

Table 3. *Short intermolecular contacts*

$A \cdots H-D$	$D-H(\text{\AA})$	$A \cdots H(\text{\AA})$	$A \cdots H-D(^{\circ})$
Cl(1)⋯H(10 ^a)-C(4 ^b)	0.95 (3)	2.80 (3)	161 (2)
Cl(1)⋯H(15 ^b)-C(11 ^b)	0.94 (3)	2.77 (3)	168 (2)
Cl(1)⋯H(7 ^b)-C(7 ^b)	1.04 (3)	2.93 (3)	139 (2)

Symmetry code: (i) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (ii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (iii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

These differences are a reflection of the difference in electronic configuration of the metal centres. The Ni^{III} complex has a low-spin ($S = \frac{1}{2}$) d^7 environment. ESR spectra of the Fe^{III} complex at low (147 K) or ambient temperatures in toluene are indicative (Hollis Wickman, Klein & Shirley, 1965; Niarchos, Kostikas, Simopoulos, Coucouvanis, Piltingsrud & Coffman, 1978; Toney, ter Haar, Savrin, Gold, Hatfield & Sangaiah, 1984) of an intermediate-spin ($S = \frac{3}{2}$) d^5 electronic distribution (a strong signal at $g_{\perp} = 4.14$ and a weak signal at $g_{\parallel} = 2.00$). However, the commonly encountered admixture of the high-spin state ($S = \frac{5}{2}$) may cause a destabilization of the $d_{x^2-y^2}$ orbital and hence some weakening and distortion of bonds in the equatorial plane.

Finally it should be mentioned that a similar attempt to prepare the ruthenium analogue failed.

The investigation was supported in part (ALS) by ZWO/SON; the data were collected by Dr A. J. M. Duisenberg.

References

- BOER, J. L. DE & DUSENBERG, A. J. M. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, C-410.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
- GROVE, D. M., VAN KOTEN, G., UBBELS, H. J. C., ZOET, R. & SPEK, A. L. (1984). *Organometallics*, **3**, 1003-1009.
- GROVE, D. M., VAN KOTEN, G., ZOET, R., MURRALL, N. W. & WELCH, A. T. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1379-1380.
- HOLLIS WICKMAN, H. L., KLEIN, M. P. & SHIRLEY, D. A. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 2113-2117.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JASTRZEBSKI, J. T. B. H., KNAAP, C. T. & VAN KOTEN, G. (1983). *J. Organomet. Chem.* **255**, 287-293.
- NIARCHOS, D., KOSTIKAS, A., SIMOPOULOS, A., COUCOUVANIS, D., PILTINGSRUD, D. & COFFMAN, R. E. (1978). *J. Chem. Phys.* **69**, 4411-4418.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SPEK, A. L. (1982). *The EUCLID package*. In *Computational Crystallography*, edited by D. SAYRE, p. 528. Oxford: Clarendon.
- TONEY, G. E., TER HAAR, L. W., SAVRIN, J. E., GOLD, A., HATFIELD, W. E. & SANGAIAH, R. (1984). *Inorg. Chem.* **23**, 2561-2563.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 895-896

Dicarbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II), $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}]$

VON KLAUS-JOACHIM JENS UND ERWIN WEISS*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, Federal Republic of Germany

(Eingegangen am 10. Oktober 1983; angenommen am 26. Februar 1985)

Abstract. $M_r = 212.3$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 5.964$ (2), $b = 10.963$ (5), $c = 12.354$ (7) Å, $V = 807.8$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.748$ g cm⁻³, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 20.5$ cm⁻¹, $F(000) = 456$, $T = 298$ K, $wR = 0.038$ for 1051 reflexions. The title compound has the 'piano-stool' structure, *i.e.* the coordination geometry of the Fe can be regarded as a distorted octahedron with the $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ group occupying three coordination sites. Atom distances and angles correspond to this structure type.

Einleitung. Bei der Umsetzung von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit SOCl_2 erhielten wir unerwartet die

Titelverbindung. Sie wurde bereits 1955 aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ und HCl/CHCl_3 dargestellt (Piper, Cotton & Wilkinson, 1955), jedoch noch nicht röntgenographisch untersucht. In struktureller Beziehung hierzu steht die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2 \cdot \text{SbCl}_3$ (Einstein & MacGregor 1974).

Experimentelles. 4,5 g (18 mmol) $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ werden in 150 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Anschliessend werden 1,45 ml (20 mmol) Thionylchlorid, gelöst in 20 ml THF, hinzugetropft. Danach wird 1 h bei 293 K gerührt. Nach Abfiltrieren und Abzug des Lösungsmittels wird in Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule: Länge 20 cm, Durchmesser 6 cm). Mit Toluol

* Korrespondenzautor.

Tabelle 1. *Atomparameter und Temperaturfaktoren* ($U_{\text{äq}} \times 10^3$) mit Standardabweichungen von $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$

$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \text{Spur}(\tilde{U})$: Spur der diagonalisierten U-Matrix).

	x	y	z	$U_{\text{äq}}(\text{Å}^2)$
Fe	0,5748 (1)	0,0203 (1)	0,3710 (1)	33 (1)
Cl	0,3542 (1)	-0,0024 (1)	0,2208 (1)	58 (1)
O(1)	0,8653 (8)	0,1953 (4)	0,2651 (4)	77 (3)
O(2)	0,2769 (9)	0,2043 (5)	0,4577 (4)	92 (4)
C(1)	0,7481 (9)	0,1283 (5)	0,3042 (5)	50 (4)
C(2)	0,3922 (9)	0,1324 (5)	0,4239 (5)	50 (3)
C(3)	0,8063 (14)	-0,0311 (7)	0,4844 (6)	79 (5)
C(4)	0,8455 (13)	-0,0997 (6)	0,3902 (6)	73 (5)
C(5)	0,6621 (19)	-0,1640 (6)	0,3710 (8)	100 (6)
C(6)	0,4984 (15)	-0,1454 (10)	0,4428 (11)	131 (9)
C(7)	0,5861 (20)	-0,0639 (11)	0,5191 (6)	128 (23)

Tabelle 2. *Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) mit Standardabweichungen von $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$*

Fe-C(1)	1,774 (5)	C(1)-Fe-Cl	91,8 (2)
Fe-C(2)	1,767 (6)	Cl-Fe-C(2)	91,1 (2)
Fe-C(3)	2,046 (8)	C(2)-Fe-C(1)	94,0 (3)
Fe-C(4)	2,097 (7)	Fe-C(1)-O(1)	176,9 (5)
Fe-C(5)	2,084 (7)	Fe-C(2)-O(2)	179,6 (4)
Fe-C(6)	2,070 (11)		
Fe-C(7)	2,049 (9)		
Fe-Cl	2,288 (2)		
C(1)-O(1)	1,123 (7)		
C(2)-O(2)	1,126 (8)		

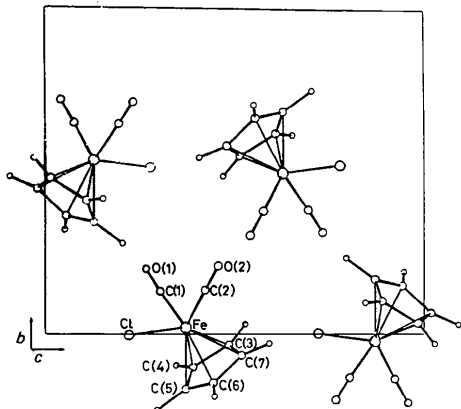


Fig. 1. Elementarzelle von $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$. Projektion auf die bc -Ebene.

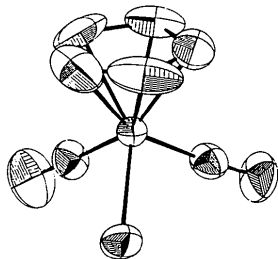


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung von $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}$. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

wird das Produkt als rote Fraktion eluiert. Der Komplex kristallisiert aus einem Toluol/Hexan-Gemisch in Form dunkelroter Rhomben. Datensammlung: Kristallgröße $0,2 \times 0,2 \times 0,4$ mm; Diffraktometer Syntex P2₁, Mo K α ; $\theta/2\theta$ -Abtastung, $\theta \geq 27^\circ$; h 0–7, k 0–14, l 0–16; 1126 Reflexe; 1051 symmetrieeunabhängig und beobachtet [$|F| > 2\sigma(|F|)$]; keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde durch Direktmethoden [MULTAN78 (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978)] gelöst und verfeinert [SHELX77 (Sheldrick, 1977)]. Mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome und einem isotropen Temperaturfaktor für die berechneten H-Atome wurde $wR = 0,038$ ($w = 1/\sigma^2(|F|)$) erreicht. $\sum w|\Delta F|^2$ minimalisiert. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,3$. Keine Korrektur für sekundäre Extinktion. Atomstreuaktoren aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Zeichnungen mit dem Programm ORTEP (Johnson, 1965).

Diskussion. Die endgültigen Atomparameter sind in Tabelle 1, ausgewählte Atomabstände und Winkel in Tabelle 2 enthalten.* Fig. 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle, Fig. 2 die ORTEP-Zeichnung eines Moleküls. Die Geometrie um das Eisenatom kann als verzerrt-oktaedrisch betrachtet werden, wenn man annimmt, dass $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ drei Koordinationsstellen besetzt. Die Struktur von Molekülen des Typs $M(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)L_3$ [z.B. $\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$, $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PR}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$] wird häufig mit der eines Klavierstuhls verglichen, dessen drei Beine etwa rechtwinklig zueinander stehen.

Wir danken Herrn Dr D. Melzer für die Vermessung des Kristalls und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

* Listen der Strukturaktoren, thermischen Parameter, Bindungslängen und Winkel wurden bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42085: 9 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Literatur

- EINSTEIN, F. W. B. & MACGREGOR, A. C. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 778–782.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwertiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Bericht ORNL-3794, revidierte Fassung. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, V. St. A.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). MULTAN78. *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain-La-Neuve, Belgien.
- PIPER, T. S., COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1955). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1, 165–174.
- SHELDRICK, G. M. (1977). SHELX77. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.