteilung: [1].