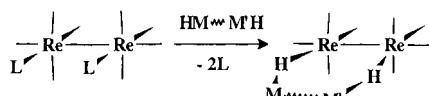


[Re₅(μ-H)₄(CO)₂₀]⁻ und [Re₅(μ-H)₅(CO)₂₀]⁻, zwei isolobale Analoga von Cyclopentan

Mirka Bergamo, Tiziana Beringhelli, Giuseppe D'Alfonso,* Pierluigi Mercandelli, Massimo Moret* und Angelo Sironi

Das mit d⁸-M(CO)₄ isoelektronische ReH(CO)₄-Fragment kann hinsichtlich der Bildung von Metall-Metall-Wechselwirkungen als isolobal mit (Singulett-) Methylen betrachtet werden,^[1] da seine Grenzorbitale mit zwei Metallzentren wechselwirken können. Die bekannten [ReH(CO)₄]_n-Oligomere ($n = 2 - 4$)^[2] sind somit isolobale Analoga der entsprechenden (CH₂)_n-Spezies: [Re₂(μ-H)₂(CO)₈] ist ein ethylenartiges Molekül,^[2b] und die dreieckigen und quadratisch-planaren Cluster [Re₃(μ-H)₃(CO)₁₂] bzw. [Re₄(μ-H)₄(CO)₁₆] „entsprechen“ Cyclopropan bzw. Cyclobutan. Interessanterweise kennt man bis heute kein metallorganisches Analogon der stabilsten (CH₂)_n-Oligomere (d. h. jener mit $n = 5$ oder 6). Die fünfkernigen cyclischen Cluster [Re₅(μ-H)_{5-n}(CO)₂₀]⁻ ($n = 0, 1$), über die wir hier berichten, schließen diese Lücke zumindest teilweise.

Kürzlich nutzten wir die σ-Donor-Fähigkeit von Übergangsmetallhydriden^[3-5] bei der Synthese offenkettiger drei- und vierkerner Cluster^[6, 7] durch Umsetzung von Hydrido-carbonylrhenaten mit [Re₂(CO)₈L], wobei L einen sehr labilen Liganden wie thf oder H₂O bezeichnet (es stellte sich heraus, daß der ansonsten recht labile Ligand MeCN nicht labil genug war, um durch neutrale^[8] oder anionische^[6] Hydridkomplexe ersetzt werden zu können). Vor kurzem wurde durch Reaktion von [Re₂(μ-H)₂(CO)₈] mit Diazomethan der disubstituierte Komplex 1,2-äq,äq-[Re₂(CO)₈(thf)₂] **1** erhalten.^[9] Die gelungene Herstellung dieser Verbindung ließ darauf schließen, daß man durch Reaktion mit Komplexen, die zwei endständige Hydridgruppen enthalten und daher als zweizähnige „Liganden“ fungieren können, ringförmige Cluster (Schema 1) erhalten könnte. Wir haben eine



Schema 1. Synthese ringförmiger Cluster.

solche Spezies, das dreikernige, L-förmige Anion [Re₃H₂(μ-H)₂(CO)₁₂]⁻ **2** (Schema 2) durch Zugabe von [ReH₂(CO)₄]⁻ zu [Re₂(μ-H)₂(CO)₈] analog zur Reaktion von [Re(CO)₅]⁻ mit [Re₂(μ-H)₂(CO)₈] hergestellt, über die bereits berichtet

[*] Prof. G. D'Alfonso, Dr. M. Bergamo, Prof. T. Beringhelli
Dipartimento di Chimica Inorganica,

Metallorganica e Analitica e Centro CNR CSSMTBO
Via Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

Telefax: (+39) 2-2362748

E-mail: dalf@csmtbo.mi.cnr.it

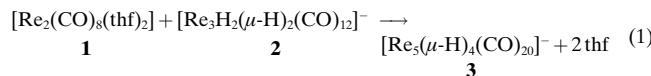
Dr. M. Moret, Dr. P. Mercandelli, Prof. A. Sironi

Dipartimento di Chimica Strutturale e

Stereochimica Inorganica e Centro CNR CSSMTBO

Via Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

wurde.^[6] Die Umsetzung von **1** mit **2** in stöchiometrischer Menge lieferte das neue ringförmige fünfkernige Cluster-anion **3** in hoher, spektroskopisch bestimmter Ausbeute [Gl (1)].



Die Zugabe stöchiometrischer Mengen an CF₃SO₃H zum Anion **3** in CH₂Cl₂ lieferte quantitativ, wie IR- und NMR-spektroskopisch gezeigt wurde, das neutrale Derivat [Re₅(μ-H)₅(CO)₂₀]⁻ **4**.

Die Metallgerüste der Cluster **3**^[10] und **4**^[13] (80 Valenzelektronen) weisen eine ungewöhnliche, Cyclopentan-artige Geometrie auf (Abb. 1 bzw. 2), wie sie bei reinen Hydridocarbonylclustern noch nie beobachtet wurde. Frühere Beispiele

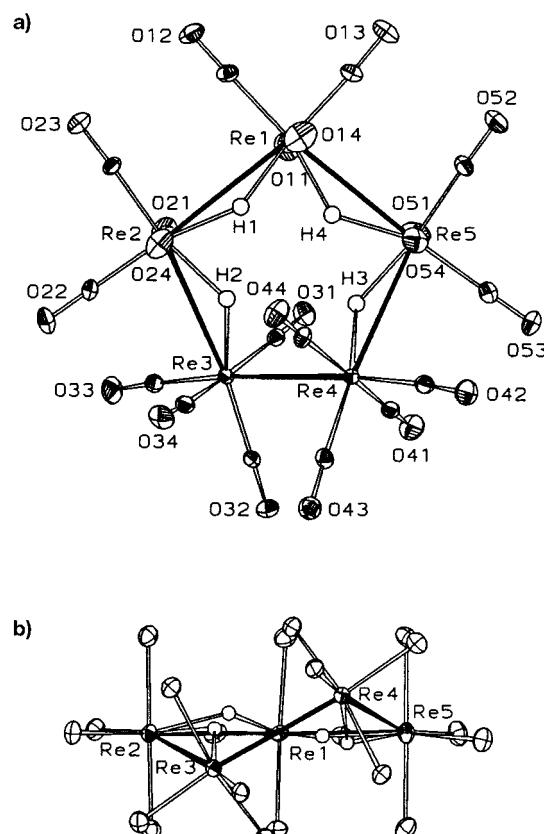


Abb. 1. ORTEP-Darstellungen des Anions **3**. a) Aufsicht; b) Blick entlang der Re₂-Re₁-Re₅-Winkelhalbierenden. Metall-Metall-Bindungslängen [\AA]: Re₁-Re₂ 3.455(1), Re₂-Re₃ 3.280(1), Re₃-Re₄ 3.086(1), Re₄-Re₅ 3.302(1), Re₅-Re₁ 3.416(1).

von Carbonylverbindungen mit einer Fünfring-Anordnung der Metallatome haben zusätzliche Liganden, welche die Metallatome des Rings verbrücken und somit zur Stabilisierung des Metallatom-Kerngerüstes beitragen: Als Beispiele seien die Ru₅(μ₅-C₂)-Cluster^[14a-d] und, was für die vorliegende

Untersuchung besonders bedeutsam ist, das isoelektronische $[\text{Mn}_5(\mu_5\text{-In})(\text{CO})_{20}]^{2-}$ -Ion genannt.^[14e]

Im Anion **3** und bei den beiden kristallographisch voneinander unabhängigen Molekülen **4a** und **4b** wird der Ring aus fünf oktaedrischen $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheiten mit einer lokalen idealen C_{2v} -Symmetrie aufgebaut. Deren relative Konformationen können beginnend bei Re1-Re2 als *e/s/s/s/e* (*e*=ekliptisch, *s*=gestaffelt) beschrieben werden, wobei die ekliptischen Re-H-Re-Wechselwirkungen länger sind als die gestaffelten (siehe Abb. 1, 2).

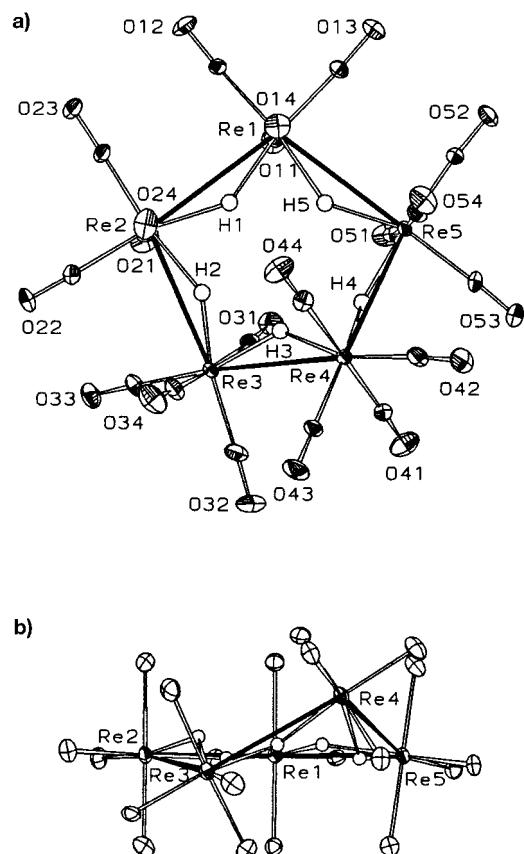


Abb. 2. ORTEP-Darstellungen von **4b**. a) Aufsicht; b) Blick entlang der Re2-Re1-Re5-Winkelhalbierenden, der deutlich die Briefumschlag-Konformation zeigt. Metall-Metall-Bindungslängen (Werte von **4a** in eckigen Klammern) [Å]: Re1-Re2 3.4967(5) [3.4934(5)], Re2-Re3 3.3537(5) [3.3663(5)], Re3-Re4 3.3546(6) [3.3308(6)], Re4-Re5 3.3406(5) [3.3286(5)], Re5-Re1 3.4620(6) [3.4696(6)] Å (mittlerer Re-Re-Abstand in **4b** 3.402, in **4a** 3.398).

Die lokale räumliche Anordnung der CO-Gruppen und die Ergebnisse von Rechnungen zur potentiellen Energie von Atompaaren^[15] lassen darauf schließen, daß alle Re-H-Vektoren, sowohl bei **3** als auch bei **4**, in das Innere des Ringes gerichtet sind. Diese Eigenschaft wurde zuerst bei zwei der $\text{Re}(\mu\text{-H})\text{Re}$ -Wechselwirkungen in $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{16}]$ beobachtet;^[2a] hier können alle $\mu\text{-H}$ -Brücken gleichzeitig innerhalb der Re_5 -Einheit liegen, weil diese gefaltet und nicht, wie im Cyclobutan-Analogon, planar ist.^[2a]

Wenn man die Ringkonformation mit den Faltungskoordinaten von Rao et al. analysiert,^[16] erhält man bei **3** eine konformativ verdrehte Anordnung um die Re3-Re4-Bindung

(Abb. 1b) mit einer Faltungsamplitude $\tau_m = 48.0^\circ$ und einem Pseudorotationsparameter $P = 252.5^\circ$ (wie aus den endocyclischen Torsionswinkeln bezogen auf die Re1-Re2-Bindung berechnet wurde). In dieser Konformation ist das Anion ideal C_2 -symmetrisch, wobei die zweizählige Achse durch Re1 und die Mitte der nichtverbrückten Re3-Re4-Kante verläuft. In Abbildung 1b ist die λ -Konformation des Re_5 -Rings dargestellt.

Eines der beiden unabhängigen Moleküle von **4** (**4a**) ist **3** konformativ sehr ähnlich (Verdrehung um die Re3-Re4-Kante, $\tau_m = 47.2^\circ$; $P = 255.9^\circ$), obwohl alle Re-Re-Kanten H-verbrückt und länger als bei **3** sind (besonders lang sind die Re1-Re2- und die Re1-Re5-Kante, erstere gehört zu den längsten, die man bei reinen Hydridocarbonylrheniumkomplexen kennt). Demgegenüber steht in **4b** (Abb. 2) das Re4-Atom des Re_5 -Ringes so, daß sich mit $\tau_m = 49.8^\circ$ und $P = 262.6^\circ$ nahezu eine Briefumschlag-Konformation ergibt (Abb. 2b).^[17] Eine solche Konformationsänderung ist verbunden mit einer Rotation um die Re2-Re3-Kante. In **4b** beträgt der durchschnittliche C-Re2-Re3-C-Diederwinkel $32(3)^\circ$, der damit dem der gestaffelten Anordnung (45°) ähnlicher ist als dem der ekliptischen (0°).

Daß im gleichen Kristall zwei deutlich verschiedene Konformere vorliegen, wie sie üblicherweise beim Pseudorotationsmechanismus von fünfatomigen Ringen auftreten (die Faltungsamplitude ist fast dieselbe in allen drei Spezies **3**, **4a** und **4b**), kommt daher, daß diese Moleküle sehr flexibel sind, so daß sie durch die Packungs Kräfte in die unterschiedlichen Konformationen gezwungen werden können. Damit übereinstimmend wurden in den ^{13}C -NMR-Spektren von **3** und **4** in Lösung sogar bei 193 K nur zwei scharfe Carbonyl-Signale (axiale und äquatoriale CO-Gruppen) beobachtet; dies deutet auch darauf hin, daß sich die vier H-Liganden in **3** in einem raschen Prozeß gleichmäßig über die fünf Re-Re-Bindungen verteilen.

Obwohl die Re-Zentren oktaedrisch koordiniert sind, ähnelt die Faltungsamplitude dieser Rheniumverbindungen der von organischen fünfgliedrigen Ringen aus tetraedrischen Kohlenstoffatomen.^[16] Die Faltungseigenschaften machen diese Cluster den rein organischen Cycloalkanen sogar noch ähnlicher und zeigen außerdem, daß eine Isolobalbeziehung nicht nur zu einer rein formalen Verwandtschaft führen kann.

Experimentelles

Die Zugabe von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8]$ (143 mg, 0.240 mmol) zu einer Lösung von $[\text{NEt}_4][\text{ReH}_2(\text{CO})]$ (103 mg, 0.240 mmol) in THF bei 273 K führte, wie IR-spektroskopisch verfolgt werden konnte, augenblicklich zum dreikernigen Anion $[\text{Re}_3\text{H}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{12}]^-$ **2**. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit ca. 10 mL Diethylether versetzt und filtriert. Bei Zugabe von *n*-Hexan fällt ein gelber Niederschlag von spektroskopisch reinem $[\text{NEt}_4]\text{-2}$ aus (160 mg, 0.156 mmol, 65 % Ausbeute). IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2098\text{w}, 2067\text{m}, 2031\text{w}, 2002\text{vs}, 1989\text{s}, 1970\text{ms}, 1929\text{cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}]_{\text{8}}\text{THF}$, 193 K): $\delta = -5.82$ (2), -16.10 (2). Das $[\text{PPPh}_3]^+$ -Salz wurde in der gleichen Weise hergestellt.

Eine in THF gelöste Probe von $[\text{NEt}_4]\text{-2}$ (88 mg, 0.0856 mmol) wurde bei 273 K mit einer Lösung von $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{THF})_2]$ (2 mL, ca. 0.045 M) in THF versetzt. Die Lösung wurde stehengelassen, bis sie sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte, dann wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst; im IR-Spektrum zeigte sich die schnelle und nach 10 min vollständige Bildung von $[\text{Re}_5(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{20}]^-$. Die Aufarbeitung mit $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$ lieferte 85 mg spektroskopisch reines

[NEt₄]-3 (61 % Ausbeute). IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2115vw, 2092m, 2053mw, 2028vs, 2005s, 1994sh, 1953ms, 1885mw cm⁻¹; ¹H-NMR ([D]₈thf, 193 K): δ = -15.74; ¹³C-NMR ([D]₈thf, 193 K): δ = 192.1 (1), 187.8 (1).

Eine Probe von [NEt₄]-3 (30 mg, 0.018 mmol) in CD₂Cl₂ wurde bei 193 K mit CF₃SO₃H (1.8 μ L, 0.020 mmol) versetzt. Die Farbe der Lösung änderte sich von gelborange zu farblos; IR-spektroskopisch wurde gezeigt, daß sich [Re₅(μ -H)₅(CO)₂₀] quantitativ gebildet hatte. Die Lösung wurde durch Florosil filtriert und eingeeengt. Die Umkristallisation aus CH₂Cl₂/n-Hexan gab farblose Kristalle von [Re₅(μ -H)₅(CO)₂₀]. IR (thf): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2107m, 2094w, 2038vs, 2013s, 1968mw cm⁻¹; ¹H-NMR ([D]₈thf, 193 K): δ = -17.22; ¹³C-NMR ([D]₈thf, 193 K): δ = 182.5 (1), 180.8 (1).

Eingegangen am 27. Februar 1998 [Z11530]

Stichwörter: Carbonylkomplexe • Cluster • Hydride • Iso-lobalbeziehungen • Rhenium

- [1] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- [2] a) N. Masciocchi, A. Sironi, G. D'Alfonso, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9395; b) M. J. Bennet, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, W. L. Hutton, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6232; c) D. K. Huggins, W. Fellmann, J. M. Smith, H. D. Kaez, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4841.
- [3] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789.
- [4] L. M. Venanzi, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 251.
- [5] Siehe auch: M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, M. Moret, A. Sironi, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 291, zit. Lit.
- [6] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **1996**, *15*, 3876.
- [7] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **1997**, *16*, 4129.
- [8] A. Albinati, R. M. Bullock, B. J. Rappoli, T. F. Koetzle, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1414.
- [9] L. Carlucci, G. D'Alfonso, D. M. Proserpio, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] a) Kristallstrukturdaten: **3**: C₂₈H₂₄NO₂₀Re₅, M_r = 1625.48, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/c (Nr. 14), a = 9.880(4), b = 19.548(8), c = 21.580(9) Å, β = 101.10(1)°, V = 4090(3) Å³ (durch Kleinst-Fehlerquadrat-Verfeinerung der Reflexe mit $0 < \theta < 23^\circ$), Z = 4, T = 293 K, Graphit-monochromatisierte Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71073 Å, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.640 Mg m⁻³, $F(000)$ = 2936, gelber Kristall 0.45 × 0.27 × 0.22 mm, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ = 14.818 mm⁻¹, Absorptionskorrektur mit SADABS, relative Transmission 0.646–1.000, SMART-Diffraktometer, ω -Scan, Bildweite 0.3°, maximale Zeit pro Bild 20 s, θ = 1.9–27.0°, -12 < h < 12, -23 < k < 24, -26 < l < 26, 33 719 Reflexe, davon 8132 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0297$), kein Zerfall des Kristalls, Lösung durch Direkte Methoden (SIR96)^[11] und darauf folgende Fourier-Synthesen, anisotrope Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung gegen F_o^2 (SHELX97),^[12] Wasserstoffatome mit einem Reitermodell verfeinert, Daten/Parameter = 8132/487, GOF(F_o^2) = 0.995, R_1 = 0.0386 und $wR2$ = 0.0653 für alle Daten, R_1 = 0.0267 und $wR2$ = 0.0622 für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Gewichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0363P)^2 + 1.8818P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, max./min. Restelektronendichte 1.863/ -1.588 e Å⁻³. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101153“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Programm zur Strukturverfeinerung*, 1997.
- [13] Kristallstrukturdaten: **4**: C₂₀H₅O₂₀Re₅, M_r = 1496.24, triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), a = 9.316(1), b = 18.511(2), c = 19.431(2) Å, α = 77.12(1), β = 88.17(1), γ = 85.69(1)°, V = 3256.9(6) Å³ (durch Kleinst-Fehlerquadrat-Verfeinerung der Reflexe mit $0 < \theta < 23^\circ$), Z = 4,

T = 293 K, Graphit-monochromatisierte Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71073 Å, $\rho_{\text{ber.}}$ = 3.051 Mg m⁻³, $F(000)$ = 2640, farbloser Kristall 0.28 × 0.08 × 0.06 mm, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ = 18.592 mm⁻¹, Absorptionskorrektur mit SADABS, relative Transmission 0.480–1.000, SMART-Diffraktometer, ω -Scan, Bildweite 0.3°, maximale Zeit pro Bild 40 s, θ = 2.2–28.3°, -12 < h < 12, -24 < k < 24, -25 < l < 25, 37916 Reflexe, davon 14444 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0379$), Kristallzerfall 1.1 %, Lösung durch Direkte Methoden (SIR96)^[11] und anschließende Fourier-Synthesen, anisotrope Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung gegen F_o^2 (SHELX97),^[12] Wasserstoffatome mit einem Reitermodell verfeinert, Daten/Parameter = 14444/811, GOF(F_o^2) = 0.789, R_1 = 0.0445 und $wR2$ = 0.0446 für alle Daten, R_1 = 0.0240 und $wR2$ = 0.0427 für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Gewichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0128P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, max./min. Restelektronendichte 1.080/ -1.208 e Å⁻³.^[10b]

- [14] a) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 26; b) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1996**, 969; c) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1996**, 975; d) C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 191; e) M. Schollenberger, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 350.
- [15] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2509.
- [16] S. T. Rao, E. Westhof, M. Sundaralingam, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 421.
- [17] Zum Vergleich: Bei [Mn₅(μ -In)(CO)₂₀]^[14e] beträgt τ_m = 46.9° und P = 99.2°, was einer Briefumschlag-Konformation entspricht.

Regioselektive, durch einen Kronenether-Spacer kontrollierte Synthese von *trans*-1-Fulleren-Bisaddukten: Alkalimetallionen-abhängige Redoxeigenschaften von Fullerene-Kronenether-Konjugaten**

Jean-Pascal Bourgeois, Luis Echegoyen,*
Monia Fibbioli, Ernö Pretsch* und
François Diederich*

Seit der Einführung der Spacer-kontrollierten Fernfunktionalisierung von Fullerenen^[1–3] wurde eine Vielzahl zweifach cyclopropanierter [60]Fullerenderivate regio- und stereoselektiv^[2] durch Makrocyclisierung der Kohlenstoffkugel mit Bismalonat-Derivaten in einer doppelten Bingel-Reaktion hergestellt.^[4] Während diese Reaktion einen einfachen Zugang zu Bis(methano)fullerenen mit *cis*-2-, *cis*-3-, *e*-, *trans*-4- und *trans*-3-Additionsmustern ermöglichte (Abb. 1),^[5]

[*] Prof. Dr. L. Echegoyen
Department of Chemistry, University of Miami
Coral Gables, FL 33124 (USA)
Fax: (+1) 305-284-4571
E-mail: lechegoyen@umiami.ir.miami.edu
Prof. Dr. E. Pretsch, Prof. Dr. F. Diederich,
Dipl.-Chem. J.-P. Bourgeois, Dipl.-Chem. M. Fibbioli
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1109
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, die US National Science Foundation (CHE-9313018) und ein Fogarty-Stipendium (1 F06 TW-02231-01 für L.E.) der National Institutes of Health (USA) unterstützt.