

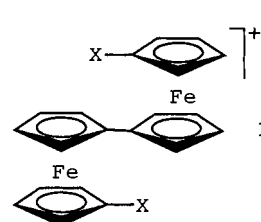
Tabelle 3. Physikalische und spektroskopische Daten von 6 und 7.

6: ¹ H-NMR (270 MHz, CDCl ₃): δ = 7.6 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 4 H, 3,4,18,19-H), 7.6 (s, 2 H, 11,26-H), 7.4 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 8 H, Phenyl-H), 7.4 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 8 H Phenyl-H), 7.3 (dd, <i>J</i> = 8.1, 7.1 Hz, 4 H, 2,5,17,20-H), 7.2 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 8 H, Phenyl-H), 7.2 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 8 H, Phenyl-H), 6.7 (d, <i>J</i> = 7.1 Hz, 4 H, 1,6,16,21-H), 6.3 (dd, 8 H, 8,9,13,14,23,24,28,29-H), 2.8 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz 8 H, α-CH), 2.6 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 8 H, α-CH), 1.8 (m, 8 H, β-CH), 1.7 (m, 8 H, β-CH), 1.4 (m, 144 H, Alkyl-H), 0.9 (m, 24 H, CH ₃); ¹³ C-NMR (67.9 MHz, CDCl ₃): δ = 142.6 und 142.0 (7,10,12,15,22,25,27,30, Phenyl-C), 139.3, 137.3, 136.6, 135.6, 134.9, 134.6, 133.1, 132.2, 129.5, 129.2, 128.7, 128.4, 128.2, 126.3, 122.9 (1,2,3,4,5,6,16,17,18,19,20,21-C), 122.8 (11,26-C), 35.9 (α-C), 32.0, 31.6, 29.7, 29.5, 22.7, 14.1 (Alkyl-C); UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ _{max} (lg ε) = 582.2 (5.276), 537.8 (5.073), 499.8 (4.644), 434.9 (5.103), 415.4 (5.068), 393.3 (5.231), 317.4 (5.053) nm
7: ¹ H-NMR (270 MHz, CDCl ₃): δ = 7.9 (2d, <i>J</i> = 8.2, 7.2 Hz, 8 H, 1,3,4,6,22,24,25,27-H), 7.6 (m, 6 H, 2,5,14,23,26,35-H), 7.4 (2d, <i>J</i> = 7.9, 16 H, terminale Phenyl), 7.2 (m, 16 H, interne Phenyl), 6.3 (m, 12 H, 9,11,12,16,17,19,30,32,33,37,38,40-H), 4.6 (t, <i>J</i> = 6 Hz, 8 H, α-CH (Ester)), 2.8 (t, <i>J</i> = 6.8 Hz, 8 H, α-CH (Phenyl)), 1.8 (m, 24 H, β-CH), 1.2 (m, 216 H, Alkyl-H), 0.9 (m, 36 H, CH ₃); ¹³ C-NMR (67.9 MHz, CDCl ₃): δ = 142.7, 142.0, 140.0, 139.9, 138.3, 138.2, 136.9, 136.4, 136.1, 135.6, 135.2, 134.9, 134.7, 134.1, 133.9, 133.3, 133.0, 132.7, 129.3, 129.1, 128.5, 128.4, 127.7, 126.4, 125.4, 124.9, 124.3, 122.7 (arom. C), 66.2 (α-C, Ester), 37.6, 35.9, 32.0, 31.9, 31.6, 31.4, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.5, 26.9, 26.1, 24.9, 22.7, 22.6, 14.1 (Alkyl-C); UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ _{max} (lg ε) = 611.2 (5.206), 563.2 (4.979), 474.3 (4.962), 399.9 (5.208) nm; C,H-Analyse (%): ber. für C ₂₉₄ H ₃₆₂ O ₈ (4024.09): C 87.75, H 9.02; gef.: C 87.62, H 9.12

Intramolekularer Elektronentransfer in gemischtvalentem [1',1'''-Dinaphthylmethyl-(biferrocen)]ium-triiodid: Struktur und Mößbauer-Spektrum**

Teng-Yuan Dong,* Xiao-Qian Lai, Zhi-Wei Lin und Kuan-Jiuh Lin

Der Elektronentransfer in chemischen^[1] und biologischen Systemen^[2] hat in den letzten Jahren beachtliche Aufmerksamkeit erregt. Erst kürzlich zeigten Untersuchungen zum Elektronentransfer in den gemischtvalenten (Biferrocen)ium-Komplexen 1–6, daß die Umgebung eines Kations vielleicht der wichtigste Faktor für die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers ist.^[1c, 3] Die Verbindungen 1–6 haben un-



- 1 X = H
- 2 X = CH₃
- 3 X = C₂H₅
- 4 X = *n*-C₃H₇
- 5 X = *n*-C₄H₉
- 6 X = Benzyl
- 7 X = 1-Naphthylmethyl

gewöhnliche temperaturabhängige Mößbauer-Spektren.^[4] Unterhalb von 77 K findet man jeweils zwei Dubletts, die dem Fe^{II}- und dem Fe^{III}-Ion zugeordnet werden können (Elektronentransfergeschwindigkeit < 10⁷ s⁻¹). Bei allen Verbindungen bewegen sich die beiden Dubletts mit steigender Temperatur aufeinander zu und fallen schließlich zu einem einzigen „valenzgemittelten“ Dublett zusammen. Hendrickson et al. schlugen vor,^[4] daß die Temperaturabhängigkeit des Mößbauer-Spektrums durch das Einsetzen von gitterdynamischen Effekten in Zusammenhang mit den Triiodid-Gegenionen und den Alkylsubstituenten zustandekommen. Bei tieferen Temperaturen (< 100 K) sind alle Teile des Kristallgitters statisch. Bei Temperaturerhöhung könnte die thermische Energie einen Wert erreichen, der ausreicht, einen kooperativen Phasenübergang im Kristallgitter auszulösen.^[3a] Ein kristallographischer Phasenübergang wurde in diesem Komplex nicht beobachtet. Wir glauben, daß der Übergang kontinuierlich (zweiter Ordnung) mit der Temperatur verläuft.

Der gemischtvalente Komplex 6 liegt in zwei verschiedenen kristallographischen Modifikationen vor, an denen deutlich wird, daß die Elektronentransfergeschwindigkeit extrem empfindlich auf Änderungen im Kristallgitter reagiert.^[3a] Man fand zwei morphologisch verschiedene Kristallsorten von 6, Nadeln und Plättchen. Der nadelige Kristall mit der Raumgruppe *P*1 hat bis zu einer Temperatur von 25 K ein Mößbauer-Spektrum

* Prof. T.-Y. Dong, X.-Q. Lai, Z.-W. Lin
Department of Chemistry
National Sun Yat-Sen University
Kaohsiung (Taiwan)
Telefax: Int. 7/5253908
Dr. K.-J. Lin
The Institute of Chemistry
Academia Sinica
Nankang, Taipei (Taiwan)

** Diese Arbeit wurde vom National Science Council (NSC86-2113-M-110-003) und von der National Sun Yat-Sen University gefördert.

- [1] Siehe z. B.: A. Hirsch, *The Chemistry of Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994.
- [2] Siehe z. B.: *Conjugated Polymers* (Hrsg.: J.-L. Brédas, R. Silbey), Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [3] a) A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* 1991, 3, 282; b) M. Löffler, A.-D. Schlüter, K. Gessler, W. Saenger, J.-M. Toussaint, J.-L. Brédas, *Angew. Chem.* 1994, 106, 2281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2209; c) B. Schlicke, H. Schirmer, A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* 1995, 7, 544; d) B. Schlicke, J. Frahn, A.-D. Schlüter, *Synth. Met.* 1996, 83, 173–176.
- [4] Für einen alternativen Zugang zu doppelsträngigen, ungesättigten Polymeren siehe: U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* 1992, 23.
- [5] Verbindung 4 wurde nach der Vorschrift von C. F. Allen, *Chem. Rev.* 1962, 62, 653, synthetisiert. Siehe auch: B. Schlicke, A.-D. Schlüter, *Synlett* 1996, 425.
- [6] H. Hart, D. Ok, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 979. Siehe auch: M. Löffler, A.-D. Schlüter, *Synlett* 1994, 75.
- [7] Die LDI-TOF-Massenspektren von 6, 7 und anderen verwandten Verbindungen zeigen neben dem (wenig intensiven) Molekülionenpeak bei etwas niedrigeren Massen (deutlich intensivere) Signalmuster mit einer Gauß-förmigen Verteilung. Die aufeinanderfolgenden Peaks dieser Signalsätze haben eine konstanten Abstand von 28 Da. Die Gründe hierfür sind noch nicht verstanden. Eine mögliche systematische Verteilung der Molekulargewichte durch Einsatz von Reagentien mit einer entsprechenden Verteilung in den Alkylketten ist unwahrscheinlich: Über die gesamte Sequenz werden die Alkylketten als Bromide und Alkohole (siehe Lit. [3 d, 5]) eingeführt, deren Reinheit zu größer als 98 % bestimmt wurde (GC).
- [8] Trotz mehrerer Versuche ist es uns nicht gelungen, korrekte elementaranalytische Daten für 6 zu erhalten; die H-Werte waren immer geringfügig zu niedrig.
- [9] J. Heinze, *Angew. Chem.* 1984, 96, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 831.
- [10] Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 3978; Y. Ohsawa, T. Saji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 781; K. Meerholz, P. Tschunky, J. Heinze, *J. Electroanal.* 1993, 347, 425.
- [11] Zum Vergleich siehe: A. Bohnen, K.-H. Koch, W. Lüttke, K. Müllen, *Angew. Chem.* 1990, 102, 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 525.
- [12] Die Ursache für die schwache Fluoreszenz von 7 wird gegenwärtig untersucht.
- [13] Siehe z. B.: W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, VCH, Weinheim, 1994.
- [14] Die Längen wurden mit Spartan Silicon Graphics, Version 4.1.1., unter Annahme einer planaren Konformation und ohne Einbeziehung der Wasserstoffatome berechnet.

mit den charakteristischen Merkmalen für eine valenzgemittelte elektronische Struktur. Der plättchenartige Kristall mit der Raumgruppe $P2_1/n$ zeigte bis 300 K ein valenzfixiertes Mößbauer-Spektrum. Jedoch konnte wegen der schlechten Qualität der Beugungsdaten und der Fehlordnung im Triiodid-Ion von dieser Verbindung keine befriedigende Strukturverfeinerung erhalten werden. Wir berichten hier über 7, den ersten gemischtvalenten Komplex mit zwei kristallographischen Modifikationen, deren Strukturen gut verfeinert werden konnten.

Dunkle Kristalle mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ bildeten sich beim langsamen Eindampfen einer Lösung von 7 in CH_2Cl_2 .^[5] Abbildung 1a zeigt die Struktur im Kristall in

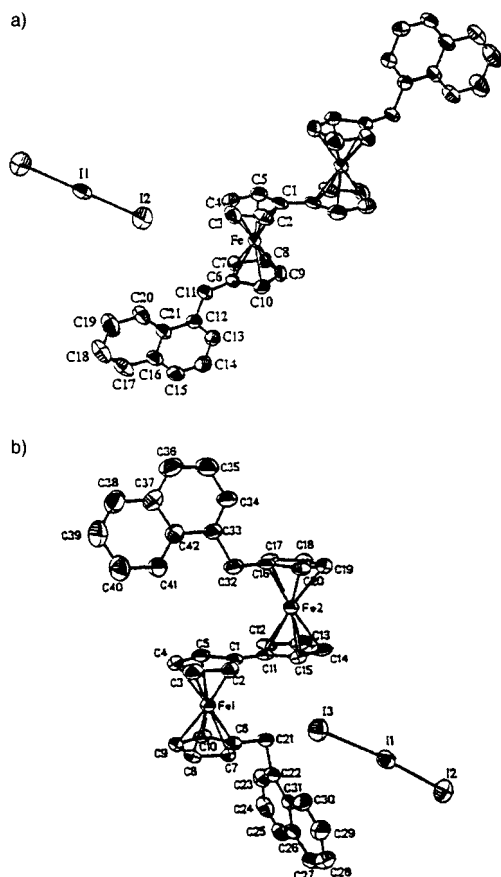


Abb. 1. a) Struktur von 7 im Kristall, Raumgruppe $P\bar{1}$ (ORTEP-Diagramm). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Fe-C1 2.090(5), Fe-C2 2.055(6), Fe-C3 2.039(6), Fe-C4 2.046(6), Fe-C5 2.050(6), Fe-C6 2.074(5), Fe-C7 2.043(5), Fe-C8 2.053(6), Fe-C9 2.064(6), Fe-C10 2.073(6), I1-I2 2.8936(8); I2-I1-I2 180. b) Struktur von 7 im Kristall, Raumgruppe $P2_1/n$ (ORTEP-Diagramm). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Fe1-C1 2.053(6), Fe1-C2 2.054(7), Fe1-C3 2.067(7), Fe1-C4 2.056(7), Fe1-C5 2.028(7), Fe1-C6 2.065(6), Fe1-C7 2.046(6), Fe1-C8 2.043(6), Fe1-C9 2.055(6), Fe1-C10 2.043(6), Fe2-C11 2.129(6), Fe2-C12 2.095(7), Fe2-C13 2.047(7), Fe2-C14 2.050(7), Fe2-C15 2.079(7), Fe2-C16 2.126(7), Fe2-C17 2.091(7), Fe2-C18 2.067(7), Fe2-C19 2.069(7), Fe2-C20 2.1107, I1-I2 2.89(1), I1-I3 2.932(1); I2-I1-I3 176.31.

ORTEP-Darstellung. Aus der Verfeinerung ergab sich, daß sowohl das Kation als auch das Triiodid-Gegenion auf einem Inversionszentrum liegen. Die beiden Ferrocenyleinheiten sind demnach kristallographisch äquivalent. Der mittlere Fe-C-Abstand liegt mit 2.059(5) Å zwischen dem in Ferrocen (2.045(1) Å^[6]) und im Ferrocenium-Ion (2.075(1) Å^[7]). Auch die Abstände vom Fe-Atom zu den Ringebenen der Cp-Liganden liegen mit 1.668(2) und 1.676(2) Å zwischen den entsprechenden Werten in Ferrocen (1.65 Å^[6]) und im Ferrocenium-

Ion (1.70 Å).^[7] Die Ebene der Cp-Ringe bildet einen Diederwinkel von 4.4° mit der Fulvalenid-Ebene, und die beiden Cp-Ringe jeder Ferrocenyleinheit stehen nicht genau auf Deckung, sondern sind um 7.0° zueinander verdreht.

Dunkle Kristalle der Modifikation mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ erhielten wir durch langsames Eindiffundieren von Hexan in eine CH_2Cl_2 -Lösung von 7.^[5] Abbildung 1b zeigt die Struktur im Kristall. Die zwei Metalloceneinheiten im Kation sind nicht äquivalent. Der mittlere Fe1-C-Abstand (2.052(4) Å) und der Fe1-Cp-Abstand (1.660(4) Å) zeigen, daß in diesem Metallocen das Eisen in der Oxidationsstufe II vorliegt. Der mittlere Fe2-C-Abstand (2.086(5) Å) und der mittlere Fe2-Cp-Abstand (1.693(4) Å) weisen dagegen auf die Oxidationsstufe III hin. Die zwei Cp-Ringe an Fe1 und Fe2 sind nicht ganz parallel zueinander; die Diederwinkel betragen 2.1 bzw. 5.5°. Außerdem sind die zwei Cp-Ringe an Fe1 und Fe2 nur um 3.0 bzw. 2.3° zueinander verdreht.

Interessant ist ein Vergleich der strukturellen Gegebenheiten in den beiden kristallographischen Phasen von 7. Der Naphthylmethylsubstituent am Cp-Ring nimmt unterschiedliche Positionen ein. Im Kation der $P2_1/n$ -Phase nehmen die beiden nicht-äquivalenten Naphthylmethylsubstituenten relativ zum Fulvalenliganden eine cisoide Konformation ein, ähnlich wie in anderen gemischtvalenten [Dialkyl(biferrocen)]ium-Triiodidsalzen^[4, 8, 9]. Im Fall des Kations der $P\bar{1}$ -Phase nehmen die beiden äquivalenten Naphthylmethylsubstituenten eine transoide Konformation relativ zum Fulvalenliganden ein. Daraus ergibt sich auch eine andere Packung der Kationen und Anionen in der $P2_1/n$ - und in der $P\bar{1}$ -Phase. In der $P\bar{1}$ -Phase sind sowohl die Kationen als auch die Anionen in Säulen angeordnet, die in etwa parallel zur *a*-Achse liegen. In der $P2_1/n$ -Phase dagegen finden wir eine Schichtstruktur. Außerdem scheinen die Naphthylmethylsubstituenten eine stärkere Abweichung der Kationen von der stufenartigen Stapelung zu bewirken, die sonst in Dialkylferrocenium-Ionen beobachtet wird. In der $P\bar{1}$ -Phase liegt das I_3^- -Ion auf einem Inversionszentrum und hat eine symmetrische Struktur. Der I-I-Abstand beträgt 2.8936(8) Å. In der $P2_1/n$ -Phase ist das I_3^- -Anion unsymmetrisch (I1–I2 2.895(1), I1–I3 2.932(1) Å). In anderen Worten: Das I_3^- -Atom trägt eine höhere negative Ladung, so daß sich das I_3^- -Ion eher als $\text{I}_2 \cdots \text{I}^-$ beschreiben läßt; außerdem ist es auch nicht ganz linear. In der $P\bar{1}$ -Phase treten intermolekulare Phenyl-Phenyl-(π - π)-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Kationen auf.

Diese strukturellen Charakteristika sind in Einklang mit den Ergebnissen der Mößbauer-spektroskopischen Studien. Die Temperaturabhängigkeit der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren der zwei verschiedenen kristallographischen Phasen ist in den Abbildungen 2 und 3 gezeigt. Im Spektrum der $P\bar{1}$ -Phase beobachten wir bei 80 K zwei Dubletts (Fe^{II} , $\Delta E_Q = 1.610 \text{ mm s}^{-1}$; Fe^{III} , $\Delta E_Q = 0.818 \text{ mm s}^{-1}$), was typisch ist für ein valenzfixiertes Kation mit einer intramolekularen Elektronentransfergeschwindigkeit von weniger als 10^7 s^{-1} .^[10] Man sieht, daß sich bei Temperaturerhöhung die beiden Dubletts einander nähern und schließlich bei –130 K zu einem Dublett (valenzgemittelt) zusammenfallen. Dagegen liefert die Probe der $P2_1/n$ -Phase ein Mößbauer-Spektrum, das typisch ist für ein valenzfixiertes Kation (Fe^{II} , $\Delta E_Q = 2.085 \text{ mm s}^{-1}$; Fe^{III} , $\Delta E_Q = 0.407 \text{ mm s}^{-1}$) und bis 300 K auch so bleibt (Abb. 3). Die Unterschiede in den Mößbauer-Spektren der zwei Phasen von 7 führen wir auf die unterschiedlichen Konformationen und Umgebungen des gemischtvalenten Kations zurück. In der $P\bar{1}$ -Phase ist die Umgebung des Kations symmetrisch in bezug auf die zwei Eisen-Ionen, wie die Kristallstrukturuntersuchung zeigt. Damit wird dann ein schneller Elektronentransfer möglich. Die asymmetrische Umgebung des Kations in der $P2_1/n$ -Phase führt dazu, daß

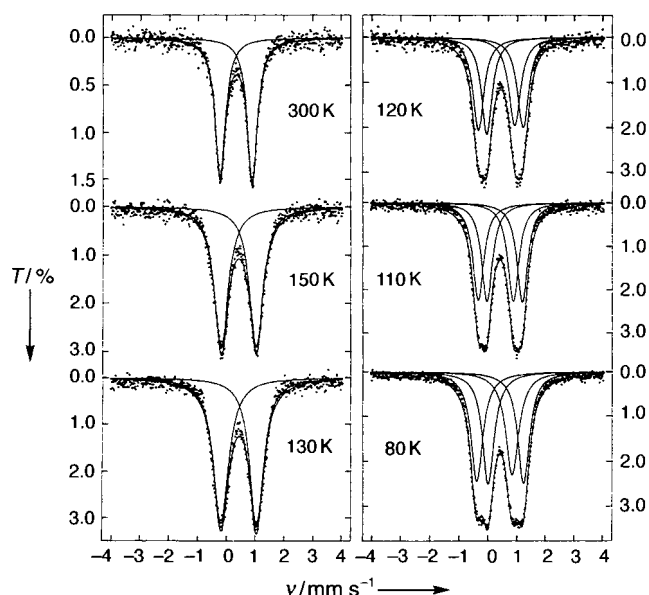


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von 7 in der $P1$ -Phase. I = Transmission, v = Geschwindigkeit.

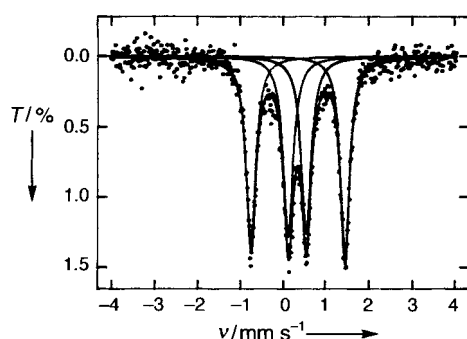


Abb. 3. ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von 7 in der $P2_1/n$ -Phase bei 300 K.

ein Valenzzustand vor dem anderen energetisch bevorzugt ist, woraus ein langsamerer Elektronentransfer resultiert.^[11]

Die Beobachtungen am gemischtvalenten Kation 7 zeigen eindeutig, daß die kristallographischen Eigenschaften eines Gitters einen großen Einfluß auf die Elektronentransfergeschwindigkeit haben. In chemischen und biologischen Systemen sind einige Fälle bekannt, in denen die langsame Bewegung von Lösungsmittelmolekülen und die Gitterdynamik die Elektronentransfergeschwindigkeit drastisch beeinflussen.^[1a, 12] In biologischen Systemen sollen Konformationsänderungen von Proteinen und die Bewegung von Aminosäuregruppen den Elektronentransfer zwischen Proteinen steuern.^[2] Unsere Beobachtungen sind in diesem Zusammenhang interessant, da sie zeigen, daß über die kristallographischen Eigenschaften der Elektronentransfer an- oder ausgeschaltet werden kann.

Experimentelles

Synthese von 1-Brom-1'-naphthylferrocen 8. Dibromferrocen [13] (1.72 g, 5 mmol) wurden in einen frisch getrockneten 250-mL-Kolben gegeben und bei 2 Torr 4 h bei 30 °C getrocknet. Dann wurden unter Stickstoff zuerst 20 mL wasserfreies THF und anschließend 3.15 mL (1.6 M in Hexan) Butyllithium zugegeben. Die Lösung wurde 30 min bei –25 °C gerührt, dabei fiel langsam 1'-Brom-1-lithioferrocen aus. Danach wurden 5 mmol 1-Naphthylitril zugegeben und die Lösung weitere 25 min bei –25 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser wurde mit 2 × 50 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und bei reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) chromatographiert. Eluieren mit Hexan lieferte Dibromferrocen und Bromferrocen. Weiteres Eluieren mit Ethylacetat/

Hexan (1:25) lieferte die gewünschte Verbindung in 20% Ausbeute. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 8.25 (t, 1H), 7.94 (m, 2H), 7.77 (d, 1H), 7.53 (m, 3H), 4.87 (s, 2H), 4.60 (s, 2H), 4.45 (s, 2H), 4.19 (s, 2H). MS (40 eV): m/z (%) 418, 420 (100) [M^+].

Reduktion von 8 zu 1-Brom-1'-naphthylmethylferrocen 9. Unter Rühren wurde AlCl_3 in kleinen Portionen zu einer Mischung aus 8 und LiAlH_4 in wasserfreiem Ether gegeben. Nach 1 h wurde die Lösung gelb. Sie wurde mit H_2O im Überschuß versetzt, und die Etherphase wurde abgetrennt. Diese Etherphase wurde noch mit H_2O gewaschen und dann über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt über neutralem Al_2O_3 mit Hexan chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt die gewünschte Verbindung 9; 71% Ausbeute. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 8.10 (d, 1H), 7.85 (t, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.44 (m, 4H), 4.38 (t, 2H), 4.19 (s, 2H), 4.16 (s, 2H), 4.08 (t, 2H). MS (40 eV): m/z (%) 404, 406 (100) [M^+]. Schmp. 113.5–114.5 °C.

Synthese von 1',1''-Dinaphthylmethylbiferrocen 10: Eine Mischung aus 9 (1 g) und aktiviertem Kupfer (5 g) wurde unter N_2 24 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung wiederholt mit CH_2Cl_2 extrahiert, bis die Extrakte farblos waren. Die Extrakte wurden eingedampft und chromatographiert. Die erste, mit Hexan eluierte Fraktion enthält Ausgangsverbindung. Weitere Elution mit CH_2Cl_2 lieferte 10 in 78% Ausbeute. Verbindung 10 wurde aus Hexan/Benzol umkristallisiert. $^1\text{H-NMR}$ von 10 (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 7.94 (d, 2H), 7.81 (t, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.48 (m, 4H), 7.31 (m, 2H), 7.08 (d, 2H), 4.42 (s, 4H), 4.30 (s, 4H), 4.01 (s, 8H), 3.79 (s, 4H). Schmp. 170.0 °C (zers.). MS (40 eV): m/z (%) 650 (100) [M^+].

7: Eine Benzol/Hexan(1:1)-Mischung mit einer stöchiometrischen Menge I_2 wurde bei 0 °C zu einer Lösung von 10 in Benzol gegeben. Die entstandenen dunkelgrünen Kristalle wurden abfiltriert und mit kaltem Hexan gewaschen. Eine besser kristalline Probe von 7 erhielten wir durch langsames Eindampfen einer CH_2Cl_2 -Lösung von 7 (Methode 1) oder durch langsames Eindampfen von Hexan in eine CH_2Cl_2 -Lösung von 7 (Methode 2). Die Ergebnisse der Mikroanalysen der mit den beiden Methoden erhaltenen Proben waren innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Elementaranalyse für 7 ($\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{I}_2$): ber. C 50.91, H 3.14; gef. C 51.02, H 3.53 (Methode 1); gef. C 50.99, H 3.55 (Methode 2).

Eingegangen am 30. Dezember 1996,
veränderte Fassung am 23. Mai 1997 [Z 9941]

Stichworte: Eisen • Elektronentransfer • Gemischtvalente Verbindungen • Mössbauer-Spektroskopie

- [1] a) R. D. Cannon, *Electron Transfer Reactions*, Butterworths, London, 1980; b) A. Haim, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 113; c) D. N. Hendrickson, S. M. Oh, T.-Y. Dong, M. F. Moore, *ibid.* **1985**, *4*, 329. d) J. Jortner, M. Bixon, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 167.
- [2] a) G. McLendon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 160; b) G. Williams, G. R. Moore, R. J. P. Williams, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 55.
- [3] a) R. J. Webb, T.-Y. Dong, C. G. Pierpont, S. R. Boone, R. K. Chadha, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4806; b) T.-Y. Dong, C. C. Shei, M. Y. Hwang, T. Y. Lee, S. K. Yeh, Y. S. Wen, *Organometallics* **1992**, *11*, 574; c) R. J. Webb, A. L. Rheingold, S. J. Geib, D. L. Staley, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1388.
- [4] a) T.-Y. Dong, M. J. Cohn, D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4777; b) T.-Y. Dong, D. N. Hendrickson, K. Iwai, M. J. Cohn, A. L. Rheingold, H. Sano, I. Motoyama, S. Nakashima, *ibid.* **1985**, *107*, 7996; c) M. J. Cohn, T.-Y. Dong, D. N. Hendrickson, S. J. Geib, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1095; d) S. Iijima, R. Saida, I. Motoyama, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1375.
- [5] Die Kristallstrukturen von 7 ($\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{I}_2$, $M = 1031.14$) wurden bei 298 K bestimmt. a) Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer CH_2Cl_2 -Lösung von 7 erhalten. Monoklin, Raumgruppe $P1$, $a = 9.836(2)$, $b = 10.418(2)$, $c = 10.638(3)$ Å, $\alpha = 62.83(1)$, $\beta = 86.06(1)$, $V = 904.5(4)$ Å³, $F(000) = 497$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 3.391$ mm^{–1}, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.893$ g cm^{–3}. Die Daten wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer im Bereich $2.16^\circ < \theta < 22.42^\circ$ aufgenommen (2356 gemessen, 2356 unabhängige). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und mit dem Vollmatrix-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet und teils auf dem jeweils zugehörigen C-Atom verfeinert. Die resultierenden R -Werte betragen $R1 = 0.0354$, $wR2(f^2) = 0.0875$ für 1973 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Die Absorptionskorrektur wurde mit empirischer ψ -Rotation durchgeführt. b) Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer Hexanschicht in eine CH_2Cl_2 -Lösung von 7 erhalten. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 17.286(5)$, $b = 9.188(7)$, $c = 23.069(4)$ Å, $\beta = 93.44(2)^\circ$, $V = 3658(3)$ Å³, $F(000) = 1988$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 3.355$ mm^{–1}, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.873$ g cm^{–3}. Die Daten wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer im Bereich $1.43^\circ < \theta < 22.43^\circ$ aufgenommen (4764 gemessen, 4764 unabhängige). Die Strukturverfeinerung wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Die resultierenden R -Werte betragen $R1 = 0.0348$, $wR2(f^2) = 0.0980$ für 3289 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Die kristallo-

graphischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100423“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [6] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1068.
 [7] N. J. Mammano, A. Zalkin, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 297.
 [8] K. Michiko, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 1455.
 [9] K. Michiko, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2327.
 [10] W. H. Jr. Morrison, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2331.
 [11] K. Y. Wong, P. N. Schatz, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *28*, 369.
 [12] a) H. G. Jang, S. J. Geib, Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, A. L. Rheingold, B. Montez, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 173; b) S. M. Oh, S. R. Wilson, D. N. Hendrickson, S. E. Woehler, R. J. Wittebort, D. Inniss, C. E. Strouse, *ibid.* **1987**, *109*, 1073; c) S. E. Woehler, R. J. Wittebort, S. M. Oh, T. Kambara, D. N. Hendrickson, D. Inniss, C. E. Strouse, *ibid.* **1987**, *109*, 1063; d) Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, H. G. Jang, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1067; e) R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 195.
 [13] T.-Y. Dong, L. L. Lai, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 131.

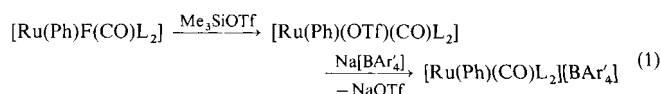
[Ru(Ph)(CO)(PrBu₂Me)₂]⁺, ein einzigartiger 14-Elektronen-Ru^{II}-Komplex mit zwei agostischen Wechselwirkungen**

Dejian Huang, William E. Streib, Odile Eisenstein* und Kenneth G. Caulton*

Der Ligand PrBu₂Me (L) ist, selbst im Vergleich zu PrPr₃ und PCy₃ (Cy = Cyclohexyl), sterisch sehr anspruchsvoll. Folglich verringert dieser Ligand die Enthalpie der Addition von PhCCPh oder auch des kompakten MeNC an [Ru(CO)₂L₂] merklich, und ein Phosphanmolekül dissoziiert spontan und vollständig aus dem Komplex [Ru(CO)₂L₃].^[1] Die beiden *t*Bu-Gruppen haben einen ähnlich großen Einfluß. Dieser äußert sich z.B. darin, die *ortho*-Metallierung bei dem Komplex [Ir(H)₂X(PrBu₂Ph)₂] unter Bildung von [IrHX(PrBu₂Ph){η²-P(C₆H₄)₂BU₂}] zu unterstützen und dabei, selbst bei diesem 16-Elektronen-Komplex, eine Dissoziation von PrBu₂Ph zu bewirken.^[2] Neben der Phenylmetallierung wurde auch die *tert*-Butylmetallierung beobachtet. [RuH(CH₃)(CO)(PrBu₂Me)₂] setzt bereits bei –40 °C unter Metallierung einer *t*Bu-Gruppe Methan frei.^[1] Wir berichten hier, daß das Phosphan PrBu₂Me den bemerkenswerten Fall eines Komplexes ermöglicht, in dem zwei agostische Wechselwirkungen zwischen zwei Alkylgruppen und einem Metallzentrum auftreten.

Voraussetzung dieser Beobachtung ist die Erzeugung eines Metallzentrums, das über zwei leere Valenzorbitale verfügt, d. h. die Synthese eines 14-Valenzelektronen-Komplexes. Die Abspaltung eines Halogenids aus einem 16-Elektronen-Komplex sollte zum Ziel führen. Um höchstmögliche Elektrophilie in

einem 14-Elektronen-Komplex zu erreichen, sollte die Koordinationssphäre nach Möglichkeit keine π-Donor-Liganden enthalten. Die Halogenidabspaltung verringert auch die Wahrscheinlichkeit, den ungesättigten Zustand durch Dimerisierung über Halogenbrücken, z. B. durch Bildung von Komplexen des Typs [L_nM(μ-Cl)₂ML_n], zu verlieren. Kann aus [RuCl(CO)(NO)L₂] und Na[BAR'₄] (Ar' = 3,5-C₆H₃(CF₃)₂) durch Salz-Metathese der Komplex [Ru(CO)(NO)L₂][BAR'₄]^[3] erzeugt werden, so gelingt die analoge Reaktion nicht mit dem Komplex [Ru(Ph)Cl(CO)L₂]. Auch der Versuch, in [Ru(Ph)Cl(CO)L₂] das Cl[–] durch OTf[–] unter Verwendung von AgOTf (OTf[–] = CF₃SO₃[–]) auszutauschen, mißlingt. [Ru(Ph)Cl(CO)L₂] kann jedoch in einer Salz-Metathese mit CsF in Aceton quantitativ zu [Ru(Ph)F(CO)L₂] umgesetzt werden. Die Reaktion von [Ru(Ph)F(CO)L₂] mit einem Äquivalent Me₃SiOTf ergibt dann [Ru(Ph)(OTf)(CO)L₂] in quantitativer Ausbeute. Die anschließende Umsetzung mit Na[BAR'₄] in Methylenchlorid bei 20 °C (5 min) ergibt quantitativ [Ru(Ph)(CO)L₂][BAR'₄] [Gl. (1)].



Das ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 20 °C) von [Ru(Ph)(CO)L₂][BAR'₄] zeigt nur drei breite Signale für die Phenylprotonen. Im Gegensatz dazu zeigen sich fünf Phenylprotonen-Signale bei den fünffach koordinierten Ru-Komplexen [Ru(Ph)X(CO)L₂], d. h. die Phenylringrotation muß auf der ¹H-NMR-Zeitskala langsam sein.^[4] Zwei virtuelle *t*Bu-Triplets sprechen für eine starre, nichtplanare Geometrie des [Ru(Ph)(CO)L₂]⁺-Ions, wobei die beiden Phosphan-Liganden *trans* zueinander stehen. Die CO-Streckfrequenz (1958 cm^{–1}) dieses Komplexkations ist in CD₂Cl₂ die gleiche wie in Fluorbenzol, ein Hinweis darauf, daß kein Lösungsmittel an Ru koordiniert. Der sehr hohe ν(CO)-Wert entspricht einem sehr elektronenarmen Metallzentrum. Die ν(CO)-Werte der anderen Komplexe in Gleichung (1) liegen im Bereich von 1890 bis 1921 cm^{–1}. In beiden Lösungsmitteln werden auch zwei Banden bei 2722 und 2672 cm^{–1} beobachtet.^[5] Diese beiden Banden im Streckschwingungsbereich agostischer C-H-Bindungen deuten zwei agostische Wechselwirkungen in diesem Komplex an. Der Versuch, die entsprechenden Protonen ¹H-NMR-spektroskopisch in CD₂Cl₂ zu sehen, mißlang selbst bei –60 °C.^[6] Um den endgültigen Beweis für die agostische Wechselwirkung und die Struktur dieses Komplexes zu erbringen, wurde ein Einkristall, der aus mit Pentan überschichtetem Fluorbenzol bei Raumtemperatur gewachsen war, für eine Röntgenbeugungsanalyse^[7] ausgewählt. Die Struktur von [Ru(Ph)(CO)L₂][BAR'₄] im Kristall bestätigt, daß das Anion [BAR'₄][–] nicht direkt an Ru gebunden ist und zeigt die nichtplanare Geometrie der zentralen Ru(C_{ipso})(CO)P₂-Einheit (Abb. 1); diese gleicht einem Oktaeder, bei dem zwei *cis*-Liganden fehlen. Die Phosphan-Liganden sind *trans*-ständig (P–Ru–P = 167.9°), und CO und Phenyl-C_{ipso} stehen *cis* (C–Ru–C = 93.5°). Es gibt keine Anhaltspunkte für agostische Wechselwirkungen zwischen Ru und den *ortho*-Phenylprotonen (Ru–C_{ipso}–

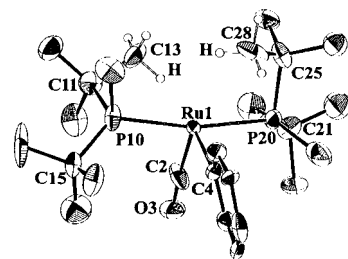


Abb. 1. Struktur von [Ru(Ph)(CO)L₂]⁺ im Kristall (ORTEP). Die Wasserstoffpositionen wurden berechnet, und nur die Wasserstoffatome der agostischen Methylgruppen werden gezeigt. Diese wurden idealisiert (C–H = 1.05 Å, gestaffelte Konformation). Ru–C2: 1.799(14) Å, Ru–C4: 2.058(12) Å.

[*] Prof. O. Eisenstein
 Laboratoire de Structure et Dynamique des Systèmes Moléculaire et Solides, UMR5636
 Université de Montpellier 2
 F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)
 E-mail: eisenst@lsd.univ-montp2.fr

Prof. K. G. Caulton, D. Huang, W. E. Streib
 Department of Chemistry and Molecular Structure Center
 Indiana University
 Bloomington, IN 47405-4001 (USA)
 E-mail: caulton@indiana.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch ein internationales NSF/PICS-Stipendium von der amerikanischen National Science Foundation (NSF) und dem französischen Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert. O. E. dankt E. R. Davidson für Rechenzeit.