

Gottfried Huttner und Dieter Regler

## Ein Übergangsmetall-Carben-Komplex als $\pi$ -Ligand. Die Struktur von $\mu$ -[2.6-Dimethoxy-phenyl(äthoxy)carben]- heptacarbonyl-dieisen

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

Bei Untersuchungen zur Darstellung von Carbonyl-(carben)-eisen-Komplexen erhielten *Fischer* et al. eine zweikernige Verbindung der Formel  $\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ . Die Röntgenstrukturanalyse des Moleküls ergibt, daß es als ein Addukt des Tetracarbonyl-[2.6-dimethoxy-phenyl(äthoxy)carben]-eisens an ein  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment beschrieben werden kann, in dem das konjugierte Carben-System



als  $\pi$ -Ligand an eine Tricarbonyleisen-Gruppe gebunden ist. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P 2_1/c$  mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Lösung der Struktur mit konventionellen Methoden führte für 1956 unabhängige, von Null verschiedene Diffraktometerdaten zu einem  $R_1$ -Faktor = 0.06.

### A Transition Metal Carbene Complex as $\pi$ -Ligand.

#### The Structure of $\mu$ -[2.6-Dimethoxyphenyl(ethoxy)carbene]heptacarbonyldiiron

In their work on the preparation of carbonyl(carbene)iron complexes *Fischer* et al. obtained the binuclear complex  $\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ . X-ray structure analysis shows that this compound may be formulated as an adduct of  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  to tetracarbonyl[2.6-dimethoxyphenyl(ethoxy)carbene]iron, in which the conjugated carbene system

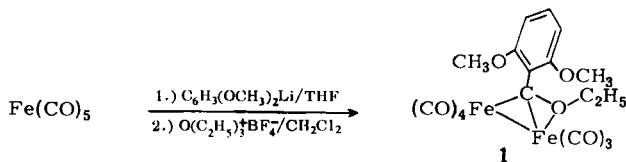


is bonded to a tricarbonyliron group as a  $\pi$ -ligand. The compound crystallizes in spacegroup  $P 2_1/c$  with four molecules per unit cell. The structure was solved by conventional methods on the basis of 1956 independent non zero diffractometer data and refined to an  $R_1$  factor = 0.06.

Die Umsetzung von Pentacarbonyleisen mit Aryllithium-Verbindungen führt nach anschließender Behandlung der Primärprodukte mit Triäthylxoniumtetrafluorborat im allgemeinen zu einkernigen Tetracarbonyl-(carben)-eisen-Komplexen. Mit 2.6-Dimethoxy-phenyllithium entsteht dagegen, wie *Fischer* et al. zeigten<sup>1)</sup>, ein zweikerniger Komplex der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ . Die Röntgenstrukturbestimmung dieses ungewöhnlichen Reaktionsproduktes ist der Inhalt dieser Arbeit<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> E. O. Fischer, E. Winkler, G. Huttner und D. Regler, *Angew. Chem.* **84**, 214 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 238 (1972).

<sup>2)</sup> Eine vorläufige Mitteilung der Struktur enthält I. c. <sup>1)</sup>.



### Kristalldaten

$\mu$ -[2,6-Dimethoxy-phenyl(äthoxy)carben]-heptacarbonyl-dieisen,  $\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$  (1), Mol.-Gew. 502, Beugungssymmetrie  $2/m$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12.710 \pm 0.015$ ,  $b = 10.283 \pm 0.010$ ,  $c = 18.248 \pm 0.010$  Å,  $\beta = 120.33 \pm 0.10^\circ$ ,  $V = 2058 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{rönt}} = 1.619 \pm 0.005 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $d_{\text{exp}}$  (Flotation in wäßriger Lösung von  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$ ) =  $1.60 \pm 0.02 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Zellkonstanten wurden durch Auswertung von Präzessionsaufnahmen der Schichten  $0kl$ ,  $h0l$ ,  $hk0$  zweier verschiedener Kristalle erhalten.

### Intensitätsmessungen

Ein Kristall der ungefähren Abmessung  $0.55 \times 0.47 \times 0.65$  mm (längste Abmessung parallel zu  $c$ ) wurde unter Stickstoff in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Auf einem Zweikreisdiffraktometer (Fabrikat Stoé) wurden Daten in den Schichten  $hnl$  mit  $0 \leq n \leq 12$  im Bereich  $0 < \sin \vartheta/\lambda \leq 0.64$  gesammelt (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-monochromator,  $\lambda = 0.71069$  Å). Intensitäten, deren Betrag größer war als ihre dreifache Standardabweichung, wurden nach Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur<sup>3)</sup> in Strukturfaktoren umgerechnet. Es ergaben sich insgesamt 1956 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren, auf denen die Beugungsanalyse aufbaut.

### Strukturanalyse und Verfeinerung

Die Lageparameter der beiden Eisenatome konnten einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen werden. Die Anpassung dieser Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate ließ in zwei Zyklen den  $R$ -Wert  $R_1$  von 0.42 auf 0.35 sinken. Eine dreidimensionale Fourier-Synthese, bei welcher die Strukturfaktoren mit den für die Schweratome errechneten Phasen versehen wurden, gab die Lage aller Leichtatome außer Wasserstoff zu erkennen ( $R_1 = 0.35$ ). Für die Verfeinerung des Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden die Strukturparameter zur Verkürzung der Rechenzeit in kleine Blöcke aufgeteilt (Lage- und Temperaturparameter eines Atoms jeweils in einem Block). Die Anpassungsrechnung in einem isotropen Modell führte nach fünf Zyklen zu einem  $R_1$ -Faktor = 0.109. Unter Beibehaltung der beschriebenen Blockeinteilung wurde die Struktur von hier an in einem anisotropen Modell weiterverfeinert. Nach vier Zyklen (bei einem  $R$ -Wert von  $R_1 = 6.16\%$ ) ergab eine Differenz-Fourier-Synthese die Lage aller Wasserstoffatome. Die Methyl- und Methylen-Wasserstoffatome wurden unter Annahme einer tetraedrischen Konfiguration am Kohlenstoffatom und einer C—H-Bindungslänge von

<sup>3)</sup> Die Absorptionskorrektur wurde nach der empirischen Methode von North und Phillips durchgeführt: A. C. T. North und D. C. Phillips, Acta crystallogr. [Copenhagen] A 24, 351 (1968).

1.08 Å an die gefundenen Atomlagen angepaßt. Die für die Phenylprotonen gefundenen Lageparameter wichen nur wenig von den entsprechenden, aus geometrischen Überlegungen durch Rechnung ermittelten Werten ab. Alle Wasserstoffatome wurden von hier ab in die Rechnung mit einbezogen, jedoch nicht mitverfeinert.

Das endgültige Strukturmodell wurde nach weiteren drei Zyklen ( $R_1 = 6.03\%$ ) erhalten. In den beiden letzten Zyklen war die Blockeinteilung geändert (erster Block: Fe(1)(CO)(11...14), zweiter Block: Fe(2)(CO)(21...23), C(31), O(31), C(38), C(39), dritter Block: Alle Atome des 2,6-Dimethoxy-phenyl-Restes). Eine andere Blockeinteilung (alle Lageparameter im ersten, alle Temperaturparameter im zweiten Block) führte zu Parameterwerten, die sich nur um Bruchteile der jeweiligen Standardabweichung von denen unterschieden, welche bei der ersten Blockeinteilung erhalten wurden. Auch die aus der inversen Normalgleichungsmatrix abgeleiteten Standardabweichungen waren für beide Blockeinteilungen annähernd gleich. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte maximale Restelektronendichten von  $-1.3 e\text{Å}^{-3}$  zwischen den beiden Eisenatomen,  $+1.1 e\text{Å}^{-3}$  in unmittelbarer Nähe der beiden Eisenatome und  $\pm 0.5 e\text{Å}^{-3}$  im übrigen Kristallraum.

Die Streufaktorkurven wurden einer Arbeit von *Hanson et al.* entnommen<sup>4)</sup>. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem TUMXR, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, 1971, an der Telefunken-Rechenanlage TR 440 durchgeführt.

## Ergebnisse

Abbild. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls. Tab. 1 enthält die Atomparameter, Tab. 2 gibt die wichtigsten Abstände und Winkel wieder. Auf die Wiedergabe einer Liste mit beobachteten und berechneten Strukturparametern wurde aus Gründen der Druckkostenersparnis verzichtet.

## Beschreibung der Struktur

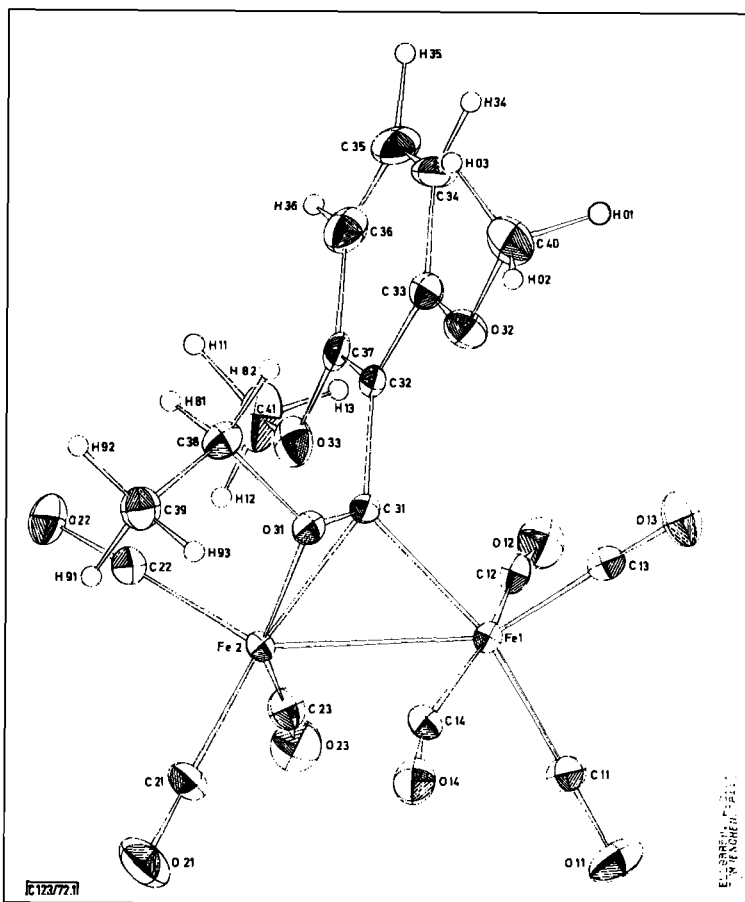
Das Molekül besteht aus einem Tetracarbonyl-(carben)-eisen-Rest, der über das Carbensystem Fe—C—O als  $\pi$ -Ligand an eine Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe gebunden ist. Anders läßt sich die Verknüpfung des Tetracarbonyl-(carben)-eisens mit der Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe beschreiben, wenn man sie in eine  $\pi$ -Bindung des C—O-Fragmentes und eine Eisen-Eisen-Bindung unterteilt. Beide Beschreibungen sind Näherungen und im wesentlichen nicht allzu verschieden. Die erste hat den Vorteil, daß sie die strukturelle Analogie der Verbindung mit Allyl-Komplexen klar herausstellt und andeutet, daß das ganze Carbensystem Fe—C—O an der Bindung der Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe beteiligt ist.

Aufgrund der verschiedenen Beschreibungsmöglichkeiten ist es nicht sinnvoll, den beiden Eisenatomen definierte Koordinationspolyeder zuzuschreiben. Die Umgebung von Fe(1) zeigt jedoch wesentliche Merkmale der im Tetracarbonyl-(carben)-eisen-Komplex Tetracarbonyl-(1.3-dimethyl-imidazolinylden)-eisen(0)<sup>5)</sup> gefundenen Geometrie. Drei Carbonylgruppen, CO(12...14), liegen mit dem Eisenatom Fe(1) an-

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

<sup>5)</sup> G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber.* **105**, 2714 (1972), vorstehend.

nähernd in einer Ebene. Die Eisen-Carben-Bindung  $\text{Fe}(1)-\text{C}(31)$  und die Bindung  $\text{Fe}(1)-\text{C}(11)$  stehen annähernd senkrecht auf dieser Ebene ( $84.2$  bzw.  $80.4^\circ$ ). Der Winkel  $\text{C}(14)-\text{Fe}(1)-\text{C}(12)$  beträgt  $162.6 \pm 0.3^\circ$ . Die Bindungen  $\text{Fe}(1)-\text{C}(31)$  und  $\text{Fe}(1)-\text{C}(11)$  weisen in die zwischen  $\text{CO}(14)$  und  $\text{CO}(12)$  entstandene Lücke hinein; der Winkel  $\text{C}(31)-\text{Fe}(1)-\text{C}(11)$  beträgt  $164.5 \pm 0.4^\circ$ . Diese Beobachtung läßt einen



Abbild. 1. Die Geometrie von  $\mu$ -[2,6-Dimethoxy-phenyl(äthoxy)carben]-heptacarbonyl-dieisen. Die 68%-Wahrscheinlichkeit-Temperaturschwingungsellipsoide sind für alle Atome außer Wasserstoff maßstabsgetreu gezeichnet

Vergleich mit der Struktur von Tetracarbonyl-(1,3-dimethyl-imidazolyniliden)-eisen(0)<sup>5)</sup> zu, bei der die Eisen-Carben-Bindung ebenfalls nicht genau senkrecht auf der Ebene der äquatorialen Carbonylgruppen steht. Der Winkel zwischen der axialen  $\text{Fe}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindung und der Eisen-Carben-Bindung beträgt hier  $167.6 \pm 0.2^\circ$ . Die Abwinkelung erfolgt in die Lücke zwischen zwei äquatorialen Carbonylgruppen und führt auch hier zu einer Aufweitung des entsprechenden  $\text{C}_{\text{CO}}-\text{Fe}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Winkels von dem für eine ideale, trigonale Bipyramide zu erwartenden Wert von  $120^\circ$  auf  $134.9^\circ$ <sup>5)</sup>.

In der untersuchten Verbindung **1** wird die Aufweitung des Winkels C(14)–Fe(1)–C(12) weiter dadurch hervorgerufen, daß die Bindung an das zweite Eisenatom in der durch die beiden Carbonylgruppen bezeichneten Richtung erfolgt. Die beiden Car-

Tab. 1. Atomparameter <sup>a)</sup>

a) Lageparameter

Atom	x/a	y/b	z/c
Fe(1)	0.30708(9)	0.20970(12)	-0.30742(7)
Fe(2)	0.11029(9)	0.24218(11)	-0.30612(7)
C(11)	0.3820(8)	0.3537(9)	-0.3155(5)
C(12)	0.4214(7)	0.1997(9)	-0.1936(5)
C(13)	0.3682(8)	0.0920(9)	-0.3467(5)
C(14)	0.1739(7)	0.2556(8)	-0.4084(5)
C(21)	-0.0008(9)	0.3620(10)	-0.3780(6)
C(22)	0.0393(8)	0.1974(9)	-0.2454(6)
C(23)	0.2053(9)	0.3555(10)	-0.2269(6)
C(31)	0.2018(7)	0.0852(7)	-0.2889(5)
C(32)	0.2465(7)	-0.0263(8)	-0.2290(5)
C(33)	0.2607(7)	-0.1493(9)	-0.2563(6)
C(34)	0.3040(8)	-0.2533(10)	-0.1997(7)
C(35)	0.3386(9)	-0.2328(12)	-0.1170(7)
C(36)	0.3298(9)	-0.1147(13)	-0.0868(6)
C(37)	0.2854(7)	-0.0083(10)	-0.1437(5)
C(38)	-0.0012(8)	-0.0267(9)	-0.3724(5)
C(39)	-0.1239(8)	0.0190(10)	-0.4409(6)
C(40)	0.2289(11)	-0.2812(11)	-0.3729(8)
C(41)	0.3211(10)	0.1372(15)	-0.0319(6)
O(11)	0.4268(7)	0.4428(8)	-0.3243(5)
O(12)	0.4980(6)	0.2000(8)	-0.1265(4)
O(13)	0.4060(6)	0.0185(8)	-0.3743(5)
O(14)	0.1111(6)	0.2840(8)	-0.4779(4)
O(21)	-0.0695(7)	0.4322(9)	-0.4242(5)
O(22)	-0.0012(7)	0.1749(8)	-0.2049(5)
O(23)	0.2636(7)	0.4271(8)	-0.1756(5)
O(31)	0.0885(5)	0.0688(5)	-0.3665(3)
O(32)	0.2283(6)	-0.1575(6)	-0.3390(4)
O(33)	0.2784(6)	0.1127(8)	-0.1187(4)
H( 1)	0.321	-0.311	-0.355
H( 2)	0.174	-0.276	-0.444
H( 3)	0.187	-0.354	-0.353
H(11)	0.274	0.074	-0.009
H(12)	0.301	0.239	-0.024
H(13)	0.419	0.122	0.007
H(34)	0.311	-0.350	-0.222
H(35)	0.376	-0.314	-0.073
H(36)	0.357	-0.102	-0.020
H(81)	0.002	-0.036	-0.311
H(82)	0.020	-0.124	-0.389
H(91)	-0.145	0.114	-0.423
H(92)	-0.196	-0.050	-0.451
H(93)	-0.125	0.032	-0.501

C123/72, Tab. 1a

Tab. 1 (Fortsetzung)

b) Temperaturparameter a, b)

Atom	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
Fe(1)	50.8(9)	58.5(12)	29.6(4)	-0.4(9)	24.3(5)	3.2(6)
Fe(2)	58.5(9)	47.7(11)	35.8(5)	9.0(9)	30.3(5)	1.9(6)
C(11)	87( 9)	70(10)	37( 4)	-3( 8)	32( 5)	2( 5)
C(12)	51( 7)	88(10)	45( 4)	-11( 7)	29( 5)	1( 5)
C(13)	78( 8)	68(10)	40( 4)	-5( 7)	30( 5)	6( 5)
C(14)	72( 7)	62( 9)	44( 4)	14( 7)	34( 5)	2( 5)
C(21)	92( 9)	80(10)	51( 5)	32( 8)	41( 6)	8( 6)
C(22)	83( 9)	84(11)	51( 4)	13( 8)	44( 5)	10( 6)
C(23)	101(10)	89(11)	52( 5)	11( 9)	50( 6)	-3( 6)
C(31)	58( 7)	43( 8)	35( 3)	1( 6)	29( 4)	-1( 4)
C(32)	49( 7)	75( 9)	35( 3)	13( 6)	29( 4)	17( 4)
C(33)	59( 8)	71(10)	55( 5)	-5( 7)	32( 5)	3( 6)
C(34)	75( 8)	71(11)	73( 6)	8( 8)	28( 6)	32( 7)
C(35)	93(10)	137(17)	64( 6)	14(10)	28( 6)	56( 9)
C(36)	75( 9)	164(17)	46( 5)	-1(10)	25( 5)	33( 8)
C(37)	58( 7)	113(12)	42( 4)	10( 7)	38( 5)	22( 6)
C(38)	77( 8)	81(10)	38( 4)	-16( 7)	28( 5)	0( 5)
C(39)	57( 8)	117(13)	52( 5)	-2( 8)	19( 5)	10( 6)
C(40)	165(14)	90(14)	94( 7)	14(10)	86( 9)	-21( 8)
O(41)	106(11)	264(23)	33( 4)	-26(12)	34( 6)	-30( 8)
O(11)	129( 8)	127(10)	67( 4)	-55( 7)	46( 5)	9( 5)
O(12)	79( 6)	169(11)	38( 3)	7( 7)	15( 4)	13( 5)
O(13)	121( 8)	147(11)	65( 4)	29( 7)	58( 5)	-16( 5)
O(14)	89( 6)	169(11)	39( 3)	29( 6)	31( 3)	37( 5)
O(21)	130( 9)	160(12)	77( 5)	76( 8)	47( 5)	35( 6)
O(22)	145( 9)	158(11)	75( 4)	12( 7)	87( 6)	8( 5)
O(23)	158( 9)	109(10)	72( 4)	-32( 8)	65( 6)	-40( 6)
O(31)	64( 6)	63( 6)	34( 2)	-3( 4)	28( 3)	0( 3)
O(32)	122( 7)	64( 7)	60( 4)	8( 5)	53( 4)	-9( 4)
O(33)	101( 7)	155(11)	36( 3)	20( 6)	39( 4)	3( 4)

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der letzten, jeweils angegebenen Dezimalstelle.

b) Die angegebenen Zahlenwerte sind um den Faktor  $10^4$  vergrößert. Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den

$$\text{Ausdruck: } T = \exp(-h^2 b_{11} + k^2 b_{22} + l^2 b_{33} + 2hkb_{12} + 2hlb_{13} + 2klb_{23}).$$

[123/72.Tab.1b]

bonylgruppen scheinen der Annäherung des zweiten Eisenatoms auszuweichen; trotzdem bleibt eine von ihnen, CO(14), noch im unmittelbaren Einflußbereich von Fe(2), so daß zwischen Fe(2) und C(14) eine lockere Brückenbeziehung entsteht: Fe(2)—C(14) =  $2.383 \pm 0.008$  Å.

Die Carbonylgruppen des Tricarbonylisen-Restes Fe(2)CO(21...23) bilden miteinander Winkel im Bereich von  $91.8 \pm 0.4^\circ$  bis  $99.6 \pm 0.4^\circ$ . Die durch die Kohlenstoffatome dieser Carbonylgruppen aufgespannte Ebene liegt nahezu parallel zu der

besten Ebene, die durch die Atome Fe(1), C(31), O(31) und C(32) des Carbenfragments gelegt werden kann. Abbild. 2 macht dies deutlich und zeigt zugleich die Abweichung einzelner Atome von der durch die Carbengruppierung definierten besten Ebene.

Die Umgebung des Carben-Kohlenstoffatoms C(31) ist nicht streng eben. C(31) liegt etwa 0.27 Å unter der durch seine Substituenten Fe(1), C(32) und O(31) gebildeten Ebene.

Seine Umgebung kann trotzdem näherungsweise besser durch die eines sp<sup>2</sup>- als durch die eines sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatoms beschrieben werden. Die Valenzwinkel Fe(1)–C(31)–C(32)  $125.3 \pm 0.5^\circ$ , Fe(1)–C(31)–O(31)  $109.5 \pm 0.5^\circ$  und C(32)–C(31)–O(31)  $117.2 \pm 0.6^\circ$  liegen im Mittel näher bei  $120^\circ$  als bei  $109.5^\circ$ . Die Valenzwinkel, an denen Fe(2) beteiligt ist, weisen sehr kleine Werte auf: Fe(2)–C(31)–Fe(1)  $80.6 \pm 0.3^\circ$  und Fe(2)–C(31)–O(31)  $73.4 \pm 0.4^\circ$ . Solch kleine Valenzwinkel sind bei Kohlenstoffatomen, die eine Brückenfunktion zwischen zwei Metallatomen ausüben, die Regel; sie bewegen sich dort zwischen  $80$  und  $87^\circ$ <sup>6)</sup>.

Tab. 2. Die wichtigsten Abstände und Winkel.

a) Abstände a)

Atome	Abstand[Å]	Atome	Abstand[Å]
Fe(1)–Fe(2)	2.535(2)	Fe(2)–C(21)	1.833(10)
Fe(1)–C(11)	1.807(9)	Fe(2)–C(22)	1.807(9)
Fe(1)–C(12)	1.841(9)	Fe(2)–C(23)	1.755(11)
Fe(1)–C(13)	1.774(10)	Fe(2)–C(14)	2.383(8)
Fe(1)–C(14)	1.826(8)	Fe(2)–C(31)	1.920(8)
Fe(1)–C(31)	2.000(7)	Fe(2)–O(31)	2.040(5)
Fe(1)–O(31)	2.821(5)	C(21)–O(21)	1.119(10)
C(11)–O(11)	1.131(10)	O(22)–O(22)	1.118(10)
C(12)–O(12)	1.115(9)	C(23)–O(23)	1.144(11)
C(13)–O(13)	1.140(10)	C(38)–C(39)	1.50(1)
C(14)–O(14)	1.143(9)	C(31)–C(32)	1.49(1)
C(32)–C(33)	1.40(1)	C(31)–O(31)	1.431(8)
C(33)–C(34)	1.39(1)	O(31)–C(38)	1.47(1)
C(34)–C(35)	1.36(2)	C(33)–O(32)	1.35(1)
C(35)–C(36)	1.36(2)	C(40)–O(32)	1.42(1)
C(36)–C(37)	1.42(1)	C(37)–O(33)	1.34(1)
C(37)–C(32)	1.39(1)	C(41)–O(33)	1.41(1)
Fe–C <sub>CO</sub> Mittel:	1.806	C <sub>OO</sub> –O Mittel:	1.130
C–C <sub>phenyl</sub> Mittel:	1.387		

a) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Standardabweichung in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

**C123/72, Tab. 2a**

<sup>6)</sup> O. S. Mills und A. D. Redhouse, Chem. Commun. 1966, 444.

Tab. 2 (Fortsetzung)

b) Winkel <sup>a)</sup>

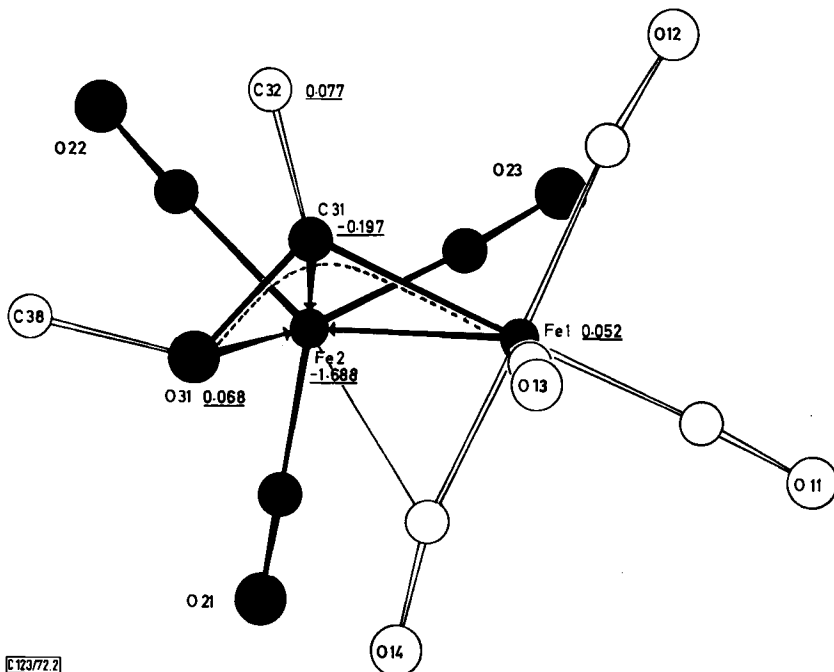
<u>Atome</u>	<u>Winkel [°]</u>	<u>Atome</u>	<u>Winkel [°]</u>
Fe(2)-Fe(1)-C(11)	117.1(3)	Fe(1)-Fe(2)-C(21)	119.3(3)
Fe(2)-Fe(1)-C(12)	102.5(3)	Fe(1)-Fe(2)-C(22)	140.6(3)
Fe(2)-Fe(1)-C(13)	136.8(3)	Fe(1)-Fe(2)-C(23)	79.2(3)
Fe(2)-Fe(1)-C(14)	63.8(2)	Fe(1)-Fe(2)-C(31)	51.1(2)
Fe(2)-Fe(1)-O(31)	48.3(2)	Fe(1)-Fe(2)-O(31)	75.3(2)
C(11)-Fe(1)-C(12)	89.4(4)	Fe(1)-Fe(2)-C(14)	43.4(2)
C(11)-Fe(1)-C(13)	99.8(4)	C(14)-Fe(2)-C(21)	81.1(4)
C(11)-Fe(1)-C(14)	87.9(4)	C(14)-Fe(2)-C(22)	165.3(4)
C(11)-Fe(1)-C(31)	164.5(4)	C(14)-Fe(2)-C(23)	102.9(4)
C(12)-Fe(1)-C(13)	99.3(4)	C(14)-Fe(2)-C(31)	76.1(3)
C(12)-Fe(1)-C(14)	162.6(4)	C(14)-Fe(2)-O(31)	68.6(3)
C(12)-Fe(1)-C(31)	89.3(3)	C(21)-Fe(2)-C(22)	99.6(4)
C(13)-Fe(1)-C(14)	98.1(4)	C(21)-Fe(2)-C(23)	95.6(5)
C(13)-Fe(1)-C(31)	95.7(4)	C(21)-Fe(2)-C(31)	150.0(4)
C(14)-Fe(1)-C(31)	88.7(3)	C(21)-Fe(2)-O(31)	110.8(3)
Fe(1)-C(31)-Fe(2)	80.6(3)	C(22)-Fe(2)-C(23)	91.8(4)
Fe(1)-C(31)-O(31)	109.5(5)	C(22)-Fe(2)-C(31)	97.7(4)
Fe(1)-C(31)-C(32)	125.3(5)	C(22)-Fe(2)-O(31)	97.7(3)
Fe(2)-C(31)-O(31)	73.4(4)	C(23)-Fe(2)-C(31)	108.2(4)
Fe(2)-C(31)-C(32)	138.2(5)	C(23)-Fe(2)-O(31)	149.8(3)
C(32)-C(31)-O(31)	117.2(6)	C(31)-Fe(2)-O(31)	42.2(3)
Fe(2)-O(31)-C(31)	64.4(4)	C(32)-C(33)-C(34)	120.2(9)
Fe(2)-O(31)-C(38)	120.9(5)	C(33)-C(34)-C(35)	119.3(10)
C(31)-O(31)-C(38)	120.6(6)	C(34)-C(35)-C(36)	122.8(9)
O(31)-C(38)-C(39)	107.1(7)	C(35)-C(36)-C(37)	118.4(10)
C(33)-O(32)-C(40)	118.6(8)	C(36)-C(37)-C(32)	120.3(10)
C(37)-O(33)-C(41)	119.5(9)	C(37)-C(32)-C(33)	118.8(8)
<u>Atome</u>	<u>Winkel [°]</u>	<u>Atome</u>	<u>Winkel [°]</u>
Fe(1)-C(11)-O(11)	176.9(8)	C(31)-C(32)-C(33)	120.4(7)
Fe(1)-C(12)-O(12)	173.1(8)	C(31)-C(32)-C(37)	120.6(8)
Fe(1)-C(13)-O(13)	177.8(8)	O(32)-C(33)-C(32)	115.5(8)
Fe(1)-C(14)-O(14)	163.2(7)	O(32)-C(33)-C(34)	124.3(9)
Fe(2)-C(21)-O(21)	177.5(9)	O(33)-C(37)-C(32)	117.3(8)
Fe(2)-C(22)-O(22)	176.3(9)	O(33)-C(37)-C(36)	122.5(9)
Fe(2)-C(23)-O(23)	175.5(8)		

C123/72, Tab. 2b

Die Bindung des Sauerstoffatoms O(31) an das Eisenatom Fe(2) muß aufgrund der gefundenen Geometrie als  $\pi$ -Bindung bezeichnet werden. Der Sauerstoff bindet als



Bestandteil des Carbensystems O(31)–C(31)–Fe(1), das als Dreizentren-4 $\pi$ -Elektronensystem angesehen werden kann, wobei formal 2 Elektronen vom Sauerstoff O(31) und zwei vom Eisenatom Fe(1) stammen. Würde der Sauerstoff als normaler Äthersauerstoff gebunden, so sollte man erwarten, daß die beiden Bindungen O(31)–C(31) und O(31)–C(38) annähernd in eine Ebene mit der Bindung O(31)–Fe(2) fielen. Diese für Ätherkomplexe typische Geometrie<sup>7)</sup> wird nicht beobachtet; vielmehr liegen die Bindungen des Sauerstoffs zu C(31) und C(38) in der Ebene des Carbensystems, und der Winkel C(31)–O(31)–C(38) entspricht mit  $120 \pm 0.6^\circ$  dem bei sp<sup>2</sup>-Hybridisierung am Sauerstoffatom zu erwartenden Wert.



Abbild. 2. Vereinfachte Ansicht des Bindungsgerüsts von 1

Durch die  $\pi$ -Bindung zu Fe(2) hat die Carbenkohlenstoff-Sauerstoffbindung C(31)–O(31) ( $1.431 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ) jeden Doppelbindungsanteil verloren; in Carben-Metall-Komplexen alkoxy-substituierter Carbene ist diese Bindung stets erheblich kürzer. Ihre Länge liegt dort zwischen  $1.315 \pm 0.006 \text{ \AA}$  in Enneacarbonyl-[methoxy(phenyl)carben]-dimangan<sup>8)</sup>,  $1.32 \pm 0.02 \text{ \AA}$  in *cis*-Tetracarbonyl-triphenylphosphin-[methoxy(methyl)carben]-chrom<sup>9)</sup> und  $1.33 \pm 0.02 \text{ \AA}$  in Pentacarbonyl-[methoxy(phenyl)carben]-chrom<sup>10)</sup>. Die drei im Komplex 1 beobachteten O<sub>sp<sup>2</sup></sub>–C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-Bin-

<sup>7)</sup> Vergleiche z. B. Dichloro(tris-tetrahydrofuran)(*p*-tolyl)-chrom: J. J. Daly und R. P. A. Sneed, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 736.

<sup>8)</sup> G. Huttner und D. Regler, Chem. Ber. **105**, 1230 (1972).

<sup>9)</sup> O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 1274.

<sup>10)</sup> O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 642.

bindungslängen [O(33)—C(41)  $1.41 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , O(32)—C(40)  $1.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$  und O(31)—C(38)  $1.47 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ] betragen im Mittel  $1.43 \text{ \AA}$  und zeigen, daß die Bindungsordnung von C(31)—O(31) nicht größer als eins sein kann. Die Bindungen des Phenylrings zu den Sauerstoffatomen O(32) und O(33) ( $1.35 \pm 0.01 \text{ \AA}$  und  $1.34 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ) sind demgegenüber wesentlich kürzer und liegen in dem Bereich, der für Arylätber-Sauerstoffbindungen typisch ist<sup>11,12</sup>.

Ebenso wie die Bindung C(31)—O(31) sollte auch die Eisen-Carben-Bindung Fe(1)—C(31) durch die  $\pi$ -Bindung des Carbenfragments an Fe(2) aufgeweitet sein. Diese Vermutung läßt sich nicht beweisen, da die Struktur eines analogen, einkernigen Carbenkomplexes nicht bekannt ist. In Tetracarbonyl-(1.3-dimethyl-imidazolinylden)-eisen<sup>5</sup>) wurde eine Fe—C<sub>Carben</sub>-Bindungslänge von  $2.007 \pm 0.005 \text{ \AA}$  beobachtet. Diese Eisen—C<sub>Carben</sub>-Bindung dürfte allerdings nach den an Chrom-Carben-Komplexen gemachten Beobachtungen<sup>13</sup>) wegen des stark elektronenschiebenden Charakters des Imidazolinylden-Liganden länger sein als der Abstand, den man für einen Eisentetracarbonylkomplex eines alkoxy-substituierten Carbens erwarten sollte. Im Komplex 1 muß zudem berücksichtigt werden, daß die einzelnen Abstände durch mögliche Spannungen im viergliedrigen Ringsystem Fe(1)—Fe(2)—O(31)—C(31) beträchtlich beeinflußt sein könnten.

Die Struktur einer Verbindung, die in ihrer Darstellung und Geometrie dem untersuchten Komplex sehr ähnlich ist, wurde von *Andrianov* und *Struchkov* bestimmt<sup>14</sup>). Die Reaktion von Dicarbonyl-( $\pi$ -cyclopentadienyl)- $\sigma$ -( $\beta$ -acetyl-vinyl)-eisen mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> führt zu einem dimeren Komplex, in dem das Gerüst des Ausgangskomplexes im wesentlichen erhalten ist. Eine vereinfachte Ansicht dieser Verbindung gibt Abbild. 3.

Die Reaktion, die zu diesem Komplex führt, gleicht der Darstellung des dimeren Carbenkomplexes 1 darin, daß ein für sich beständiger Eisenkomplex, der ein konjugiertes System aus einem Eisenatom und zwei weiteren Atomen enthält, sich über dieses System an einen Fe(CO)<sub>3</sub>-Rest anlagert. Das Reaktionsprodukt weist, wie Abbild. 3 zeigt, eine Geometrie auf, die mit der des Carbenderivats 1, soweit vergleichbar, sehr gut übereinstimmt. Kleinere Unterschiede zwischen beiden Strukturen bestehen in der Orientierung des Eisentricarbonyl-Dreibehns (vgl. Abbild. 2 und 3). Eine Carbonylgruppe des Dicarbonyl-( $\pi$ -cyclopentadienyl)- $\sigma$ -( $\beta$ -acetyl-vinyl)-eisen-Fragmentes bildet eine symmetrische Brücke zwischen den beiden Eisenatomen aus. In 1 ist diese Brückenbeziehung nur angedeutet [Fe(2)—C(14)  $2.383 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ]. Die Eisen-Eisen-Abstände stimmen in beiden Verbindungen ausgezeichnet überein ( $2.535 \text{ \AA}$  in 1 und  $2.56 \text{ \AA}$  im Vinyl-Komplex). Die Eisen-Vinyl-Bindung ist mit  $2.09 \text{ \AA}$  wesentlich länger als die Eisen-Carben-Bindung in 1. Der in der Vinylverbindung gefundene Fe—C<sub>Vinyl</sub>-Abstand von  $2.09 \text{ \AA}$  wird von *Churchill*<sup>15</sup>) als ein typischer

<sup>11</sup>) Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Soc. Special Publ. No. 11, 1958; No. 18, 1965.

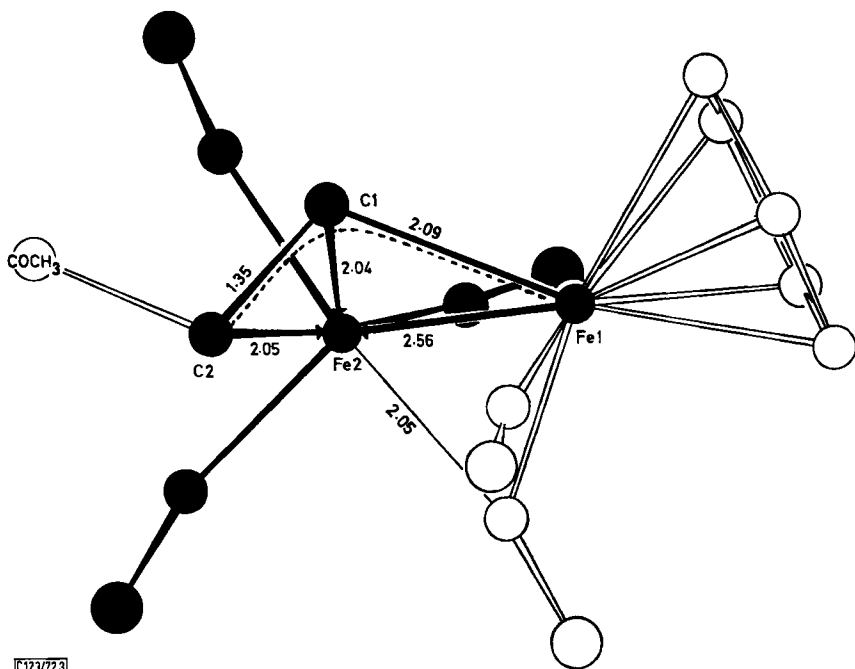
<sup>12</sup>) *I. L. Karle, H. Hauptmann, J. Karle und A. B. Wing*, Acta crystallogr. [Kopenhagen] 15, 837 (1962).

<sup>13</sup>) Eine Zusammenfassung geben: *G. Huttner und B. Krieg*, Chem. Ber. 105, 67 (1972).

<sup>14</sup>) *V. G. Andrianov und Yu. T. Struchkov*, J. Structur chem. 9, 845 (1968); engl. edition 9, 737 (1968), C. A. 69, 46832 g (1968).

<sup>15</sup>) *M. R. Churchill*, Perspectives in Structural Chemistry, Bd. III, S. 130, Herausgeber: *J. D. Dunitz und J. A. Ibers*, John Wiley and Sons, New York, London 1970.

Fe—C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Abstand angesehen. Der Abstand Fe(1)—C(31) in **1**, der  $2.000 \pm 0.007 \text{ \AA}$  beträgt, sollte dann ebenso als typisch für einen Fe—C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Abstand gelten können. Da die beiden Abstände nicht gleich lang sind, müssen in mindestens einer der beiden Verbindungen Ringspannungs- oder Konjugationseffekte zur Abstandsänderung führen, die die Werte von „typischen“ Fe—C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Einfachbindungsabständen abweichen lassen. Da die Spannungsverhältnisse in beiden Verbindungen sicher annähernd gleich sind, wird der Längenunterschied auf unterschiedlichen Doppelbindungsanteil



Abbild. 3. Vereinfachte Ansicht des Reaktionsprodukts von Dicarbonyl-( $\pi$ -cyclopentadienyl)- $\sigma$ -( $\beta$ -acetyl-vinyl)-eisen mit Enneacarbonyldeisen

der Fe—C-Bindungen in den beiden Komplexen zurückzuführen sein. Einen Anhaltspunkt dafür liefert auch die Beobachtung, daß die Bindung C(1)—C(2) im Ligandensystem der Vinylverbindung mit  $1.35 \text{ \AA}$  (Abbild. 3) einen sehr hohen Doppelbindungscharakter aufweist, während die ihr geometrisch äquivalente Bindung C(31)—O(31) in **1** die Länge einer C—O-Einfachbindung zeigt. Ebenso ist der Abstand C(31)—Fe(2) in **1** mit  $1.920 \pm 0.008 \text{ \AA}$  um  $0.12 \text{ \AA}$  kürzer als der strukturell vergleichbare Abstand C(1)—Fe(2) in Abbild. 3. Der Ersatz des Sauerstoffatoms in **1** durch ein Kohlenstoffatom im Vinyl-Eisen-Komplex und die Substitution des Fe(CO)<sub>4</sub>-Restes durch das C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>-Fragment erzeugen offenbar Unterschiede in der Ladungsverteilung, die stark genug sind, um die beobachteten Abstandsänderungen hervorzurufen.

Die Eisen—C<sub>Carbonyl</sub>-Bindungen zeigen Abstandswerte von  $1.755 \pm 0.011 \text{ \AA}$  bis  $1.841 \pm 0.009 \text{ \AA}$  und streuen um einen Mittelwert von  $1.806 \text{ \AA}$ , wenn man für die

Mittelwertbildung die lockere Brückenbeziehung Fe(2)–C(14) mit  $2.383 \pm 0.008 \text{ \AA}$  außer Betracht läßt. Die Längenunterschiede zwischen den Bindungen scheinen teilweise signifikant, sind jedoch kaum zu erklären. Einzig der vergleichsweise kurze Abstand Fe(2)–C(23) mit  $1.755 \pm 0.011 \text{ \AA}$  kann möglicherweise auf einen *trans*-Effekt des Sauerstoffatoms O(31) zurückgeführt werden [C(23)–Fe(2)–O(31)  $149.8 \pm 0.3^\circ$ ]. Die  $C_{\text{Carbonyl}}\text{--O}$ -Abstände betragen im Mittel  $1.130 \text{ \AA}$ ; die einzelnen Werte schwanken nur wenig um diesen Mittelwert ( $1.115 \pm 0.009 \text{ \AA}$  bis  $1.144 \pm 0.011 \text{ \AA}$ ).

Die Bindung C(31)–C(32) hat mit  $1.49 \pm 0.01 \text{ \AA}$  den für einen  $C_{sp^2}\text{--}C_{sp^2}$ -Abstand typischen Wert. Eine Konjugation der  $\pi$ -Elektronen des Phenylrings mit dem Carben-Fragment ist bei einem Winkel von  $70.4^\circ$  zwischen beiden  $\pi$ -Elektronensystemen nahezu auszuschließen. Der Einfluß, den der 2,6-Dimethoxy-phenyl-Substituent auf die Stabilität des zweikernigen Komplexes ausübt, muß daher auf induktiven und sterischen Effekten beruhen.

Die Bindungslängen im Phenylring haben im Mittel den für benzoide Systeme typischen Wert von  $1.387 \text{ \AA}$ . Keine der einzelnen Bindungen unterscheidet sich deutlich von diesem Mittelwert; die Bindungen zum Kohlenstoffatom C(35), die am weitesten vom Zentrum des Moleküls entfernt sind, scheinen mit  $1.36 \text{ \AA}$  am kürzesten. Diese scheinbare Verkürzung dürfte durch beträchtliche Wärmeschwingungen der beteiligten Atome zu erklären sein. Ähnliche Beobachtungen wurden auch an anderen Komplexen, die Phenylsubstituenten enthalten, gemacht.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für sein anregendes Interesse an dieser Arbeit und für die Überlassung von Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sind wir für die Unterstützung mit Sachmitteln dankbar. Die Bayerische Akademie der Wissenschaften hat für diese Untersuchung Rechenzeit an der Anlage TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums zur Verfügung gestellt. Herrn Dr. E. Winkler sind wir für die Hilfe bei der Züchtung von Einkristallen zu Dank verpflichtet.

[123/72]