

der Lösungsmittel wird 7 als gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 56%). Umkristallisation aus Pentan bei +6 °C liefert 7: blaßgelbe Kristalle, Ausbeute: 26%, Schmp. 114 °C (Zers.).

Eingegangen am 18. August 1994 [Z 7244]

- [1] R. Huisgen in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, 1984, S. 1 ff.
- [2] A. Padwa, A. D. Woolhouse in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon, Oxford, 1984, S. 47, zit. Lit.
- [3] a) K. Banert, M. Hagedorn, *Angew. Chem.* 1990, 102, 90–92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 103–105; b) K. Banert, M. Hagedorn, E. Knözinger, A. Becker, E.-U. Würthwein, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 60–62.
- [4] Untersuchungen zur Ringöffnung intermedier erzeugter 1*H*-Diazirene: a) X. Creary, A. Sky, G. Phillips, D. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7584–7592; b) G. Alcaraz, A. Baceiredo, M. Nieger, G. Bertrand, *ibid.* 1994, 116, 2159–2160.
- [5] R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* 1994, 106, 115–117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 80–82.
- [6] F. Mathey, *Angew. Chem.* 1987, 99, 285–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 275–286.
- [7] IR-Spektrum der Reaktionslösung:  $\tilde{\nu} = 2224 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).
- [8] F. Mathey, *Chem. Rev.* 1990, 90, 997–1025.
- [9] Ausgewählte IR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten von **4a**, **b** und **7**: **4a**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2067 \text{ s}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1977 s ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1953–1912 vs, b ( $\text{C}=\text{O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI, 70 eV,  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z$  616 [ $M^+$ ]; **4b**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2069 \text{ s}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1979 s ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1954–1918 vs ( $\text{C}=\text{O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI, 70 eV,  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z$  692 [ $M^+$ ]. **7**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2073 \text{ s}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1988 s ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1961–1927 vs, b ( $\text{C}=\text{O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (Cl, pos.,  $\text{NH}_3$ ,  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z$  620 [ $M^+$ ]. Korrekte C,H-Elementaranalyse für **4a**, **b** und **7**.
- [10] Das erste Oxaphosphiran wurde interessanterweise durch [2+1]-Cycloaddition von Hexafluoraceton mit einem Iminophosphan hergestellt: G.-V. Röschenthaler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* 1978, 111, 3105–3111.
- [11] Vgl. stereochemisch kontrollierte 1,4-Additionen: J. M. Alcaraz, J. Svara, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* 1986, 10, 321–326.
- [12] S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1188–1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1166–1167.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **7**:  $C_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{PSi}_2\text{W}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 894.3(3)$ ,  $b = 1070.0(3)$ ,  $c = 1400.0(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 87.39(2)$ ,  $\beta = 88.62(2)$ ,  $\gamma = 68.27(2)^\circ$ ,  $U = 1.2431(6) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu = 4.9 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = -100^\circ\text{C}$ . Farblose Tafel,  $0.8 \times 0.32 \times 0.10 \text{ mm}$ , wurde in einem Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) montiert. Auf einem Siemens-R3-Diffraktometer wurden mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung 8113 Intensitäten bis  $2\theta_{\max} 55^\circ$  gemessen, von denen nach einer Absorptionskorrektur (mit  $\psi$ -Scans) 5200 unabhängig waren und für alle Berechnungen verwendet wurden (Programm SHELXL-93; G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und auf  $F^2$  anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Der endgültige  $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.115, mit einem konventionellen  $R(F)$ -Wert von 0.043 für 262 Parameter und 108 Restraints. Die maximale Restelektronendichte  $\Delta\rho_{\max}$  betrug  $2800 \text{ e nm}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401 280 angefordert werden.

## Das „freie“ $[\text{Fe}(\text{tpp})]^+$ -Ion und ein neuer Weg zum am wenigsten koordinierenden Anion\*\*

Zuwei Xie, Robert Bau und Christopher A. Reed\*

Das Auffinden des am wenigsten koordinierenden Anions ist ein wichtiges Ziel der heutigen Chemie<sup>[1, 2]</sup>. Koordinativ ungesättigte Kationen wie das Silylum-Ion  $\text{R}_3\text{Si}^+$  können bisher in kondensierter Phase nicht isoliert werden, da selbst die besten verfügbaren Gegenionen zu nucleophil sind, um nicht zu koordinieren<sup>[3]</sup>.  $[\text{Fe}(\text{tpp})]^+$ , das Tetraphenylporphyrinato-Fe<sup>III</sup>-Kation, ist ein lange gesuchtes Kation<sup>[4]</sup>, und seine genaue

[\*] Prof. C. A. Reed, Dr. Z. Xie, Prof. R. Bau

Department of Chemistry, University of Southern California  
Los Angeles, CA 90089-0744 (USA)  
Telefax: Int. + 213/740-0930

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 23851), der National Science Foundation (CHE 9407284) und der Research Corporation (R-171) gefördert.

Struktur ist ein Maßstab für den Fortschritt auf dem Weg zum idealen nichtkoordinierenden Anion geworden. In aromatischen Lösungsmitteln lieferten alle bisher verwendeten Anionen fünfach koordinierte Eisenkomplexe des Typs  $[\text{Fe}(\text{tpp})\text{Y}]$ . Wir berichten nun, daß das Kation  $[\text{Fe}(\text{tpp})]^+$  aus aromatischen Lösungsmitteln isoliert werden kann, ohne dabei vom Anion koordiniert zu werden. Bei diesem Anion handelt es sich um ein neuartiges Komplex-Ion, das von  $\text{Ag}^+$  und zwei Äquivalenten des nach heutigem Stand am wenigsten koordinierenden Carboran-Anions,  $\text{Br}_6\text{CB}_{11}\text{H}_6^-$ , gebildet wird. Hiermit wird eine konzeptionell neue Strategie zur Synthese schwach koordinierender Anionen eingeführt.

Die Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{tpp})\text{Br}]$  mit einem Äquivalent  $\text{Ag}(\text{Br}_6\text{CB}_{11}\text{H}_6)^{[5]}$  in wasserfreiem *p*-Xylo bei 100 °C ergab nach Entfernung des AgBr-Niederschlages und Eindiffusion von *n*-Hexan über die Gasphase purpurfarbene Kristalle von 1,



an denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde<sup>[6]</sup>. Wie aus dem Stereobild der Packung im Kristall hervorgeht (Abb. 1), besteht die Kristallstruktur aus voneinander getrenn-

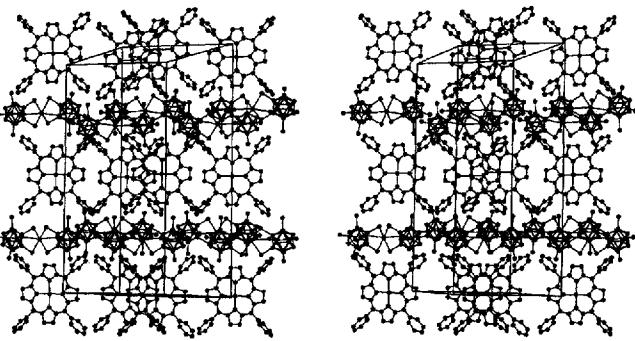


Abb. 1. Stereobild der Packung von 1 im Kristall. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Lösungsmittelmoleküle weggelassen.

ten Schichten des Kations  $[\text{Fe}(\text{tpp})]^+$  und des Anions  $[\text{Ag}(\text{Br}_6\text{CB}_{11}\text{H}_6)_2]^-$ . Die im Bild sichtbaren Lücken in der Struktur werden von den nicht gezeigten *p*-Xylo-Molekülen gefüllt. Das günstige Größenverhältnis der beiden Ionen trägt möglicherweise zur Stabilisierung der ionischen Schichtstruktur bei.

Das Anion (Abb. 2) ist ein neuartiges Derivat des  $[\text{AgX}_2]^-$ -Typs, wobei X für das ikosaedrische Carboran 7,8,9,10,11,12-Hexabrom-*clos*- $\text{CB}_{11}\text{H}_6^-$  steht. Das Silberatom wird okta-

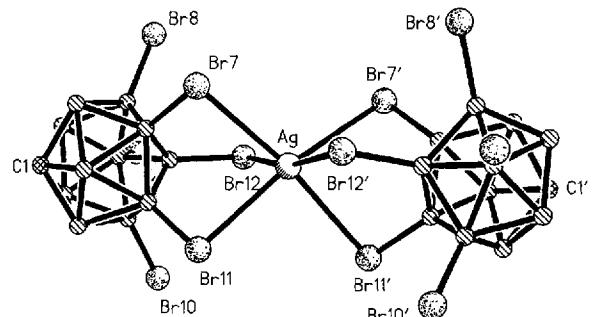


Abb. 2. Struktur des Anions in 1 im Kristall:  $\text{Ag}-\text{Br}7 = 2.882(3)$ ,  $\text{Ag}-\text{Br}11 = 2.891(3)$ ,  $\text{Ag}-\text{Br}12 = 2.865(3) \text{ \AA}$ .

edrisch von jeweils drei Bromatomen der beiden Carborane koordiniert. Die bekannte hohe Affinität von Silber(I) zu Halogenliganden dürfte zur Stabilität dieses Komplex-Ions beitragen. Sein geringes Koordinationsvermögen ist sicherlich auf die Ladungsverringerung durch das Binden der  $\text{Br}_6\text{CB}_{11}\text{H}_6^-$ -Ionen an  $\text{Ag}^+$  zurückzuführen. Indem wir das am schwächsten koordinierende Carboran-Anion<sup>[3, 5]</sup> nahmen und seine Ladung halbierten, haben wir die elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Kation  $[\text{Fe}(\text{tpp})]^+$  verringert. Dieses neue Konzept, die Nucleophilie eines Anions herabzusetzen, könnte zu einer wichtigen allgemeinen Strategie zur Synthese von Anionen mit immer geringerem Koordinationsvermögen werden.

Abbildung 3 zeigt das Kation  $[\text{Fe}(\text{tpp})]^+$  zusammen mit den am nächsten benachbarten Lösungsmittelmolekülen. Das Eisenatom liegt beinahe in der Ausgleichsebene durch das leicht

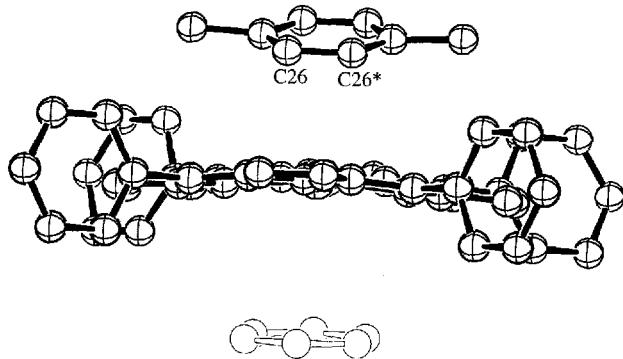


Abbildung 3. Struktur des Kations  $[\text{Fe}(\text{tpp})]^+$  in 1 im Kristall mit den am nächsten benachbarten Lösungsmittelmolekülen. Das untere ist kristallographisch nicht genau bestimmt, daher ist nur die Ebene des aromatischen Rings dargestellt.

gewellte Porphyrringerüst, und die Fe-N-Abstände sind kurz (gemittelt 1.97(2) Å). Das Porphyrin zeigt gegenüber dem in  $[\text{Fe}(\text{tpp})(\text{FSbF}_5)] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  (Abstand des Mittelpunktes zu den N-Atomen 1.974 Å)<sup>[7, 8]</sup> keine auffällige Verzerrung. Dies spricht für eine bedeutende Rolle der beiden nahe benachbarten Lösungsmittelmoleküle bei der Kompensierung der positiven Ladung.

Die Art der Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen ist aus der Seitenansicht in Abbildung 3 und der Projektion auf die Ausgleichsebene durch das Porphyrringerüst in Abbildung 4 ersichtlich. Das obere p-Xylol-Molekül ist das wichtigste, da es sich näher am Porphyrringerüst befindet und als starker Körper gut verfeinert werden konnte. Das untere p-Xylol-Molekül ist etwa 0.2 Å weiter entfernt, und seine Position ist, wie die der anderen fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle im Gitter auch, kristallographisch nicht genau bestimmt. Nur der Arenring ist gut bestimmt, und wir haben diesen als Sechseck mit nicht ausgefüllten Bindungen dargestellt. Die Lösungsmittelmoleküle haben viele der allgemeinen Merkmale von π-Aren-Solvaten von Metallocporphyrinen<sup>[7, 9, 10]</sup>, von denen manche einen kleinen, aber nachweisbaren Einfluß auf die Koordinationsgeometrie haben<sup>[9]</sup>. Beispielsweise befinden sich elektronenreiche Kohlenstoffatome in der Nähe des Metallzentrums, aber nicht direkt darüber, oder eine C-C-Bindung steht in der Nähe eines Pyrrol-Stickstoffatoms, oder die Ausgleichsebene durch das Porphyrringerüst und die beiden Lösungsmittelmoleküle sind nahezu parallel. Einige dieser Merkmale finden sich auch in 1. So beträgt die Abweichung von der Parallelität für das nähere, besser bestimmte p-Xylol 13°, für das andere 5°. Der kürzeste Abstand eines Atoms der Lösungsmittelmoleküle von

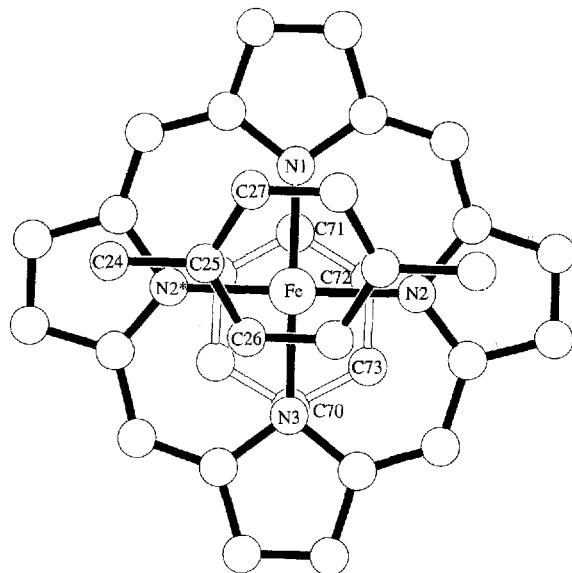


Abbildung 4. Projektion des genau bestimmten (vorne) und des nicht genau bestimmten (Sechseck hinten) p-Xylol-Moleküls auf die Ausgleichsebene durch das Porphyrringerüst.

der Ausgleichsebene durch das Porphyrringerüst ist 2.89 Å (C26, vgl. 3.04 Å in  $[\text{Mn}(\text{tpp})] \cdot \text{Toluol}$ <sup>[11]</sup>). Der kürzeste Fe-C-Abstand (zu C26) ist mit 2.94 Å um 0.2 Å kleiner als die Summe aus dem Kovalenzradius von  $\text{Fe}^{III}$  und der Hälfte der van-der-Waals-Dicke eines Arens. Das Eisenatom befindet sich 0.07 Å oberhalb der Ausgleichsebene auf der Seite des näheren, stärker verkippten p-Xylol-Moleküls.

Die Isolierung des Kations  $[\text{Fe}(\text{tpp})]^+$  ist folglich gelungen, indem a) das Kation durch ein Lösungsmittel mit π-Donor-Eigenschaften stabilisiert, b) ein neues Anion mit besonders geringem Koordinationsvermögen verwendet und c) eine günstige Situation bei der Gitterenergie geschaffen wurde. Der geringe Abstand eines der Lösungsmittelmoleküle zu  $[\text{Fe}(\text{tpp})]^+$  verwischt die Grenze zwischen axialem Liganden und Solvat und legt ein Kontinuum zwischen diesen beiden idealisierenden Beschreibungen nahe. Tatsächlich stellt sich der Begriff der freien Koordinationsstelle im Zuge der Erforschung der Natur schwacher Wechselwirkungen immer mehr als eine Arbeitsbezeichnung denn eine Beschreibung der Wirklichkeit heraus.

Eingegangen am 19. Juli 1994 [Z 7143]

- [1] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1025–1027; M. Bochmann, *ibid.* **1992**, *104*, 1206–1207 bzw. **1992**, *31*, 1181–1182.
- [2] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
- [3] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402–404; G. A. Olah, L. Heiliger, X.-Y. Li, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5991–5995; J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443.
- [4] K. Shelly, C. A. Reed, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3117–3118.
- [5] Z. Xie, T. Jelinek, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1907–1913.
- [6] Kristallstrukturdaten: purpurfarben,  $0.2 \times 0.15 \times 0.25$  mm, monoklin,  $C2/m$ ;  $a = 20.984(4)$ ,  $b = 34.980(7)$ ,  $c = 15.994(3)$  Å,  $\beta = 129.48(3)^\circ$ ;  $V = 9013(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ovr.}} = 1.77$  g cm<sup>-3</sup>. Messung: CuK $\alpha$ , 15 kW, 123 K,  $2\theta = 3.5–103.5^\circ$ , 10 554 gemessene Reflexe, 4729 symmetrieeinabhängige Reflexe. Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen  $|F|^2$  mit 3124 Reflexen mit  $F > 4\sigma(F)$ , direkte Methoden (SHELXL-93), 436 Parameter, berechnete Wasserstoffpositionen, Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur,  $\mu = 9.547$  mm<sup>-1</sup>, max. 1.00, max. 0.365; Restelektronendichte max. 0.96, min. -0.76 e Å<sup>-3</sup>,  $R = 0.0875$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center abgefragt werden.

graphic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

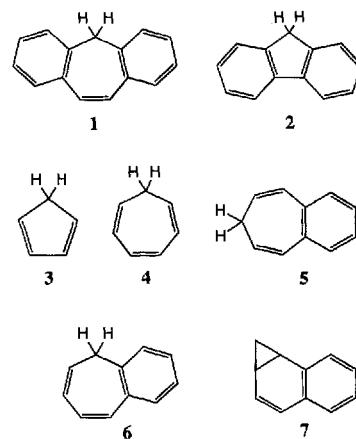
- [7] K. Shelly, T. Bartczak, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 4325–4330.
- [8] Der Abstand zwischen N-Atomen und Porphyrinzentrum in [Fe(tpp)-(CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)] ist zwar kürzer (1.955 Å), aber das Porphyringerüst ist auch deutlich stärker gewellt [4]. Das unterschiedliche Ausmaß dieser Verzerrung erschwert den direkten Vergleich der Mittelpunkt-N- und Fe-N-Abstände verwandter Porphyrinatoeisen(II)-Verbindungen.
- [9] M. M. Williamson, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 2836–2841.
- [10] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* 1987, 64, 1–70.
- [11] J. F. Kirner, C. A. Reed, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 1093–1101.

## CH-Acidität im angeregten Zustand: theoretische Untersuchungen an Suberen und Cycloheptatrien

Hans-Martin Steuhl und Martin Klessinger\*

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Anionen von Cyclopentadien und Cycloheptatrien haben ein cyclisch-konjugiertes  $\pi$ -System mit  $4N + 2$  bzw.  $4N$  Elektronen und sind daher im Grundzustand aromatisch bzw. antiaromatisch. Die Annahme<sup>[11]</sup>, daß im Grundzustand antiaromatische Carbanionen im angeregten Zustand gegenüber solchen, die im Grundzustand aromatisch sind, stabilisiert werden, wird durch den kürzlich festgestellten Befund bestätigt, daß die benzylike C-H-Bindung in Suberen **1** sehr viel leichter photochemisch heterolytiert wird als die in Fluoren **2**<sup>[2, 3]</sup>. Diese Annahme wird durch die in Abbildung 1 dargestellten Korrelationsdiagramme für die Deprotonierung der Stammkohlenwasserstoffe Cyclobutadien **3** und Cycloheptatrien **4** gestützt.



Während **1** im angeregten Singulett-Zustand durch Wasser als Base zum kurzlebigen Suberenyl-Anion deprotoniert wird, kommt es bei Bestrahlung von **4** zu einer sigmatropen [1,7]H-Verschiebung<sup>[4]</sup> und einem intramolekularen Ringschluß zum Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien<sup>[5]</sup>. Wie **4** sind auch die Benzo-derivate **5** und **6** nicht CH-acide; die Bestrahlung dieser Verbindungen liefert ausschließlich das Umlagerungsprodukt **7**<sup>[6]</sup>.

[\*] Prof. Dr. M. Klessinger, Dipl.-Chem. H.-M. Steuhl  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-9772

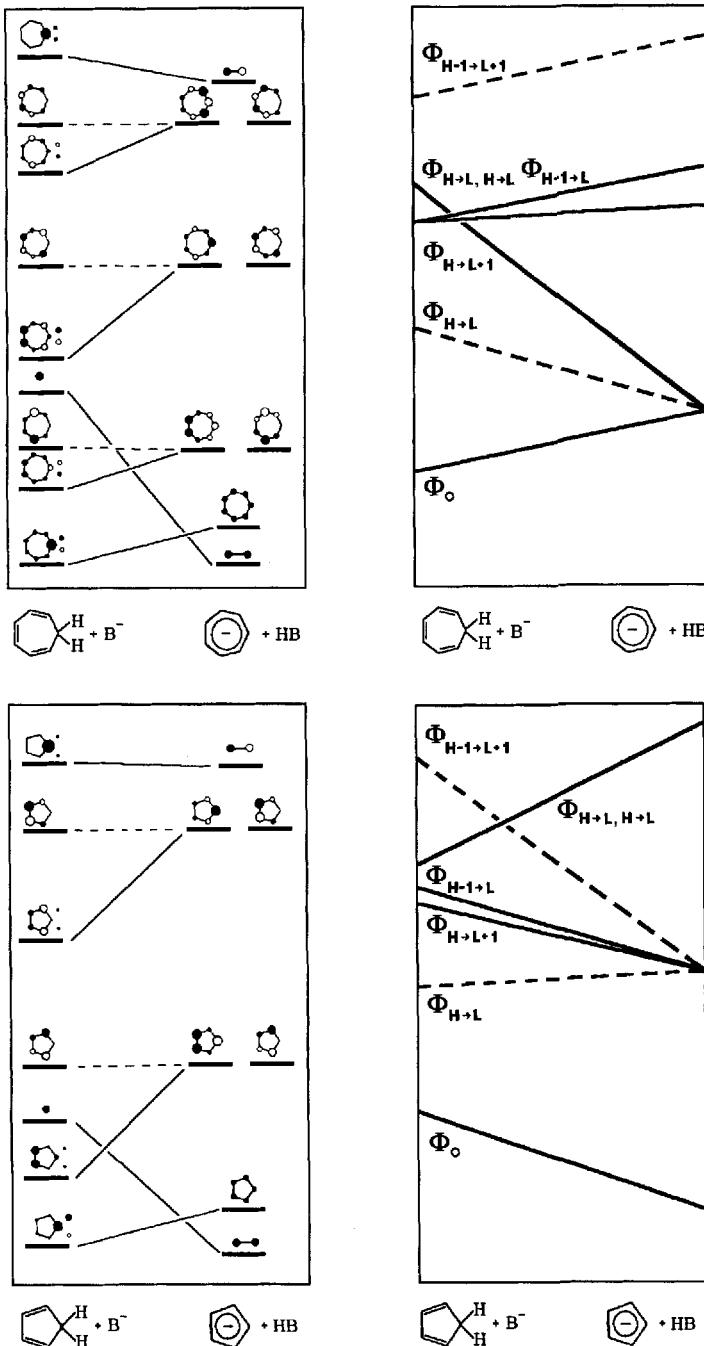


Abb. 1. Natürliche-Orbitale-Korrelationsdiagramme (links) und Konfigurations-Korrelationsdiagramme (rechts) für die Deprotonierung von Cycloheptatrien (oben) und Cyclopentadien (unten).

in guter Ausbeute. Als möglicher Grund für die von **1** verschiedene Photoreaktivität dieser Verbindungen wurde die größere strukturelle Flexibilität von **5** und **6** angeführt<sup>[1, 6]</sup>, aber auch die unterschiedlichen geometrischen oder elektronischen Strukturen der angeregten Zustände dieser Verbindungen kann als Erklärung herangezogen werden. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden und die CH-Acidität des Suberen im angeregten Zustand zu erklären, haben wir MNDO-CI-Rechnungen<sup>[7]</sup> für **1** und **4** sowie für deren Anionen im Grundzustand und in den zwei tiefsten angeregten Singulett-Zuständen durchgeführt.

Die optimierten Strukturen für die drei Singulett-Zustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$  von **1** und **4** sind in Abbildung 2 dargestellt.