

Preliminary communication

GERÜSTUMLAGERUNG AN CLUSTERN: EINE BRÜCKE ZWISCHEN CARBORAN- UND ORGANOMETALLCHEMIE

KONRAD KNOLL, GOTTFRIED HUTTNER * und LASZLO ZSOLNAI

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. Juni 1986)

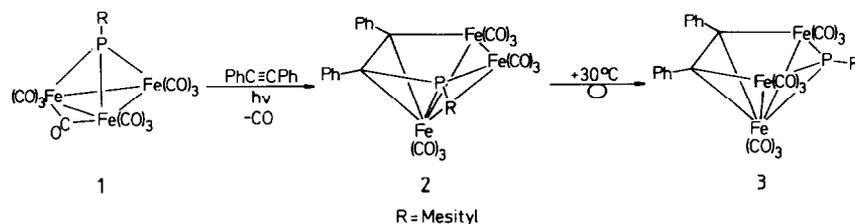
Summary

$(\mu_3\text{-MesitylP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ reacts photochemically with diphenylacetylene to yield $\eta^5\text{-}[\text{MesitylPC}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{Fe}(\text{CO})_3$, which, upon thermal activation, rearranges to $\eta^5\text{-}[\text{MesitylPFe}(\text{CO})_3\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{Fe}(\text{CO})_3$.

Für Gerüstumlagerungen an Käfigverbindungen bieten die Carborane das klassische Beispiel [1]. Nachdem durch den Ansatz von Wade Carborane und Metallcluster als verschiedene Realisierungsformen des gleichen Bindungskonzepts charakterisiert sind [2], kann man für beide Verbindungsklassen auch ähnliche Gerüstumlagerungen erwarten. Wir fanden nun in dem *nido*-Cluster **2** ein System, an welchem schon bei leichtem Erwärmen eine Gerüstisomerisierung zu **3** unter Beibehaltung der Gerüsttopologie eintritt.

Die photochemische Umsetzung der Cluster $(\text{RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) [3] mit Alkinen führt für $\text{R} = p\text{-Anisyl}$ direkt zu Clustern des Bautyps von **3** (Schema 1) [4]. Für $\text{R} = \text{Mesityl}$ (**1**) und Tolan als Alkin beobachtet man dagegen die selektive Bildung

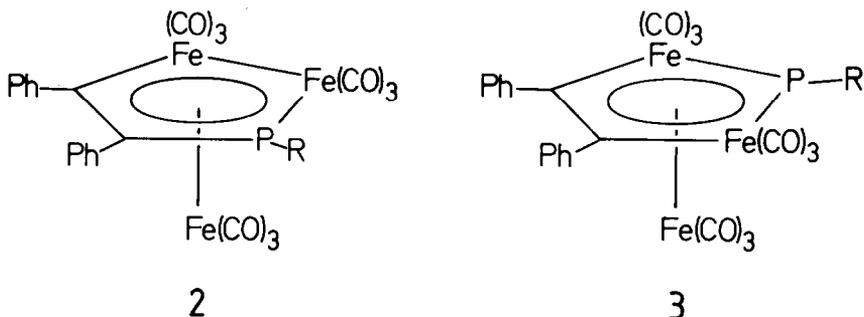
* Korrespondenzautor.



SCHEMA 1. Synthese und Umlagerung von **2**.

von **2** in guten Ausbeuten (Schema 1). **2** entspricht im Ergebnis der Einschlebung des Alkins in eine der P-Fe-Bindungen des Edukts.

2 kann wie **3** als $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex eines side-on-koordinierten 4π -Liganden angesehen werden [4].



Alle fünf Ringatome des Liganden sind in einer Ebene [5], in der auch die direkt an die Ringatome Phosphor und Kohlenstoff gebundenen Substituentenatome liegen (Fig. 1). Die Abstände im Ringsystem sind, wie bei cyclischer Konjugation zu erwarten, ausgeglichen. Kennzeichnend ist eine streng trigonale planare Koordination am Phosphor (max. Abweichung 0.9 pm) sowie ein gegenüber einer Einfachbindung verkürzter P-C-Abstand im Ring; auch der C-C-Abstand liegt zwischen dem einer Einfach- und einer Doppelbindung. **2** ist mit den kürzlich dargestellten Verbindungen $\eta^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{RP})(\text{R}'\text{C})(\text{R}''\text{C})]\text{Fe}(\text{CO})_3$ [6], die als $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Derivate eines Cyclobutadien-homologen viergliedrigen Ringes beschrieben sind [7], eng verwandt: **2** ist gegenüber diesen um ein $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment im Ringsystem erweitert. Die Bindungslängen im Vierring- 4π -System (PC 175.0(6), CC 140(1), CFe 195.8(7), FeP 218.3(3) pm) [6] sind denjenigen im Fünfring- 4π -System von **2** (Fig. 1) ähnlich.

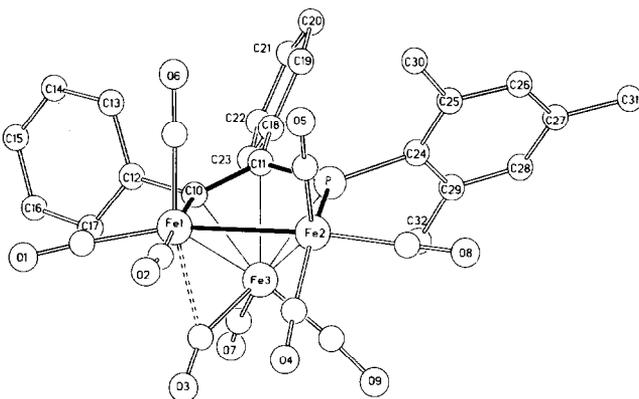


Fig. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände im Ring in zyklischer Reihenfolge (pm): PC: 177(2), CC: 144(2), CFe: 202(2), FeFe: 268.1(5), FeP: 211.9(6); Abweichung einzelner Atome von der Ringebene (pm): P: -2, C(24): -7, C(11): -8, C(18): -13, C(10): +14, C(12): 0, Fe(1): -9, Fe(2): +6, Fe(3): +164.

Die Darstellung von **2** aus **1** ist ein weiteres Beispiel für die erst in jüngster Zeit gemachte Beobachtung, dass clusterstabilisierte Phosphandiyliganden RP für den Aufbau instabiler phosphororganischer Liganden am Komplex herangezogen werden können [4,7]. In anderer Auffassung kann **2** als ein Komplex betrachtet werden, in dem instabile phosphororganische Ligand RPC(Ph)C(Ph) über einem Eisendreieck stabilisiert ist [8]. Beim Erwärmen erfährt **2** eine Gerüstumlagerung zum thermodynamisch stabileren **3**, in dem gegenüber **2** die Abfolge der Zentren im Fünfringliganden vertauscht ist (Schema 1). Anhand der Spektren (s.u.) lässt sich die Umlagerung gut verfolgen. Spektrenvergleich zeigt, dass der Bau von **3** demjenigen der strukturanalytisch gesicherten Verbindung $\eta^5\text{-}[p\text{-AnisylPFe(CO)}_3\text{C(Ph)Fe(CO)}_3]\text{Fe(CO)}_3$ [4] entspricht.

Die Umlagerung **2** \rightarrow **3** kann mit der Vorstellung erklärt werden, dass relativ kleine Wanderungen der Polyederecken genügen, um Bindungen zwischen den Zentren auf nichtbindende Abstände aufzuweiten bzw. durch Annäherung der Baugruppen an anderer Stelle neue bindende Kontakte entstehen zu lassen. So werden während der Umwandlung des *nido*-Clusters **2** in **3** je eine PC- [9] und eine FeFe-Bindung gespalten; das Produkt enthält stattdessen je eine PFe- und CFe-Bindung. Die beobachtete Umlagerung erinnert an entsprechende Vorgänge an offenen Carboranen [1].

Arbeitsvorschrift:

Synthese von **2**: 598 mg (1 mmol) **1** und 2.5 g (14 mmol) $(\text{PhC})_2$ werden in 50 ml CH_2Cl_2 2.5 h bestrahlt (Duran-50-Glasapparatur, -10°C , Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Dema). Die braunrote Lösung wird eingeengt und der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (-20°C , 120×3 cm). Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 4/1 wird nach zwei kleinen roten Zonen **2** als dunkelbraune Zone eluiert. Kristallisation aus n-Pentan bei -80°C ergibt 410 mg (55%) **2** in Form schwarzer Kristalle.

Umlagerung von **2** in **3**: 224 mg (0.3 mmol) **2** werden in 50 ml CH_2Cl_2 48 h auf 30°C erwärmt. Man engt die jetzt rote Lösung ein, nimmt den öligen Rückstand in n-Pentan auf und lässt bei -30°C kristallisieren. **3** wird in Form dunkelroter Kristalle isoliert: 160 mg (71%).

2: IR (n-Pentan): $\tilde{\nu}$ 2070s, 2028s, 2009vs, 2001s, 1993w, 1983w, 1977m, 1968w, 1957vw, 1866w cm^{-1} (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, -35°C): δ 2.01 (s, $\alpha\text{-CH}_3$), 2.24 (s, $\gamma\text{-CH}_3$), 2.94 (s, $\alpha'\text{-CH}_3$), 6.64–7.30 (m, 12 Aryl-H) ppm, Koaleszenztemperatur (Mesityl): $+46^\circ\text{C}$; $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): δ 221.1 ppm. **3**: IR(n-Pentan): $\tilde{\nu}$ 2054vs, 2021s, 2015s, 1997s, 1988w, 1975w; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, -21°C): δ 2.33 (s, $\gamma\text{-CH}_3$), 2.50 (s, $\alpha\text{-CH}_3$), 2.52 (s, $\alpha'\text{-CH}_3$), 6.76–7.30 (m, 12 Aryl-H) ppm, Koaleszenztemperatur (Mesityl): $\sim +60^\circ\text{C}$, die angedeutete Koaleszenz konnte wegen Zersetzung der Probe nicht genau bestimmt werden; $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): δ 455.2 ppm.

Dank. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 R.N. Grimes, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 26 (1983) 55.
- 2 K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 18 (1976) 1.

- 3 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucioneck, *ibid.*, 294 (1985) 91.
- 4 K. Knoll, O. Orama und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 1976.
- 5 Es konnten von **2** nur Einkristalle mit einer maximalen Abmessung von 0.2 mm erhalten werden (n-Pentan, -80°C). **2**: $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}$, monoklin, $C2/c$, a 2701(5), b 1003(1), c 2225(4) pm, β $82.3(1)^{\circ}$, $Z = 8$, V 5971×10^6 pm³, 2468 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$), $R_1 = 0.106$, ω -Scan ($\Delta\omega$ 1° , $1.8 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^{\circ} \text{ min}^{-1}$, $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 46^{\circ}$), $T = 238$ K. Strukturlösung: Direktmethoden (SHELXTL). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51974, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4426.
- 7 K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucioneck und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 739; G.D. Williams, G.L. Geoffroy und R.R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 729; J. Lunness, S.A. McLaughlin, N.J. Taylor und A.J. Carty, *Organometallics*, 4 (1985) 2066; K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 237; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama und M. Wasiucioneck, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 225.
- 8 Für ähnliche Ligandsysteme vergleiche: M. Green, R.J. Mercer, C.E. Morton und A.G. Orpen, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 422; R. Appel, W. Schuhn und F. Knoch, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 97 (1985) 420; F. Mercier, J. Fischer und F. Mathey, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 347.
- 9 Übersichtsartikel: P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 171.