

- (CCSD(T)) bestimmt [16]. Die Rechnungen wurden mit den Programmen TURBOMOLE [17], ACES II [18] und Gaussian 92 [19] durchgeführt.
- [13] a) C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **1975**, *9*, 229.
- [14] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [15] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [16] a) J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256; b) J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 545; c) R. J. Bartlett, G. D. Purvis, *ibid.* **1978**, *14*, 561; d) G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910; e) *ibid.* **1987**, *86*, 7041.
- [17] a) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104; b) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölml, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; c) H. Horn, H. Weiß, M. Häser, M. Ehrig, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1058; d) M. Häser, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Theor. Chim. Acta* **1991**, *79*, 115.
- [18] ACES II: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, University of Florida, Gainesville, FL, **1991**.
- [19] Gaussian 92, Revision C: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
- [20] R. L. Sweany, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6986.
- [21] G. J. Kubas, J. E. Nelson, J. C. Bryan, J. Eckert, L. Wisniewski, K. Zilm, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2954.
- [22] K. E. Lewis, D. M. Golden, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3905.
- [23] a) R. H. Morris, K. A. Earl, R. L. Luck, N. J. Lazarowich, A. Sella, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2674; b) Y. F. Zheng, W. H. Wang, J. G. Lin, Y. B. She, K. J. Fu, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9821; c) S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Polakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4804.
- [24] a) P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 705; b) Y. Jean, A. Lledos, B. Maouche, R. Aiad, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1987**, *84*, 805; c) F. Maseras, M. Duran, A. Lledos, J. Bertran, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2879; d) A. Albinati, V. I. Bakhtutov, K. G. Caulton, E. Clot, J. Eckert, O. Eisenstein, D. G. Gusev, V. V. Grushin, B. E. Hauger, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, R. K. McMullan, T. J. O'Loughlin, M. Pelissier, R. S. Ricci, M. P. Sigalas, A. B. Vymenits, *ibid.* **1993**, *115*, 7300.
- [25] R. H. Morris, M. Schlaf, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1725.
- [26] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [27] a) G. M. Bancroft, M. J. Mays, B. E. Prater, F. P. Stefanini, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2146; b) G. M. Bancroft, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *11*, 247.
- [28] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**; siehe auch R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620.
- [29] J. R. Wells, P. G. House, E. Weitz, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8343.

Fe(2,4,6-tBu₃C₆H₂)₂, eine monomere Diaryleisen(II)-Verbindung mit Koordinationszahl zwei**

Hardy Müller, Wolfgang Seidel* und Helmar Görls

Homoleptische Organoübergangsmetallverbindungen mit kleinen Koordinationszahlen sind selten. Das gilt besonders für Neutralkomplexe des Typs [MR_n] ($n < 4$), deren koordinativ ungesättigter Zustand zu interessanten chemischen Eigenschaften führen kann. Als bisher einziger strukturell charakterisierter Neutraleisen(II)-Komplex mit Organoliganden ist Tetramesityldieisen^[11] bekannt; dessen Metallatome, die der entsprechenden Cobalt(II)-Verbindung^[2a] und die von $\{\text{Mn}(\text{mes})_2\}_2$ ($\text{mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_2\text{H}_2$)^[2b] weisen Koordinationszahl drei auf. Ei-

* Prof. Dr. W. Seidel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena
Telefax: Int. + 3641/635538

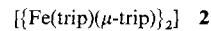
Dr. H. Müller
LS Polymerchemie der Technischen Universität Chemnitz/Zwickau
Dr. H. Görls
Max-Planck-Gesellschaft
Arbeitsgruppe CO₂-Chemie an der Universität Jena

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

sen(II)-Verbindungen mit Koordinationszahl zwei wurden selten nachgewiesen, sie können jedoch mit großvolumigen Liganden hergestellt werden, wie Power et al. mit den sperrigen Amidoliganden $[\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2]^-$, $[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2]^-$ und $(\text{NmesBmes}_2)^-$ zeigten^[13]. Im Kristall weisen diese Verbindungen einen N-Fe-N-Bindungswinkel von ca. 170° auf. Die Koordinationszahl zwei und ein N-Fe-N-Bindungswinkel von 180° lassen sich für das verdampfbare Eisen(II)-amid $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ in der Gasphase mit Elektronenbeugungsmessungen nachweisen^[14]. Kürzlich berichteten Power et al. auch über Thiolatokomplexe mit zweifach koordiniertem Eisen(II)^[15].

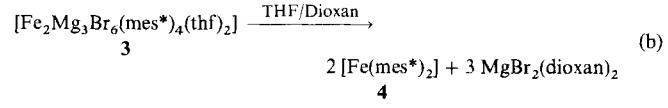
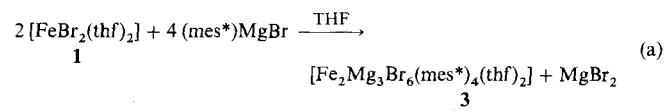
Es lag deshalb nahe zu untersuchen, ob man monomere Eisenskomplexe $[\text{FeR}_2]$ mit Koordinationszahl zwei erhält, wenn man Arylliganden mit größeren Substituenten wie die in Tetramesityldieisen $\{\{\text{Fe}(\text{mes})(\mu\text{-mes})\}_2\}$ mit Koordinationszahl drei einsetzt. Wir verwendeten 2,4,6-iPr₃C₆H₂ (trip), 2,4,6-Ph₃C₆H₂ (triph) und 2,4,6-tBu₃C₆H₂ (mes*) als Arylliganden.

Zur Synthese der entsprechenden Verbindungen wurde, wie bei der Herstellung von Tetramesityldieisen, $[\text{FeBr}_2(\text{thf})_2]$ **1** mit dem entsprechenden Grignard-Reagens stöchiometrisch (1:2) in Tetrahydrofuran umgesetzt, anschließend das Magnesiumsalz mit Dioxan ausgefällt und abgetrennt. Bei der Umsetzung mit (trip)MgBr erhält man eine braune, kristalline Substanz, die dimer vorliegt, die Zusammensetzung **2** hat und strukturell



Tetramesityldieisen gleicht^[6]. Die Reaktion des Eisenhalogenids mit (trip)MgBr führt dagegen nicht zur Bildung der entsprechenden Diaryleisenverbindung. Der auftretende farblose Niederschlag ist wahrscheinlich ein Addukt der Ausgangsstoffe, das sich bei der Behandlung mit Dioxan nicht verändert.

Auch die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten (mes*)MgBr in Tetrahydrofuran ergibt zunächst einen farblosen, feinkristallinen Niederschlag der Zusammensetzung **3** [Gl. (a)]. Nach der Zugabe von Dioxan und dem vollständigen Einengen der Reaktionslösung lässt sich anschließend durch Extraktion des Rückstands mit n-Pentan eine luft- und feuchtigkeitsempfindliche, gelbe, kristalline Verbindung **4** gewinnen [Gl. (b)]. Ihr magnetisches Moment von 4.77 μ_B bei Raumtemperatur entspricht ei-



nem Eisen(II)-high-spin-Komplex. Sie unterscheidet sich darin deutlich von $\{\{\text{Fe}(\text{mes})(\mu\text{-mes})\}_2\}$ und **2** mit geringeren magnetischen Momenten.

Die hergestellten homoleptischen Diaryleisen(II)-Verbindungen sind gut in unpolaren Solventien löslich. Mit der Vergrößerung der Sustituenten am Arylliganden kommt es zu einer deutlichen Veränderung der Reaktivität. Die Adduktbildung mit Stickstoffbasen, wie sie für $\{\{\text{Fe}(\text{mes})(\mu\text{-mes})\}_2\}$ ^[7] und für **2**^[6] unter Spaltung des jeweiligen Dimers möglich ist, wird für **4** nicht beobachtet. Weiterhin laufen Insertionsreaktionen mit Isocyanaten oder mit CO, die sich mit Tetramesityldieisen rasch vollziehen^[8], bei **4** wesentlich langsamer ab. Komplex **4** ist durch die sterische Abschirmung des Zentralatoms, die die kinetische Hemmung von Zersetzungreaktionen bedingt, überraschend thermisch stabil (Zersetzungstemperatur 179 °C).

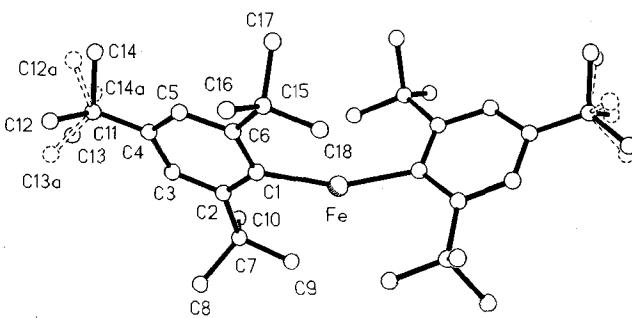


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Fe-C1 2.051(5), C1-C2 1.426(7), C1-C6 1.413(7), C2-C3 1.400(7), C3-C4 1.376(7), C4-C5 1.388(7), C5-C6 1.389(7), Fe \cdots C18 2.822(8), Fe \cdots C9 2.744(6), Fe \cdots H9b 2.16 $''$, Fe \cdots H18c 2.33(1) $''$; C1-Fe-C1A 158.9(3), Fe-C1-C2 119.4(4), Fe-C1-C6 122.7(3), C1-C2-C7 124.3(4), C1-C6-C15 122.9(4), C1-C2-C3 120.2(5), C2-C3-C4 123.2(5), C3-C4-C5 116.2(5), C4-C5-C6 123.2(5), C1-C6-C5 120.8(4). Die mit # gekennzeichneten Werte wurden mit Hilfe des Kovalenzradius des H-Atoms berechnet.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **4**, für die geeignete Kristalle^[9] aus *n*-Heptan gewonnen wurden, belegt das Vorliegen von zweifach koordinierten Eisen(II)-Zentren in den C_2 -symmetrischen Molekülen (Abb. 1). Der Abstand Fe-C1 beträgt 2.051(5) \AA und ist vergleichbar mit den terminalen Fe-C-Abständen in Tetramesityl-eisen und denen in **2**. Der C1-Fe-C1A-Bindungswinkel von 158.9(3) $^\circ$ ist rund 11 $^\circ$ kleiner als die entsprechenden Winkel in den oben angeführten Amiden und 17 $^\circ$ kleiner als der in $[\text{Cu}(\text{mes}^*)\text{SMg}_2]$ ^[10], der einzigen Verbindung eines 3d-Elements mit der (mes *)-Gruppe. Die neutrale Dialkylmangan(II)-Verbindung $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ ^[11] mit Koordinationszahl zwei ist linear gebaut und weist eine Mn-C-Bindungslänge von 2.102 \AA auf. Die starke Abwinkelung am Eisenzentrum in **4** dürfte vor allem auf Packungseffekte zurückzuführen sein; intermolekulare Wechselwirkungen sind auszuschließen. Größere Abweichungen von einer linearen Ligandenanordnung werden auch bei zweifach koordinierten Phosphankomplexen des Typs $[\text{M}(\text{PR}_3)_2]$ (z.B. M = Pd, R = $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$) gefunden^[12].

Aus den Abständen Fe \cdots C9 und Fe \cdots C18 von 2.744(6) \AA und 2.822(8) \AA lassen sich Fe \cdots H-Abstände von 2.1–2.3 \AA berechnen, doch ergeben sich weder aus dem IR-Spektrum (im Bereich von 2700 bis 2350 cm^{-1}) noch aus $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen Anhaltspunkte für agostische Wechselwirkungen in **4**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ enthält drei paramagnetisch stark verschobene Signale, die den Protonen der *para*- und *ortho*-*t*Bu-Gruppen sowie den aromatischen Protonen zuzuordnen sind. Bei Temperaturen bis –80 $^\circ\text{C}$ tritt keine Aufspaltung der Signale ein; dies wird sowohl bei Thiolato-eisen(II)-Komplexen^[5] als auch bei Trimesitylrhodium beobachtet^[13].

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Luft- und Wasserausschluß durchgeführt.

4: Zu einer Suspension von 6.15 g (17.08 mmol) 1 in 30 mL THF wurden innerhalb von 2.5 h 103.5 mL einer Lösung von 34.2 mmol (mes *)MgBr in THF unter Röhren getropft. Nach weiterem 1.5 h Röhren wurden zur Fällung von MgBr₂(Dioxan)₂ 12 mL 1,4-Dioxan in 15 mL THF langsam zugegeben. Nach ca. 15 h wurde die Reaktionslösung vollständig eingegengt und der Rückstand mit *n*-Pentan versetzt. Nach 1 h wurden die Magnesiumsalze abfiltriert und diese durch Extraktion mit dem Filtrat vom restlichen Produkt getrennt. Das Filtrat wurde anschließend auf 30–40 mL eingegengt. Zur Kristallisation wurde es auf –30 $^\circ\text{C}$ gekühlt und öfters umgeschüttelt, bis die Kristallisation der gelben Verbindung einsetzte. Nach 48 h wurde das Produkt abfiltriert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer bei 50 $^\circ\text{C}$ gesättigten Lösung der Verbindung in *n*-Heptan bei Raumtemperatur erhalten. Ausbeute: 5.9 g (63%).

$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Fe}$ (546.67 gmol^{-1}); Elementaranalyse: gef. C 80.51, H 10.12, Fe 10.16%; ber. C 79.09, H 10.69, Fe 10.22%; χ_{mol} (korrig.) = $9.703 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (291 K); $\mu_{\text{eff}} = 4.77 \mu_\text{B}$; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1590$ (m), 1522 (m), 1385 (st), 1362 (st), 1343 (st).

1247 (st), 1209 (m), 1168 (m), 1122 (m), 1023 (m), 934 (s), 899 (m), 879 (m), 743 (s), 715 (s), 646 (s), 569 (m), 471 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 18.6$ (s, 18 H), 53 (s, 36 H), 115 (s, 4 H); Schmp. 179 $^\circ\text{C}$ (exotherm).

Eingegangen am 10. Mai,
veränderte Fassung am 6. September 1994 [Z 6915]

Stichworte: Eisenverbindungen · Komplexe mit Kohlenstoff-liganden · Strukturaufklärung

- [1] H. Müller, W. Seidel, H. Görts, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 133–136.
- [2] a) K. H. Theopold, J. Silvestre, E. K. Byrne, D. S. Richeson, *Organometallics* **1989**, *8*, 2001–2009; b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1128–1129.
- [3] a) R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7563–7564; b) H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* **1989**, *111*, 4338–4345; c) H. Chen, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shomer, *ibid.* **1990**, *112*, 1048–1055.
- [4] R. A. Andersen, K. Faergi, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782–1786.
- [5] J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1248–1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1178–1180.
- [6] a) H. Müller, Dissertation, Universität Jena, 1993; b) Kürzlich berichteten A. Klose, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9123–9135, über Synthese und Struktur von **2**.
- [7] W. Seidel, K.-J. Lattermann, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 31.
- [8] H. Müller, W. Seidel, H. Görts, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 215–220.
- [9] Kristalldaten: $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $\lambda = 0.71069 \text{\AA}$, ω - φ -Scan, Lösung: Schweratommethode (SHELX-86), Verfeinerung mit MOLEN, Wasserstoffatome auf idealen Positionen berechnet, $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Fe}$, $M = 546.7 \text{ gmol}^{-1}$, $C2/c$, $a = 17.935(4)$, $b = 8.644(1)$, $c = 23.591(5) \text{\AA}$, $\beta = 109.89(1)^\circ$, $V = 3439(1) \text{\AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.06 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.6 \text{ cm}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, 6427 gemessene Reflexe, 5961 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 1806 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 165 verfeinerte Parameter, $R = 0.073$, $R_w = 0.081$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$), Restelektronendichte 0.58 e\AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58691 angefordert werden.
- [10] X. He, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9668–9670.
- [11] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1380–1381.
- [12] A. Immirzi, A. Musco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 400–401.
- [13] R. S. Hay-Motherwell, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthorne, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1242–1243.

Berichtigung

Zu der Zuschrift „Eindeutige Wirkungsbereiche in Kristallstrukturen am Beispiel aluminiumhaltiger intermetallischer Phasen“ von R. Nesper et al. (*Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2150) möchten die Autoren folgende Ergänzungen machen:

- Qualitative und quantitative Interpretationen der ELF wurden bereits von A. Savin vorgeschlagen (A. Savin, H.-J. Flad, J. Flad, H. Preuß, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 185; A. Savin, P. Kohout, H. G. von Schnerring, *Int. Conf. Inorg. Chem.*, Stuttgart, **1993**).
- In einer vor kurzem erschienenen Arbeit von B. Silvi und A. Savin (*Nature* **1994**, *371*, 683; vgl. auch D. L. Cooper, *ibid.* **1994**, *371*, 651) werden ebenfalls Hinweise auf eine neue Klassifizierung der chemischen Bindung mit Hilfe der ELF gegeben.
- Eine Reihe noch unveröffentlichter Arbeiten von Kohout, Savin und von Schnerring zur Quantifizierung der ELF, in denen auch topologische Analysen, die unter anderem Ionenradien und Ionenvolumina betreffen, enthalten sind, wurde zeitlich parallel zu unseren Untersuchungen durchgeführt.
- Wir möchten Herrn A. Savin für hilfreiche Hinweise zur Behandlung und für seine Unterstützung bei der Berechnung der ELF ausdrücklich danken.