

Gottfried Huttner und Wolfgang Gartzke

Kristall- und Molekülstruktur eines Tetracarbonyl-(carben)-eisen-Komplexes

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 7. April 1972)

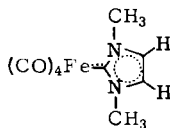
Der Carbenkomplex Tetracarbonyl-(1.3-dimethyl-imidazolinylden)-eisen(0), $C_9H_8N_2O_4Fe$ (**1**), kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Die Röntgenstrukturbestimmung führte bei 1463 unabhängigen, von Null verschiedenen Diffraktometer-Daten zu einem R -Faktor 0.044. Der Carben-Ligand ersetzt eine axiale Carbonylgruppe der Stammverbindung $Fe(CO)_5$. Die Bindungswinkel im Koordinationsgerüst weichen zum Teil beträchtlich von den für eine ideale trigonale Bipyramide erwarteten Werten ab. Der Eisen–C_{Carben}-Abstand beträgt 2.007(5) Å.

Crystal and Molecular Structure of a Tetracarbonyl(carbene)iron Complex

The Carbene complex tetracarbonyl(1.3-dimethylimidazolinyldene)iron(0), $C_9H_8N_2O_4Fe$ (**1**), crystallizes in space group $C2/c$ with 8 molecules per unit cell. An X-ray structure analysis based on 1463 independent non zero diffractometer data led to an R factor = 0.044. The carbene ligand substitutes an axial carbonyl group of the parent compound $Fe(CO)_5$. Some of the bond angles within the coordination skeleton deviate largely from the values expected for an ideal trigonal bipyramid. The iron–C_{carbene} distance is 2.007(5) Å.

Die Strukturuntersuchung des Tetracarbonyl-(carben)-eisen-Komplexes Tetracarbonyl-(1.3-dimethyl-imidazolinylden)-eisen(0), $C_9H_8N_2O_4Fe$ (**1**)¹⁾, sollte über die Bindung eines Carbenrestes in trigonal-bipyramidaler Koordination Aufschluß geben; vor allem sollte eindeutig festgestellt werden, ob der Carbenligand eine axiale oder eine äquatoriale Position des $Fe(CO)_5$ -Gerüsts substituiert.

Die Strukturbestimmung eines Komplexes vom Typ Carben- $Fe(CO)_4$ wurde zudem notwendig, um Aussagen über zweikernige Eisen-Komplexe machen zu können, die als Addukte von Tetracarbonyl-(carben)-eisen an $Fe(CO)_3$ anzusehen sind²⁾.



1

¹⁾ K. Öfele und C. G. Kreiter, Chem. Ber. 105, 529 (1972).

²⁾ E. O. Fischer, E. Winkler, G. Huttner und D. Regler, Angew. Chem. 84, 214 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 238 (1972); siehe auch nachfolgende Arbeit.

Kristalldaten

Tetracarbonyl-(1,3-dimethyl-imidazolinylden)-eisen(0), $C_9H_8N_2O_4Fe$ (1), Mol.-Gew. 264.02, monoklin, $a = 18.64 \pm 0.02$, $b = 9.47 \pm 0.01$, $c = 13.84 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $\beta = 113.75 \pm 0.08^\circ$, $V = 2236 \pm 7 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{ber}} = 1.572 \pm 0.005$, $d_{\text{gem}} = 1.567 \pm 0.005 \text{ g cm}^{-3}$ (Flotation in einer wäßrigen Lösung von K_2HgJ_4), Raumgruppe: $C2/c$, $F_{000} = 1072$, Absorptionskoeffizient für Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung: $\mu = 13.9 \text{ cm}^{-1}$.

Die Gitterkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen der Ebenen $hk0$ und $h0l$ erhalten (Mo-K $_{\alpha}$; $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$).

Sammeln der Meßdaten

Ein Kristall mit den Abmessungen $0.35 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}$ wurde unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Auf einem Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoe) wurden im Bereich $0 < \sin \vartheta/\lambda < 0.7$ Daten in den Schichten hkl für $0 \leq h \leq 19$ gesammelt. Für die Intensitäten aller Reflexe, deren Betrag größer war als ihre dreifache Standardabweichung, wurde eine experimentelle Absorptionskorrektur³⁾ durchgeführt. Die korrigierten Intensitäten wurden anschließend mit dem Lorentz- und dem Polarisationsfaktor multipliziert und in Strukturfaktoren umgerechnet. Es ergaben sich insgesamt 1463 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren, die die Grundlage dieser Strukturanalyse bilden.

Strukturanalyse und Verfeinerung

Aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese wurde die Lage der Eisenatome ermittelt. Zur Berechnung einer dreidimensionalen Fourier-Synthese wurden die Strukturfaktoren mit den für die Schweratome berechneten Phasen versehen. Sämtliche Atome außer den Wasserstoffatomen konnten lokalisiert werden ($R = 0.43$).

In vier Zyklen blockweiser Verfeinerung (ein Block für die 20 Skalenfaktoren und einen allgemeinen Temperaturfaktor, je ein Block für die drei Lageparameter und den isotropen Temperaturfaktor jedes Atoms) wurde ein Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.092$ erreicht. In einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten die Lagen sämtlicher Wasserstoffatome gefunden werden. An den entsprechenden Stellen hatte die Elektronendichte Werte im Bereich von 0.3 bis 0.5 e\AA^{-3} ; der Extremwert der Restelektronendichte betrug im übrigen $\pm 0.3 \text{ e\AA}^{-3}$. Für die folgenden Rechnungen wurden die Wasserstoffatome in ihren berechneten Positionen eingesetzt. Die Lage der Methylprotonen wurde an die für sie gefundenen Positionen unter Annahme tetraedrischer Symmetrie angepaßt, die Lage der Ringprotonen wurde aus der Geometrie des Ringes berechnet ($d_{C-H} = 1.08 \text{ \AA}$).

Drei weitere Rechengänge, in denen in einem anisotropen Modell die Parameter aller Atome außer denen der Wasserstoffatome blockweise (siehe oben) verfeinert wurden, brachte den Übereinstimmungsfaktor auf $R = 0.044$. Abschließend wurden die Skalenfaktoren zusammen mit einem allgemeinen Temperaturfaktor dem verbesserten Modell angepaßt. Die Verfeinerung der Parameter aller Atome außer Wasserstoff in

³⁾ A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Matthews, Acta crystallogr. [Copenhagen] A 24, 351 (1968).

einer vollen Matrix ergab das endgültige Strukturmodell ($R = 0.044$). Die Strukturfaktoren F_0 wurden mit dem Gewicht $w^{1/2} = 1/(0.0002 \cdot F_0^2 - 0.02 \cdot F_0 + 2.6)$ in die Rechnung eingesetzt. Dieses Gewichtsschema ergab hinreichend konstante Werte von $w^{1/2} \cdot |\Delta F|$ für den ganzen Größenbereich von F_0 .

Die Streufaktorkurven für alle Atome wurden einer Arbeit von *Hanson et al.* entnommen⁴⁾. Sämtliche Rechnungen wurden an einem Telefunken TR 440-Rechner durchgeführt. Die Abbildungen 1 und 4 wurden mit Hilfe des Zeichenprogramms TUMGR angefertigt⁵⁾.

Ergebnisse

Abbild. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls. Die Bezeichnung einzelner Atome in Text und Tabellen entspricht der in Abbild. 1 gezeigten. Tab. 1 gibt eine Aufstellung der Atomparameter, Tab. 2 enthält die wichtigsten Abstände und Winkel. Aus Abbild. 4 ist die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter ersichtlich.

Strukturbeschreibung

Der Komplex kann als ein Derivat des Pentacarbonyleisens(0) angesehen werden, in dem eine axiale Carbonylgruppe durch den 1.3-Dimethyl-imidazolinylden-Liganden ersetzt ist (Abbild. 1).

Tab. 1. Atomparameter

a) Lageparameter mit Standardabweichungen^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c
Fe	0.10330(4)	0.21219(7)	0.10456(5)
C(21)	0.0191(4)	0.1386(6)	0.1135(4)
C(22)	0.1498(3)	0.0416(5)	0.1174(4)
C(23)	0.0486(3)	0.2478(5)	-0.0324(4)
C(24)	0.1206(4)	0.3039(6)	0.2237(4)
O(21)	-0.0358(3)	0.0965(5)	0.1203(4)
O(22)	0.1703(3)	-0.0727(4)	0.1228(4)
O(23)	0.0142(3)	0.2660(5)	-0.1204(3)
O(24)	0.1323(4)	0.3600(6)	0.3011(4)
C(1)	0.1895(3)	0.3353(5)	0.0999(3)
N(2)	0.2669(2)	0.3093(4)	0.1326(3)
C(3)	0.3068(3)	0.4272(7)	0.1199(4)
C(4)	0.2523(3)	0.5269(6)	0.0776(5)
N(5)	0.1815(3)	0.4718(4)	0.0664(3)
C(12)	0.3077(3)	0.1787(6)	0.1806(5)
C(15)	0.1100(4)	0.5552(6)	0.0260(5)

⁴⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta crystallogr. [Copenhagen] 17, 1040 (1965).

⁵⁾ G. Huttner, S. Lange und B. Krieg, TUMXR, ein Entschlüsselgedächtnis zur Benutzung kristallographischer Programme am TR 440, München 1971; G. Huttner, TUMGR, ein Algol-Programm zum automatischen Zeichnen von Molekül- und Kristallstrukturen, München 1970.

Fortsetzung zu Tabelle 1

b) Anisotrope Temperaturparameter ($\cdot 10^4$ Å²)

Atom	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
Fe	21.7 (2)	76.9 (6)	37.9 (3)	-6.5 (4)	10.2 (2)	5.1 (6)
O(21)	36 (2)	130 (7)	61 (4)	-27 (4)	17 (3)	-22 (4)
O(22)	36 (2)	91 (6)	59 (4)	0	14 (2)	7 (4)
O(23)	30 (2)	130 (7)	53 (4)	5 (3)	13 (2)	-2 (3)
O(24)	53 (3)	137 (8)	70 (4)	-43 (4)	39 (3)	-35 (5)
O(25)	51 (2)	234 (8)	121 (4)	-63 (4)	43 (3)	-45 (5)
O(22)	60 (2)	93 (5)	103 (4)	9 (3)	24 (2)	10 (3)
O(23)	48 (2)	242 (8)	49 (3)	18 (3)	3 (2)	6 (4)
O(24)	105 (4)	258 (9)	116 (4)	-96 (5)	78 (4)	-112 (5)
O(1)	26 (2)	86 (5)	39 (3)	-4 (2)	14 (2)	-7 (3)
N(2)	26 (2)	100 (5)	54 (3)	-4 (2)	15 (2)	-10 (3)
O(3)	28 (2)	182 (9)	62 (4)	-32 (4)	17 (3)	-22 (5)
O(4)	45 (3)	131 (7)	69 (4)	-29 (4)	27 (3)	-15 (5)
N(5)	31 (2)	97 (5)	52 (3)	-5 (2)	17 (2)	8 (3)
O(12)	23 (2)	151 (9)	79 (4)	13 (3)	5 (3)	1 (5)
O(15)	49 (3)	100 (7)	87 (5)	20 (3)	28 (3)	34 (5)

c) Berechnete Koordinaten der Wasserstoffatome

Atom	x/a	y/b	z/c
H(21)	0.369	0.188	0.193
H(22)	0.299	0.160	0.252
H(23)	0.284	0.090	0.129
H(51)	0.075	0.544	0.074
H(52)	0.076	0.518	-0.052
H(53)	0.124	0.665	0.021
H(3)	0.340	0.436	0.140
H(4)	0.264	0.633	0.056

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

b) Die Temperaturfaktoren sind durch den Ausdruck gegeben:

$$T = \exp[-(h^2 b_{11} + k^2 b_{22} + l^2 b_{33} + 2hk b_{12} + 2hl b_{13} + 2kl b_{23})]$$

Diese Beschreibung der Geometrie der Verbindung ist jedoch idealisiert, da der Tetracarbonyleisen-Rest keine trigonale Symmetrie mehr besitzt und die Eisen-C_{Carben}-Bindung nicht senkrecht auf der Ebene der äquatorialen Carbonylgruppen steht. Der Ligand besitzt annähernd C_{2v}-Symmetrie. Er müßte um 18° um seine C₂-Achse gedreht werden, um mit der äquatorialen Carbonylgruppe (C-O)₂₂ auf Deckung zu kommen (Abbild. 2).

Der Fe(CO)₄-Rest

Die drei äquatorialen Carbonylgruppen liegen annähernd in einer Ebene mit dem Metallatom, die vierte axiale Carbonylgruppe steht senkrecht auf dieser Ebene (Mittelwert C_{axial}-Fe-C_{äquatorial}: 90.2°). Die Winkel zwischen den äquatorialen

Carbonylgruppen weichen zum Teil beträchtlich von dem in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gültigen Wert von 120° ab. Zwei Winkel sind kleiner als 120° [$\text{C}(22) - \text{Fe} - \text{C}(23)$ $108.6(3)^\circ$, $\text{C}(22) - \text{Fe} - \text{C}(24)$ $116.5(3)^\circ$], der dritte Winkel $\text{C}(23) - \text{Fe} - \text{C}(24)$ bildet mit 134.9° die Ergänzung zu 360° .

Als idealisierte Symmetrie des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Restes ist allenfalls noch C_s denkbar, mit der Spiegelebene durch $\text{C}(22)$, Fe und $\text{C}(21)$; bei einer sehr rohen Betrachtung gehorcht auch der Komplex als ganzer dieser Symmetrie, die Abweichungen sind jedoch im einzelnen beträchtlich.

Die beobachtete Abweichung von trigonaler Symmetrie ist auf den Raumbedarf des Carben-Liganden zurückzuführen. Der Winkel zwischen der axialen $\text{Fe}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindung $\text{Fe}-\text{C}(21)$ und der Metall-Carben-Bindung beträgt nur 167.6° . Die Abwinkelung erfolgt dabei so, daß der Carbenrest in die Lücke zwischen $\text{C}(23)-\text{O}(23)$ und $\text{C}(24)-\text{O}(24)$ hineingedrückt wird, wobei gleichzeitig der Abstand zwischen dem Carbenrest und der Carbonylgruppe ($\text{C}-\text{O}$)₂₂ vergrößert wird. Die Protonen der Methylgruppe an $\text{C}(15)$ liegen daher nur 1 \AA über der Ebene der äquatorialen Carbonylgruppen [$\text{H}(51)$], während der kürzeste Abstand zwischen dieser Ebene und den Protonen an $\text{C}(21)$ 2.3 \AA beträgt [$\text{H}(22)$].

Die $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ -Winkel weichen alle von 180° ab. Mit Ausnahme des Winkels an $\text{C}(22)$ betragen diese Abweichungen jedoch höchstens 2.8° . Der Winkel $\text{Fe}-\text{C}(22)-\text{O}(22)$ von $171.6(5)^\circ$ entspricht einer Abwinkelung des Sauerstoffatoms $\text{O}(22)$ aus der äquatorialen Ebene heraus, derart, daß der Abstand zwischen diesem Atom und dem

Tab. 2. Die wichtigsten inner- und intermolekularen Abstände und Winkel

a) Bindungsabstände in \AA a)		b) Bindungswinkel in $^\circ$ a)	
$\text{Fe} - \text{C}(1)$	2.007(5)	$\text{C}(21) - \text{Fe} - \text{C}(22)$	92.6(3)
$\text{Fe} - \text{C}(21)$	1.767(6)	$\text{C}(21) - \text{Fe} - \text{C}(23)$	90.3(3)
$\text{Fe} - \text{C}(22)$	1.808(5)	$\text{C}(21) - \text{Fe} - \text{C}(24)$	87.8(3)
$\text{Fe} - \text{C}(23)$	1.785(6)	$\text{C}(21) - \text{Fe} - \text{C}(1)$	167.6(2)
$\text{Fe} - \text{C}(24)$	1.774(5)	$\text{C}(22) - \text{Fe} - \text{C}(1)$	99.4(2)
$\text{C}(21) - \text{O}(21)$	1.137(6)	$\text{C}(23) - \text{Fe} - \text{C}(1)$	88.8(2)
$\text{C}(22) - \text{O}(22)$	1.141(6)	$\text{C}(24) - \text{Fe} - \text{C}(1)$	84.1(2)
$\text{C}(23) - \text{O}(23)$	1.138(6)	$\text{Fe} - \text{C}(21) - \text{O}(21)$	177.2(5)
$\text{C}(24) - \text{O}(24)$	1.135(6)	$\text{Fe} - \text{C}(22) - \text{O}(22)$	171.6(5)
$\text{C}(1) - \text{N}(2)$	1.349(6)	$\text{Fe} - \text{C}(23) - \text{O}(23)$	177.7(5)
$\text{C}(1) - \text{N}(5)$	1.362(6)	$\text{Fe} - \text{C}(24) - \text{O}(24)$	178.5(6)
$\text{N}(2) - \text{C}(3)$	1.392(7)	$\text{N}(2) - \text{C}(1) - \text{N}(5)$	104.1(4)
$\text{N}(5) - \text{C}(4)$	1.368(7)	$\text{C}(1) - \text{N}(2) - \text{C}(3)$	111.4(4)
$\text{C}(3) - \text{C}(4)$	1.338(9)	$\text{N}(2) - \text{C}(3) - \text{C}(4)$	105.7(5)
$\text{N}(2) - \text{C}(12)$	1.464(7)	$\text{C}(3) - \text{C}(4) - \text{N}(5)$	108.0(5)
$\text{N}(5) - \text{C}(15)$	1.454(7)	$\text{C}(4) - \text{N}(5) - \text{C}(1)$	110.8(5)
		$\text{C}(1) - \text{N}(2) - \text{C}(12)$	126.7(4)
		$\text{C}(1) - \text{N}(5) - \text{C}(15)$	127.2(4)

Fortsetzung zu Tabelle 2

c) Kontaktabstände in Å

aa) innermolekular		bb) intermolekular b)	
C (22) - H (23)	2.48	O (24) - H (23) ^I	2.63
O (22) - H (23)	2.59	O (23) - H (51) ^{II}	2.70
O (23) - H (52)	2.65	O (22) - H (53) ^{III}	2.82
C (22) - H (22)	2.89	O (24) - H (52) ^{IV}	2.89
C (24) - H (52)	2.96	C (23) - H (51) ^{II}	2.91
		N (5) - H (52) ^I	2.98

d) Korrekturen für die Fe - C_{CO}⁻, Fe - O_{CO}⁻ und C - O-Bindungen

	Abstand ohne Korrektur	Abstand im "riding"-Modell	Differenz
Fe-C(21)	1.767(6)	1.782	+0.015
Fe-C(22)	1.808(5)	1.819	+0.011
Fe-C(23)	1.785(6)	1.794	+0.009
Fe-C(24)	1.774(5)	1.795	+0.021
Fe-O(21)	2.903(4)	2.930	+0.027
Fe-O(22)	2.941(4)	2.961	+0.020
Fe-O(23)	2.923(4)	2.946	+0.023
Fe-O(24)	2.909(4)	2.948	+0.039

	Abstand ohne Korrektur	Abstand im Modell voll- ständig korrelierter Bewegung	Differenz
C(21)-O(21)	1.137(6)	1.142	+0.005
C(22)-O(22)	1.141(6)	1.146	+0.005
C(23)-O(23)	1.138(6)	1.146	+0.008
C(24)-O(24)	1.135(6)	1.147	+0.012

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

b) Die römischen Ziffern beziehen sich auf die folgenden

Lagen:

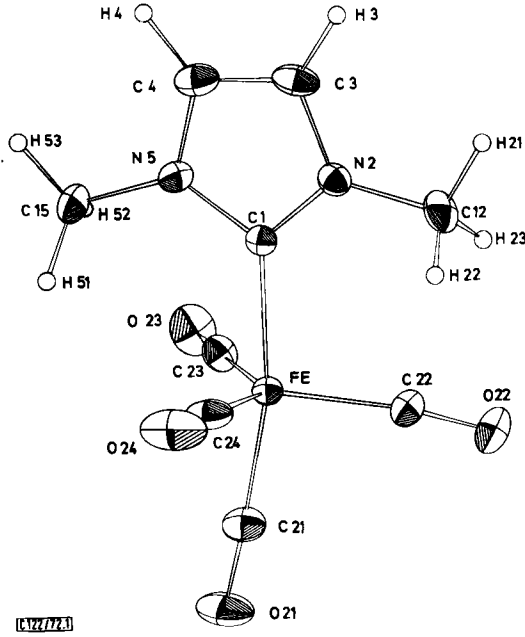
$$\text{I} : \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$$

$$\text{II} : -x, 1 - y, -z$$

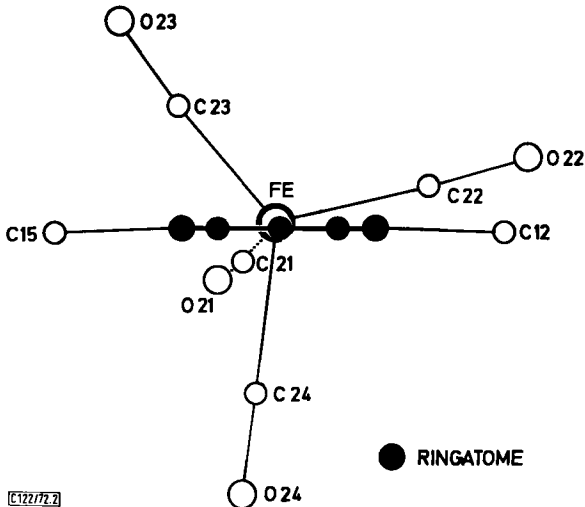
$$\text{III} : x, -1 + y, z$$

$$\text{IV} : x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$$

Carben-Liganden vergrößert wird. Die Wechselwirkung zwischen den Methylprotonen an C(12) und dem Sauerstoffatom O(22) dürfte die Ursache für diese Beobachtung sein, zumal der Carbenrest nahezu auf Deckung mit (C-O)₂₂ steht. Eine Drehung um 18° um seine C₂-Achse würde ihn in Parallelstellung zu dieser Carbonylgruppe bringen (Abbild. 2). Es ist bemerkenswert, daß die Verzerrung des Fe(CO)₄-Gerüsts



Abbild. 1. Die Geometrie von Tetracarbonyl-(1,3-dimethyl-imidazolinylden)-eisen(0). Die 68%-Wahrscheinlichkeit-Schwingungsellipsoide aller Atome außer denen der Wasserstoffatome sind maßstabsgetreu gezeichnet



Abbild. 2. Die Orientierung des Carben-Liganden im Koordinations-Gerüst

durch die Wechselwirkung mit dem Carben-Liganden im wesentlichen durch Verschiebung der Carbonylgruppen in der äquatorialen Ebene und nicht, wie bei Oktaederkomplexen des Typs $L-\text{Metall}(\text{CO})_5$, senkrecht zu ihr erfolgt.

Der Unterschied in der Art der Deformation der beiden Metallcarbonylgerüste wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß im Pentacarbonyleisen(0) die äquatorialen Carbonylgruppen untereinander Winkel von 120° einschließen und Winkel von 90° nur zwischen den äquatorialen CO-Gruppen und den axialen Liganden vorkommen, während in Hexacarbonylchrom(0) jede Metall-C_{CO}-Bindung in rechtem Winkel zu vier benachbarten Metall-C_{CO}-Bindungen steht. Eine Deformation des oktaedrischen Gerüsts in Ligand-Cr(CO)₅, die zu einer Verminderung der Abstoßung zwischen dem Liganden und den Carbonylgruppen führen soll, muß daher immer zu C_{CO}-M-C_{CO}-Winkeln führen, die kleiner als 90° sind. In axial substituierten Komplexen des Typs Ligand-Fe(CO)₄ kann die Deformation in der Ebene der äquatorialen Carbonylgruppen erfolgen, ohne daß einer der C_{CO}-Fe-C_{CO}-Winkel kleiner als 90° wird. Unter der Voraussetzung, daß die Abstoßung zweier an ein Metall gebundener Carbonylgruppen um so kleiner ist, je weiter diese voneinander entfernt sind, sollte daher eine Deformation des Fe(CO)₄-Gerüsts durch eine Verschiebung der äquatorialen Carbonylgruppen in deren Ebene wesentlich leichter erfolgen als senkrecht dazu. Bei gleichem Betrag der Störung sollte zudem das Fe(CO)₄-Gerüst wesentlich leichter deformierbar sein als das Cr(CO)₅-Gerüst. Beide Folgerungen entsprechen den Beobachtungen.

Die Störung der trigonalen Symmetrie des Fe(CO)₄-Restes hängt offenbar vom Raumbedarf des Carben-Liganden ab, da in Tetracarbonyl-(carben)-eisen(0)-Komplexen je nach Art des Carben-Restes im IR-Spektrum 3 (lokale Symmetrie C₃) oder 4 (lokale Symmetrie kleiner als C₃) ν_{CO}-Banden beobachtet werden¹⁾. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß auch für den untersuchten Komplex offensichtlich aufgrund zufälliger Entartung nur drei ν_{CO}-Banden auftreten, so daß die Beobachtung eines Spektrums mit nur drei Banden nicht als Beweis für das Auftreten lokaler C₃-Symmetrie gewertet werden darf, während das Vorliegen von vier Banden sicher auf eine Verzerrung des Fe(CO)₄-Gerüsts hinweist.

Die Fe-C_{CO}-Bindungslängen betragen im Mittel 1.784 Å. Die Abstände zwischen dem Metall und den Atomen C (23) [1.785 (6) Å] und C (24) [1.774 (6) Å] sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Bindung zu C (22), das nur um 18° aus der Ebene des Carben-Liganden herausgedreht ist, ist mit 1.808 (6) Å am längsten. Am kürzesten ist die axiale Eisen-Carbonyl-Bindung Fe-C (21) [1.767 (6) Å]. Die Längenunterschiede sind alle klein, jedoch dürfte der Unterschied zwischen Fe-C (21) und Fe-C (22) mit 0.041 Å signifikant sein. Das Abstandsmuster stimmt befriedigend mit der annähernd gültigen Symmetrie C_s des Fe(CO)₄-Gerüsts überein.

Die Carbonylgruppen zeigen zum Teil beträchtliche Schwingungsamplituden. Eine Analyse der Schwingungsellipsoide ergibt, daß die kürzesten Hauptachsen in allen Fällen ungefähr in die Richtung der entsprechenden Fe-C- bzw. C-O-Bindungen weisen. Die mittlere und die längste Hauptachse liegen also in einer Ebene, die ungefähr senkrecht auf den jeweiligen Bindungen steht. Dies spricht dafür, daß die Bewegung der Carbonylgruppen im wesentlichen eine Drehbewegung mit dem Eisen

als Ort des Rotationszentrums ist. In Tab. 2 d sind die Korrekturen für die Bindungslängen angegeben, die sich nach dem „riding“-Modell für Fe—C_{CO}- und Fe—O_{CO}-Bindungslängen und nach dem Modell vollständig korrelierter Bewegungen für die C—O-Bindungen ergeben⁶⁾. Alle Korrekturen führen naturgemäß zu einer Vergrößerung der entsprechenden Abstandswerte. Für die C—O-Bindungen sind die berechneten Korrekturen klein, für die Fe—C-Bindungen betragen sie bis zu 0.021 Å und für die Fe—O-Bindungen bis zu 0.039 Å. Die physikalische Relevanz der angegebenen Korrekturen hängt von der Richtigkeit des angenommenen Bewegungsmodells ab, für die sich kein Beweis geben läßt.

Die korrigierten wie die unkorrigierten Abstände zeigen jedoch das gleiche Abstandsmuster. Der Mittelwert der Fe—C-Bindungslängen ist in jedem Fall kleiner als in Pentacarbonylisen(0)⁷⁾ (1.822 Å), ebenso bleibt die axiale Fe—C_{CO}-Bindung die kürzeste Metall-Carbonylkohlenstoff-Bindung in völliger Analogie zu Fe(CO)₅ (Fe—C_{axial} 1.806, Fe—C_{äquatorial} 1.833 Å⁷⁾).

In der vorliegenden Verbindung dürfte für den beobachteten Längenunterschied neben der Nichtäquivalenz der Bindungen (axial/äquatorial) auch der *trans*-Effekt des Carben-Liganden verantwortlich sein, der zu einer Verkürzung der zum Carben-Rest *trans*-ständigen Bindung führt¹¹⁾.

Die Metall-Carben-Bindung

Der Abstand des Carbenkohlenstoffs C(1) vom Eisenatom ist mit 2.007(5) Å wie in anderen Carbonyl-Carben-Metall-Komplexen deutlich länger als der Metall—C_{CO}-Abstand. Der mittlere Längenunterschied zwischen beiden Bindungstypen beträgt 0.22 Å und liegt damit in dem Bereich, der auch für Pentacarbonyl-Carben-Chrom-Komplexe gefunden wurde (0.12—0.24 Å).

Der Eisen-Carben-Abstand ist sicher kürzer als eine Fe—C_{sp²}-Bindung, für die ein Wert von 2.09 Å⁸⁾ wahrscheinlich gemacht wurde. Der Unterschied zwischen dem Abstand Fe—C(1) und dem Eisen—C_{sp²}-Abstand von 0.09 Å stellt den Komplex ebenso wie der Unterschied von 0.22 Å zwischen der Eisen-Carbonyl- und der Eisen-Carben-Bindung neben diejenigen Chrom-Carben-Komplexe, in denen Abstände Cr—C_{Carben} von etwa 2.12 Å gefunden wurden (*d* Cr—C_{sp²} = 2.21 Å⁹⁾, *d* Cr—C_{CO} in Cr(CO)₆ = 1.91 Å¹⁰⁾).

Abstände in diesem Bereich wurden für Chrompentacarbonyl-Derivate von Dialkylamino-alkyl- und Dialkylamino-alkoxy-Carbenen beobachtet¹¹⁾.

Der Carben-Ligand

Der Imidazolinylden-Ring ist eben gebaut (Tab. 3). Die maximale Abweichung eines Atoms von der besten durch ihn definierten Ebene beträgt 0.005 Å und ist somit nicht signifikant. Die Methylkohlenstoffatome C(12) und C(15) weichen beide um

⁶⁾ W. R. Busing und H. A. Levy, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 142 (1964).

⁷⁾ B. Beagley und D. W. J. Cruickshank, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 737 (1969).

⁸⁾ M. R. Churchill in Perspectives in Structural Chemistry, Vol. III, Herausgeber: J. D. Dunitz und J. A. Ibers, John Wiley and Sons, New York 1970.

⁹⁾ F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. **5**, 1851 (1966).

¹⁰⁾ A. Whitaker und J. W. Jeffery, Acta crystallogr. [Copenhagen] **23**, 977 (1967).

¹¹⁾ Eine Zusammenstellung enthält: G. Huttner und B. Krieg, Chem. Ber. **105**, 67 (1972).

0.05 Å von der Fünfring-Ebene ab und zeigen auf die Seite des Eisenatoms, das um 0.08 Å entsprechend 2.3° ebenfalls von der Ligandenebene abweicht. Der Ligand hat nahezu innerhalb der Fehlergrenzen Spiegelsymmetrie [Spiegelebene senkrecht zur Ringebene durch C (1) und die Mitte der Bindung zwischen C (3) und C (4)]. Wesentliche Abweichungen treten nur bei den Winkeln an C (3) und C (4) auf, während im übrigen sogar die Lage der Methylprotonen der idealisierten Symmetrie annähernd gehorcht.

Tab. 3. Ebenen ^{x)}

a) Abweichungen von der durch die Äquatorialen C-O-Gruppen und das Fe-Atom definierten besten Ebene:

Atom	Abweichung [Å]
Fe	0.020
C (22)	0.072
O (22)	-0.057
C (23)	0.000
O (23)	-0.016
C (24)	0.000
O (24)	-0.018

b) Abweichungen von der durch die Atome des Imidazolinyli-
dungs definierten besten Ebene:

Atom	Abweichung [Å]
C (1)	-0.001
N (2)	-0.002
C (3)	0.304
C (4)	-0.005
N (5)	0.004

^{x)} Ebene a ist durch die Atome Fe, C (22), O (22), C (23), O (23),
C (24), O (24) definiert, Ebene b ist durch die Atome
C (1), N (2), C (3), C (4), N (5) definiert.

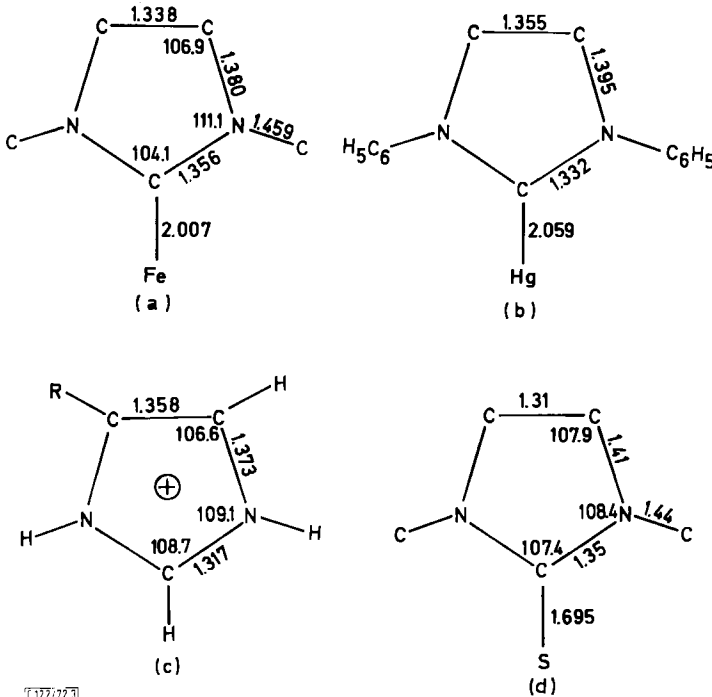
Die C_{Carben}-N-Bindungen betragen im Mittel 1.356 Å. Ein Vergleich mit den Bindungslängen N (2)-C (12) und N (5)-C (15) (Mittelwert: 1.459 Å) zeigt, daß sie um etwa 0.07 Å kürzer sind als C_{sp²}-N_{sp²}-Einfachbindungen. Ihr Doppelbindungsanteil scheint jedoch etwas geringer zu sein als der der C-N-Bindungen in Komplexen einfach aminosubstituierter Carbene.

Die Bindungslänge zwischen den Atomen C (3) und C (4) hat mit 1.338(9) Å den Wert einer reinen C=C-Doppelbindung, wie sie in Äthylen beobachtet wird¹²⁾.

¹²⁾ Tables of Interatomic Distances, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London 1965.

Die Bindungen N(2)–C(3) und N(5)–C(4) betragen im Mittel 1.380 Å und sind damit etwas länger als die Bindungen der Stickstoffatome zum Carbenkohlenstoffatom C(1).

Die gefundenen Bindungslängen stimmen im wesentlichen mit den Abständen im fünfgliedrigen Ring des 1.3-Diphenyl-imidazolinylden-quecksilber überein¹³⁾, wengleich die Liganden in beiden Molekülen wegen der Phenylsubstitution im Quecksilberkomplex nicht unbedingt vergleichbar sind (siehe Abbild. 3b). Ein Vergleich der Geometrie des Liganden mit der des Fünfrings im Histidin-hydrochlorid¹⁴⁾ (siehe

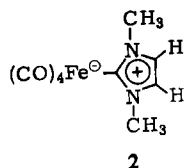


Abbild. 3. Vergleich der Strukturen des Imidazol-Gerüsts in verschiedenen Verbindungen ($\text{R} = \text{O}_2\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_3^{\oplus})-\text{CH}_2-$). (a) Tetracarbonyl-(1.3-dimethyl-imidazolinylden)-eisen(0) (1), (b) 1.3-Diphenyl-imidazolinylden-quecksilber, (c) Histidin-hydrochlorid, (d) 1.3-Dimethyl-imidazolinthion(-2)

Abbild. 3c) zeigt, daß die C–C-Bindung im Komplex möglicherweise signifikant kürzer ist als im aromatischen Kation, während die Bindungen N(2)–C(3) und N(5)–C(4) gleich lang bleiben und die Abstände C(1)–N(2) und C(1)–N(5) im Komplex wesentlich länger werden (1.356 statt 1.317 Å). Eine Elektronenverteilung, die ausschließlich durch die Grenzstruktur 2 beschrieben werden könnte, scheidet damit aus.

¹³⁾ P. Luger und G. Ruban, Acta crystallogr. [Copenhagen] B 27, 2276 (1971).

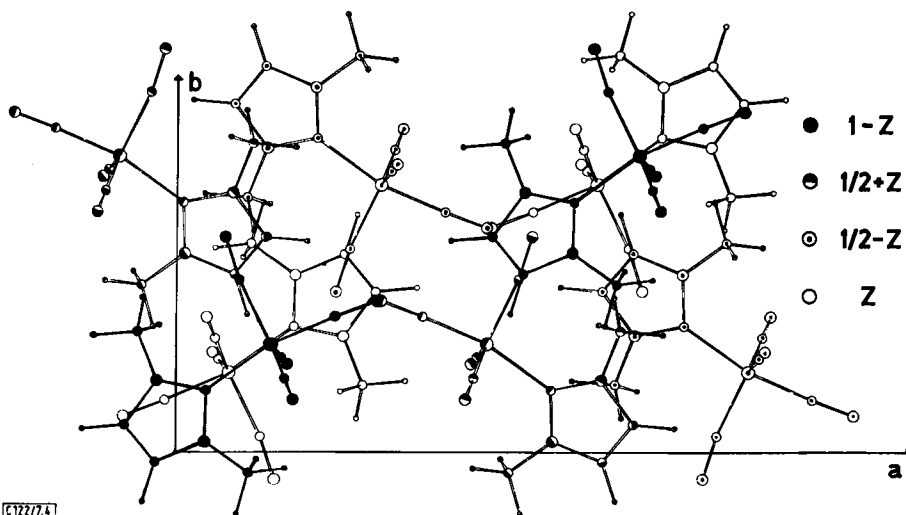
¹⁴⁾ J. Donohue und A. Caron, Acta crystallogr. [Copenhagen] 17, 1178 (1964).



Die gefundenen Abstände stimmen jedoch gut mit den Bindungslängen in 1,3-Dimethyl-imidazolinthion-(2)¹⁵⁾ (Abbild. 3d) überein, in dem die Länge der C—S-Bindung auf einen merklichen Doppelbindungsanteil hinweist. Dies kann als eine Bestätigung für das Vorliegen eines Doppelbindungsanteils in der Eisen-Carben-Bindung angesehen werden.

Kristallbau

Die Moleküle werden durch van der Waals-Kräfte im Kristall zusammengehalten. Alle intermolekularen Abstände sind länger als die Summe der van der Waals-Radien der entsprechenden Atome. Abbild. 4 gibt eine Vorstellung von der Packung der Moleküle im Kristall.



Abbild. 4. Packung der Moleküle von $(\text{CO})_4\text{FeC}_3\text{H}_2\text{N}_2(\text{CH}_3)_2$ (1) im Kristallgitter in einer Projektion auf die a, b -Ebene

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für sein Interesse an dieser Arbeit. Herrn Dr. K. Öfele sind wir für die Züchtung von Einkristallen zu Dank verpflichtet. Die Bayerische Akademie der Wissenschaften hat diese Untersuchung durch Überlassung von Rechenzeit an der Anlage TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums ermöglicht. Die Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, hat uns wertvolle Sachmittel zur Verfügung gestellt.

¹⁵⁾ G. B. Ansell, D. M. Forkey und D. W. Moore, Chem. Commun. 1970, 56.