

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 Kristallstrukturer untersuchungen 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.

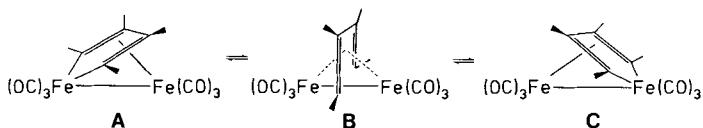
- [13] Die Struktur von  $[\text{Ni}(\text{NPhBMes}_2)_2]$  im Kristall wurde ebenfalls bestimmt. Der N-Ni-N-Winkel ist mit  $135.7(1)^\circ$  viel kleiner als der von 2. Diese Beobachtung verdeutlicht die Bedeutung der Ligandengröße für die Struktur dieser Komplexe.

- [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\*

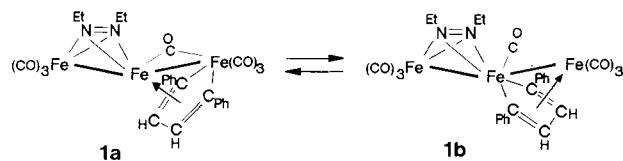
An die 100 Ferracyclopentadienyl-Eisen-Komplexe (oder Ferrole) sind nach 30 Jahren extensiver Untersuchungen zur Chemie der Eisencarbonyl-Alkin-Verbindungen bekannt<sup>[1]</sup>. Zahlreiche strukturelle und spektroskopische Studien haben die Vorstellung bestätigt, daß in derartigen Dieisen-Komplexen des Typs A die Ferracyclopentadienyl-Einheit tatsächlich als  $\pi$ -Ligand für die  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit dient<sup>[1,2]</sup>. 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<sup>[3]</sup>. Das einzige experimentelle Indiz für ein dynamisches Verhalten der Ferrole war jedoch bisher die frühe Beobachtung<sup>[3a]</sup>, 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  $\mu_3$ -Azoalkan-verbrückten Tri-eisenclusters  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{Et}_2)]$ <sup>[4]</sup> in Petrolether auf  $110^\circ\text{C}$  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<sup>[5]</sup> sowie durch Kristallstrukturanalysen<sup>[6]</sup> identifiziert. Beide Cluster enthalten ein nahezu lineares Triesengerüst (Fe-Fe-Fe-Winkel 162 bzw.  $167^\circ$ ). Das zentrale Eisenatom ist sowohl an den  $\mu$ -Azoalkan- als auch an den  $\mu$ -Butadienyl-Liganden koordiniert, welche die zueinander günstigste Position auf gegenüberliegenden Seiten des Clusters einnehmen. Die  $\text{FeC}_4$ -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 Butadienyl-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  $\text{C}_4$ -Liganden gebundenen Eisenatome in verschiedenen Umgebungen befinden (ohne Berücksichtigung des  $\text{C}_4$ -Liganden), ist ein eventuelles Umklappen der Ferrol-Ringe gemäß  $\text{A} \rightleftharpoons \text{C}$  für **1** leicht feststellbar. Die thermische Behandlung von **1a** und **1b** zeigte, daß dieses Umklappen tatsächlich stattfindet. Ausgehend von den reinen Isomeren wurden durch Erhitzen in Lösung **1a**/**1b**-Gleichgewichtsgemische erhalten. Das Mengenverhältnis **1a**/**1b** beträgt bei  $90^\circ\text{C}$  ca. 3/7, bei  $110^\circ\text{C}$  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  $90^\circ\text{C}$  die Verbindungen langsam zersetzen. Daher war auch keine saubere kinetische Verfolgung der Umwandlungsreaktion möglich<sup>[7]</sup>.

Obwohl es eine ganze Reihe von Ferrol-Komplexen mit den beiden Eisenatomen in verschiedener Umgebung gibt<sup>[1]</sup>, wurde bis jetzt für keinen davon eine Isomerisierung gemäß  $\text{A} \rightleftharpoons \text{C}$  beobachtet<sup>[8]</sup>. Anscheinend ist jeweils eines der Isomere deutlich bevorzugt, da der Bindungstyp dieser Komplexe die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem elektronenreicherem der beiden Eisenatome und dem Ferracyclopentadienyl-Ring verlangt<sup>[1,3b]</sup>. 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<sup>[9]</sup> und da der Azo-Ligand ebenfalls Eigenschaften eines Elektronen-Reservoirs hat<sup>[10]</sup>, 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<sup>[3b]</sup>. Sie lassen neben dem vor langem<sup>[3a]</sup> vorgeschlagenen Verlauf der Isomerisierung über einen Übergangszustand **B** ( $C_{2v}$ -Symmetrie) auch einen mit schrittweisem Umklappen der beiden Butadienyl-Enden (Flyover Bridge,  $C_2$ -Symmetrie) zu. Die Tatsache, daß in **1a** wie in **1b** die Phenylgruppen an die Eisen-gebundenen C-Atome des  $\text{C}_4$ -Liganden gebunden sind, spricht dafür, daß die Butadienyl-Einheit ohne intermediaire Knüpfung und Lösung von C-C-Bindungen wandert, was z. B. einen Übergangszustand mit  $\mu_2\eta^4$ -Cyclobutadieneinheit ausschließt.

Die chemische Zielsetzung der Untersuchungen, aus denen die Komplexe **1** resultierten, ist der Aufbau organischer Moleküle in der Ligandsphäre von Clustern. Versuche zur kontrollierten Eliminierung von CO- oder  $\text{Fe}(\text{CO})_n$ -Einheiten aus **1**, die Wege zu einer C-N-Knüpfung 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. Thorne, 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)  $\text{cm}^{-1}$ ; **1b**:  $\tilde{\nu} = 2062$  (w), 2043 (vs), 2033 (sh), 1992 (m), 1987 (m), 1965 (m), 1947 (w), 1893 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  (Raumtemperatur,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS): **1a**:  $\delta = 7.30\text{--}7.19$  (m, 10H), 6.99 (s, 2H), 3.57 ( $q, J = 7.0 \text{ Hz}, 2\text{H}$ ), 2.67 ( $q, J = 7.0 \text{ Hz}, 2\text{H}$ ), 1.06 (t,  $J = 7.0 \text{ Hz}, 6\text{H}$ ); **1b**:  $\delta = 7.28\text{--}7.18$  (m, 10H), 5.82 (s, 2H), 3.32 ( $q, J = 7.1 \text{ Hz}, 2\text{H}$ ), 2.94 ( $q, J = 7.1 \text{ Hz}, 2\text{H}$ ), 0.81 (t,  $J = 7.1 \text{ Hz}, 6\text{H}$ ).
- [6] **1a**: monoklin,  $P_{2_1}/c$ ,  $a = 1734.7(4)$ ,  $b = 797.9(7)$ ,  $c = 2023.7(5)$  pm,  $\beta = 93.16(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ; 2683 Reflexe,  $R = 0.048$ . **1b**: monoklin,  $P_{2_1}/c$ ,  $a = 1460.0(2)$ ,  $b = 844.1(7)$ ,  $c = 2240.2(5)$  pm,  $\beta = 91.87(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ; 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 Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Die UV-spektroskopische Verfolgung der Äquilibrierung ergibt während der ersten 10–15 min einen isosbestischen 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 – Beispiele mit Vanadium, Niob und Tantal\*\*

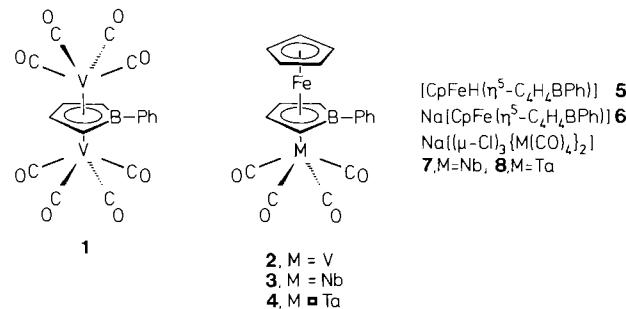
Von Gerhard E. Herberich\*, Ingeborg Hausmann und Norbert Klaff

Die Valenzelektronenzahlen der bekannten, in Substanz isolierten Tripeldeckerkomplexe<sup>[2]</sup> liegen zwischen 26 in  $[(\mu-\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]^{\oplus}$ <sup>[3]</sup> und 34 in  $[(\mu-\text{Cp})(\text{NiCp})_2]^{\oplus}$ <sup>[4]</sup>. 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<sup>[5a]</sup>; diese Aussage ist oft als 30/34e-Regel zitiert worden. Die Wadeschen Clusterregeln<sup>[5b]</sup> führen für Tripeldeckerkomplexe zu der engeren Aussage: Die magische Valenzelektronenzahl ist 30<sup>[5c]</sup>.

Die vielen Tripeldeckersandwichkomplexe mit einem oder zwei äußeren Cp-Liganden zeigen oft eine von 30 abweichende Valenzelektronenzahl<sup>[2]</sup>. Insbesondere kennt man von Vanadium die 26e-Systeme  $[(\mu-\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]^{\oplus}$ <sup>[3]</sup> und  $[(\mu-\eta^6-\text{P}_6)(\text{V}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_2)]$  ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ )<sup>[2b]</sup>, aber keine 30e-Systeme. Andererseits läßt sich aus dem allgemeinen MO-Schema von Tripeldeckerkomplexen erkennen: Wenn in den äußeren Komplexfragmenten starke  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Liganden wie Kohlenmonoxid anwesend sind, sollte die 30e-Regel streng gelten. Wir beschreiben hier als Beispiele 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-1H-borol reagiert mit  $\text{V}(\text{CO})_6$  in Hexan unter dehydrierender Komplexierung zu rotem, kristallinem **1**. Die elektrophile Aufstockung des Hydrids **5**<sup>[6]</sup>

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**<sup>[6]</sup> mit **7** bzw. **8**<sup>[7]</sup> in THF als tiefrote Nadeln erhalten; sie sind die ersten Tripeldeckerkomplexe von Niob und Tantal überhaupt.



Die neuen Komplexe<sup>[8]</sup> sind lichtempfindlich und extrem empfindlich gegen nucleophilen Abbau<sup>[11]</sup>. 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 1H-Borolliganden mit  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen bei vergleichsweise hohem Feld; das AA'BB'-System im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist die für die Tripeldeckerstruktur typische<sup>[9]</sup> kleine Kopplungskonstante  $N = ^3J_{23} + ^4J_{24}$  von nur 3.9–4.2 Hz auf. Der nahe verwandte Tripeldeckerkomplex **9** ist röntgenographisch charakterisiert<sup>[10a]</sup>; die äußeren Carbonylliganden erzwingen hier, wie bei den Molybdän- und Wolfram-Homologen<sup>[10b]</sup>, wieder eine 30e-Konfiguration.



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

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

### Experimentelles

1: 2.0 g (14 mmol) 1-Phenyl-2,5-dihydro-1H-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  $\mu\text{mol}$ ; 0.7%)  $[\text{V}(\text{CO})_4\text{Cp}]$  und eine zweite, karminrote Zone, aus der durch dreimalige Kristallisation 9.6 mg (21  $\mu\text{mol}$ ; 0.9%) rote Kristalle von **1** erhalten werden.  $F_p = 68^\circ\text{C}$ , Zers. bei 74°C, auch in Pentan löslich, in Lösung lichtempfindlich. –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $D_6\text{Aceton}$ ):  $\delta = 7.66$  (m, 2H<sub>o</sub>), 7.36 (m, 2H<sub>m</sub> + H<sub>p</sub>), 5.72 (m, H-3,4), 4.29 (m, H-2,5);  $N = ^3J_{23} + ^4J_{24} = 4.2$  Hz.  $^{11}\text{B-NMR}$  (32.08 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ext.  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ):  $\delta = 21$ .

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 röhrt dann 7 d bei Raumtemperatur. Chromatographische Aufarbeitung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  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.  $F_p = 140^\circ\text{C}$  (Zers.), auch in Pentan löslich. –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta = 7.72$  (m, 2H<sub>o</sub>), 7.34 (m, 2H<sub>m</sub> + H<sub>p</sub>), 4.08 (s, Cp), 4.48 (m, H-3,4), 3.43 (m, H-2,5);  $N = ^3J_{23} + ^4J_{24} = 4.0$  Hz.  $^{11}\text{B-NMR}$  (32.08 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ext.  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ):  $\delta = 11.4$ .  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.88 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , –70°C):  $\delta = 255$  (br., CO), 140.9 (s, C<sub>i</sub>), 132.5 (dm,  $J_{\text{CH}} = 155$  Hz, C<sub>o</sub>), 127.4 (dd,  $J_{\text{CH}} = 158$  Hz, C<sub>m</sub>), 126.9 (dt,  $J_{\text{CH}} = 159$  Hz, C<sub>p</sub>), 68.6 (dm,  $J_{\text{CH}} = 177$  Hz, Cp), 66.6 (d,  $J_{\text{CH}} = 165$  Hz, C-2,5), 65.0 (d,  $J_{\text{CH}} = 183$  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].