

Journal of Organometallic Chemistry, 297 (1985) 307–312
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

***syn*-BIS-DIAZENE ALS MATRICES FÜR DEN AUFBAU FLÄCHIGER OLIGOMETALL-AGGREGATE**

G. FISCHER, G. SEDELMEIER, H. PRINZBACH*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg (B.R.D.)

K. KNOLL, P. WILHARM, G. HUTTNER*

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

und I. JIBRIL

Department of Chemistry, Yarmouk University, Irbid (Jordanien)

(Eingegangen den 28. Juni 1985)

Summary

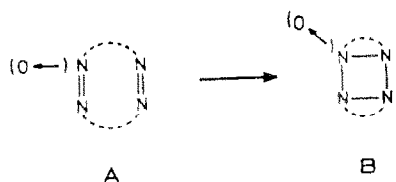
Compounds with the *syn*-bis-diazene structural unit containing two *cis*-diazene groups in almost parallel orientation to each other may act as matrices for the stabilisation of pentametallc aggregates. The synthesis and structure of (μ_5 - η^4 -C₁₁H₁₆N₄)Fe₅(CO)₁₃ (**2**) in which an Fe₅(CO)₁₃ entity is bound to a *syn*-bis-diazene ligand is reported.

Zusammenfassung

Verbindungen mit der *syn*-Bis-Diazen-Struktureinheit, welche zwei *cis*-Diazen-Gruppen in einer nahezu parallelen Orientierung zueinander enthalten, können als Matrices bei der Stabilisierung pentametallische Aggregate dienen. Die Synthese und Struktur der Verbindung (μ_5 - η^4 -C₁₁H₁₆N₄)Fe₅(CO)₁₃ (**2**), in welcher ein Fe₅(CO)₁₃-Gerüst an einen *syn*-Bis-Diazen-Ligand gebunden ist, wird hier beschrieben.

Einleitung

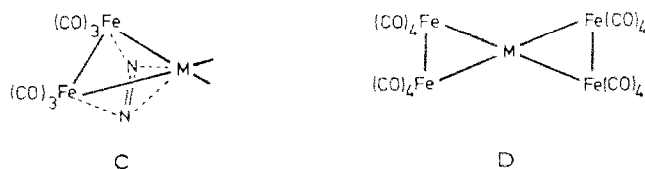
Organische Molekülgerüste mit zueinander möglichst nahe und parallel fixierten Azo(azoxy)-Einheiten interessieren im Zusammenhang mit der Qualität dieser Funktionen als π 2-Komponenten in (photochemischen) Cycloadditionen; z.B. zur Ausbildung des bislang unbekanntem Tetrazetid-Ringes (**A** → **B**) [1]. Es versteht



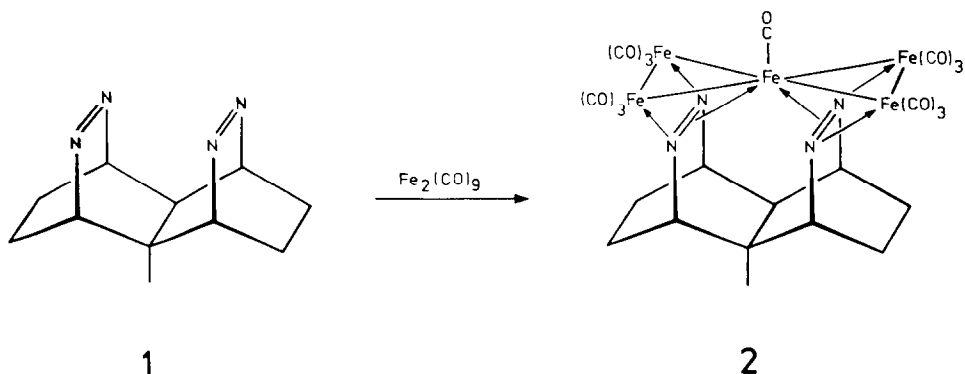
sich, dass derartige sterische Anforderungen – zumal im Hinblick auf die konkurrierende (Photo-) N_2 -Eliminierung – ihren präparativ-synthetischen Preis haben. In der Tat ist bis dato mit **1** nur ein einziges diesbezüglich genügendes Gerüst bekannt geworden. Die Nahordnung der Azo(azoxy)-Funktionen in **1** ($d(N=N)$ 282,1 (287,7) pm im Diazen) hatte dann auch bei Lichtanregung bzw. gegenüber dienophilen Partnern aussergewöhnliche Konsequenzen [2]. Komplexierung der Azo-Einheiten in **1** wurde im Sinne einer primär entropischen Begünstigung der Photocycloaddition [3] angestrebt. Daneben war abzusehen, dass sich mit einem Liganden dieses Typs auch Diazen-Komplexe mit aussergewöhnlichen Koordinationsverhältnissen [4] realisieren lassen würden. Über ein erstes Beispiel wird hier berichtet.

Präparative und strukturanalytische Ergebnisse

Unter der Grosszahl der Eisenkomplexe mit *cis*-Azo (*cis*-Diazen)-Verbindungen als Zwei-, Vier- und Sechselektronen-Liganden [5] sind mehrere dreikernige Komplexe des Typs **C** [6] bekannt geworden. In anionischen Fe/Pd(Pt)-Carbonyl-Clustern ist auch die ungewöhnliche Koordination **D** mit zwei über eine Ecke verknüpften $Fe_2Pd(Pt)$ -Dreiringen gefunden bzw. durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt worden [7] (vgl. auch den analogen $Os_5(CO)_{19}$ -Cluster [8]). Beurteilt nach den für letztere (sowie für **1**) bekannten Strukturdaten schien der Ligand **1** zum Aufbau eines bislang unbekanntes homonuclearen Eisenkomplexes des Typs **D** ($M = Fe$) prädestiniert. Tatsächlich entsteht bei der Umsetzung von **1** mit $Fe_5(CO)_9$ in Toluol



bei $80^\circ C$ in guter Ausbeute (44% isoliert) ein Komplex der Zusammensetzung [**1**· $Fe_5(CO)_{13}$], der nach chromatographischer Trennung aus CH_2Cl_2 /Toluol in Form schwarz-glänzender Quader isoliert wird (eine zweite, sehr geringfügige, in einer langsamer laufenden Chromatographiefraktion abgetrennte Komponente ist noch nicht aufgeklärt). Das IR-Spektrum weist im Carbonylbereich nur sechs Banden aus, was einen symmetrischen Bau vermuten lässt. Laut 1H -NMR-Spektrum bleibt im Komplex die Symmetrie des Liganden **1** – bei erheblichen Verschiebungsänderungen – erhalten. Die Hochfeldverschiebung um ca. 1,7 ppm für das Signal der zu den Azobrücken α -ständigen Brückenkopprotonen (3-, 5-, 8-, 10-H) deckt sich mit einer erheblichen Reduktion des $N=N$ -Doppelbin-



dungscharakters. Die generelle Tieffeldverschiebung der übrigen Skelettsignale ist die Folge der für solche Cluster charakteristischen Verstärkung des paramagnetischen Beitrags zur chemischen Verschiebung. Die geometrischen Details der aus diesen Daten abgeleiteten Struktur **2** wurden durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Röntgenstrukturanalyse von **2**

Geeignete Einkristalle mit einer maximalen Abmessung von 0.5 mm wurden aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluen}$ bei -30°C erhalten. Auf einem Syntex-P3-Diffraktometer wurden die Beugungsdaten bestimmt (Mo- K_α , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator; ω -scan $\Delta\omega = 1.1^\circ$, $2.2^\circ \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$). Die Lösung (direkte Methoden) und Verfeinerung der Strukturen wurde mit dem Programmsystem SHELXTL durchgeführt.

2: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Fe}_5\text{N}_4\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Molmasse 865.66, $P2_1/c$, a 922.3(5), b 1683(1), c 1958(2) pm, β 99.06(6)°, V 3002 $\times 10^6$ pm³, $Z = 4$, d_{ber} 1.92 g cm⁻³, μ -Mo- K_α 25.0 cm⁻¹, T 218 K, 3050 unabhängige signifikante ($I > 2\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.068$.

Figur 1 gibt eine Ansicht des Gesamtmoleküls; die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt [9].

Das Metallgerüst von **2** zeigt die erwartete Geometrie mit zwei eckenverknüpften Dreiecken mit inneren Bindungswinkeln zwischen 61.2 und 58.9°. Anders als bei den Pt(Pd)- und Os-Clustern – mit mehr oder weniger propellerähnlich getwisteten Dreiecken – liegen die vier äusseren Eisenatome Fe(1)–Fe(4) praktisch in einer Ebene; das zentrale Eisenatom Fe(5) ist um ca. 50 pm aus dieser Ebene in Richtung auf den Liganden verrückt. Fe(1)–Fe(4) sind mit jeweils einem quasi-axialen und zwei äquatorialen Carbonylen koordiniert. Die Azo-Gruppen des organischen Liganden fungieren gegenüber Fe(1)–Fe(4) als n -Donoren, gegenüber Fe(5) als π -Donoren – mit den hinsichtlich der Fe–Fe- bzw. Fe–N-Bindungslängen bekannten Konsequenzen [6]. Die Bindungen zwischen den äusseren Fe-Atomen sind etwas länger als die zum zentralen Fe(5), die “äusseren” Fe–N-Bindungen sind etwas kürzer (185.6–188.0 pm) als die “inneren” (190.1–192.2 pm). Das zentrale Fe(5) erreicht die ungewöhnliche Koordinationszahl 9, und damit, wie auch Fe(1)–Fe(4), Edelgas-Konfiguration. Im Diazen-Ligand sind die N=N-Abstände gegenüber **1** erheblich (auf 137.1 bzw. 139.1 pm) verlängert, die transannularen N–N-Abstände

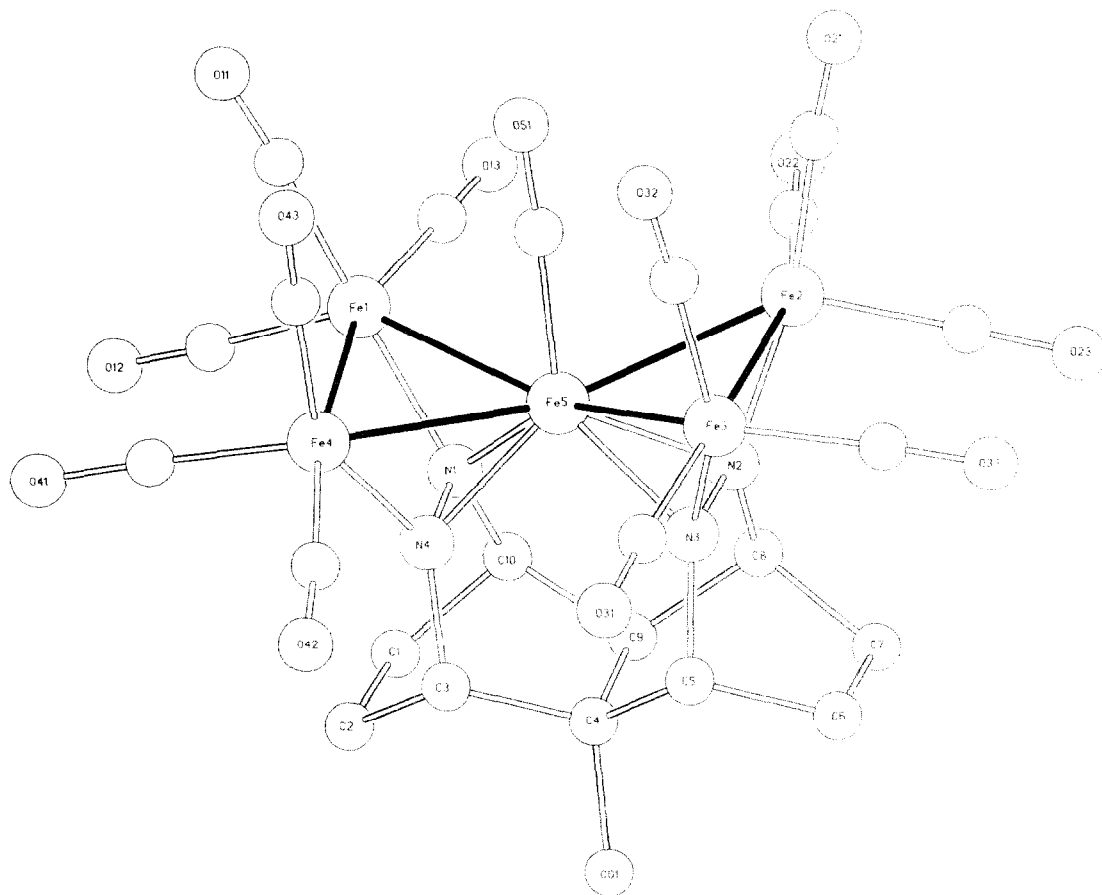


Fig. 1. Ansicht der Struktur von **2**.

aber nur sehr geringfügig (auf 273 bzw. 284 pm) verkürzt. Ansonsten wird das tetracyclische Gerüst nur unwesentlich durch die Komplexbildung beeinflusst.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (70–230 mesh) wurde unter Hochvakuum (10^{-2} mbar) von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt [10]. IR-Spektrum: Zeiss IR-Spektralphotometer IMR 40. CaF_2 -Küvetten; MS-Spektrum: Finnigan MAT 312, Direkteinlasssystem, Ionisierungsenergie 70 eV; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Bruker HX 90 FT. CHN-Elementaranalyse: Carlo Erba CHN-Analysator; Eisen wurde klassisch kolorimetrisch bestimmt.

Herstellung der Verbindung 2

50 mg (0,236 mmol) **1** und 10 g (2,75 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 100 ml Toluol 1 h bei 80°C gerührt, wobei $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ allmählich in Lösung geht. Nach Beendigung der Reaktion werden 200 ml CH_2Cl_2 zur jetzt bräunlichen Reaktionslösung zugefügt;

TABELLE 1

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) ^a DER VERBINDUNG **2** ^b

Abstände		Winkel	
Fe(1)–Fe(4)	258.1(3)	Fe(1)–Fe(5)–Fe(4)	61.2(1)
Fe(2)–Fe(3)	258.7(3)	Fe(1)–Fe(4)–Fe(5)	59.9(1)
Fe(1)–Fe(5)	254.8(3)	Fe(4)–Fe(1)–Fe(5)	58.9(1)
Fe(2)–Fe(5)	253.5(3)	Fe(2)–Fe(5)–Fe(3)	61.1(1)
Fe(3)–Fe(5)	255.5(3)	Fe(2)–Fe(3)–Fe(5)	59.1(1)
Fe(4)–Fe(5)	252.0(3)	Fe(3)–Fe(2)–Fe(5)	59.8(1)
Fe(1)–N(1)	188.0(9)	Fe(1)–Fe(5)–Fe(2)	121.4(1)
Fe(2)–N(2)	185.6(9)	Fe(3)–Fe(5)–Fe(4)	106.4(1)
Fe(3)–N(3)	186.7(9)	N(1)–Fe(1)–Fe(5)	48.0(3)
Fe(4)–N(4)	186.4(9)	N(2)–Fe(2)–Fe(5)	48.5(3)
Fe(5)–N(1)	190.1(9)	N(3)–Fe(3)–Fe(5)	48.5(3)
Fe(5)–N(2)	190.8(9)	N(4)–Fe(4)–Fe(5)	49.2(3)
Fe(5)–N(3)	192.2(9)	Fe(1)–Fe(5)–N(1)	47.3(3)
Fe(5)–N(4)	192(1)	Fe(2)–Fe(5)–N(2)	46.8(3)
N(1)–N(4)	137(1)	Fe(3)–Fe(5)–N(3)	46.7(3)
N(2)–N(3)	139(1)	Fe(4)–Fe(5)–N(4)	47.3(3)
N(1)–N(2)	284	N(1)–Fe(5)–N(4)	42.0(4)
N(3)–N(4)	273	N(2)–Fe(5)–N(3)	42.5(4)
Fe–C(CO) ^c	177.8	N(1)–Fe(5)–N(2)	96.6(4)
C–O ^c	112.3	N(3)–Fe(5)–N(4)	90.7(4)
N–C ^c	145.9	N(4)–C(3)–C(4)	112(1)
C–C ^c	153.2	N(1)–C(10)–C(9)	110.6(9)
E(1) ^d –Fe(5)	50	N(3)–C(5)–C(4)	114.0(9)
E(2) ^e –Fe(5)	111	N(2)–C(5)–C(9)	110(1)
		C(3)–C(4)–C(5)	111.2(9)
		C(8)–C(9)–C(10)	116(1)

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. ^b Die Numerierung entspricht nicht der Nomenklatur von **1** (\equiv 2-Methyl-4,5,9,10-tetrazatetracyclo-[6.2.2.2^{3,6}.0^{2,7}]tetradeca-4,9-dien). ^c Mittelwert. ^d Ebene Fe(1)Fe(2)Fe(3)Fe(4) (max. Abweichung 1.7 pm). ^e Ebene N(1)N(2)N(3)N(4) (max. Abweichung 0.8 pm).

es wird über Kieselgur filtriert, das Filtrat wird kurz auf -100°C gekühlt, bis sich mitgebildetes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ als schwarzes Pulver abgeschieden hat. Man dekantiert die nunmehr rotbraune Lösung, engt i. Vak. auf das halbe Volumen ein und überführt die Lösung auf eine Säule zur Chromatographie (Kieselgel, 30/2 cm, -25°C). Mit CH_2Cl_2 eluiert man nach einem grünen Vorlauf (wenig $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) zuerst eine langgestreckte rotbraune Zone (**2**) anschliessend mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (10/1) eine ebenfalls rotbraune Zone (ca. 10 mg). Am Start bleibt erhebliches Material zurück. Aus dem konzentrierten Eluat, aufgenommen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$ (1/1), kristallisieren bei -30°C schwarz-glänzende Quader, Ausb. 90 mg (44%), langsame Zers. $> 200^{\circ}\text{C}$.

IR: ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, cm^{-1}), THF als Lösungsmittel): 2068m, 2037s, 2019vs, 1991m, 1972w, 1955w; MS: $> 200^{\circ}\text{C}$ Zersetzung zu organischen Thermolyseprodukten; $^1\text{H-NMR}$: (Aceton- d_6): δ 1.54 (s, CH_3) 2.4–2.8 (m, 9H), 3.32 (t, 2H, J 2.6 Hz), 3.49 (quint., 2H, J 2.1 Hz); vgl. **1** (CDCl_3): δ 0.47–1.97 (m, 9H), 1.19 (s, CH_3), 4.67 (t, 2H, J 2.4 Hz), 4.95 (dt, 2H, J 4.5, 1.5 Hz).

Gef.: C, 33.28; H, 1.89; N, 6.26; Fe, 32.31; $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Fe}_5\text{N}_4\text{O}_{14}$ (865.66) ber.: C, 33.30; H, 2.10; N, 6.47; Fe, 32.26%.

Literatur

- 1 H. Prinzbach, G. Fischer, G. Rihs, C. Sedelmeier, E. Heilbronner und Z.-z. Yang, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 1251.
- 2 G. Fischer, D. Hunkler, H. Prinzbach, G. Rihs und H. Fritz, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 2459.
- 3 Rev.: R.G. Salomon, *Tetrahedron*, 39 (1983) 485.
- 4 Vgl. z.B. die mit den organischen Polyheterocyclen *cis*-Benzentrioxid/*cis*-Benzentrisimin als dreizähligen Liganden erreichte Icosaeder-Koordinationen: R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke und H. Prinzbach, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 318; zit. Lit.
- 5 A.N. Nesmeyanov, M.I. Rybinskaya und L.V. Rybin, *Chem. Russ. Rev.*, 48 (1979) 393.
- 6 A. Albinì und H. Kisch, *J. Organomet. Chem.*, 94 (1975) 75; P. Mastropasqua, P. Lahuerta, K. Hildenbrand und H. Kisch, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) 57; H. Kisch, C. Krüger und A. Trautwein, *Z. Naturforsch. B.*, 36 (1981) 205.
- 7 G. Longoni, M. Manassero und M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1979) 3242.
- 8 D.H. Farrar, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und M.J. Rosales, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 2051.
- 9 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51479, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 10 E.H. Braye und W. Hübel, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 178.