

Gottfried Huttner* und Dieter Regler

Übergangsmetallkomplexe cyclischer π -Liganden, VIII¹⁾

Die Struktur von $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$, einem metallorganischen Derivat des Bullvalens

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

(Eingegangen am 26. Juli 1972)

Das von *Aumann* dargestellte metallorganische Bullvalen-Derivat $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Seine Struktur wurde röntgenographisch bestimmt ($R_1 = 5.2\%$). In der Verbindung ist der dreigliedrige Ring des Bullvalen-Systems aufgebrochen; das so entstandene Bicyclo[3.3.2]-deca-3,6,9-trien-2,8-diyI-Gerüst ist über zwei Doppelbindungen an eine $Fe(CO)_3$ -Einheit π -gebunden. Durch eine π -Allyl- und eine $Fe-C-\sigma$ -Bindung ist der Ligand mit einer weiteren $Fe(CO)_3$ -Gruppe koordiniert.

Transition Metal Complexes of Cyclic π -Ligands, VIII¹⁾

The Structure of $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$, an Organometallic Derivative of Bullvalene

$C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$, an organometallic derivative of bullvalene synthesized by *Aumann*, crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca* with 8 molecules per unit cell. The X-ray structure determination of the compound led to an agreement factor of $R_1 = 5.2\%$. In the complex the three membered ring of the bullvalene system has been opened; the resulting bicyclo[3.3.2]-deca-3,6,9-trien-2,8-diyI is π -bonded to one $Fe(CO)_3$ -group by two double bonds; to a second $Fe(CO)_3$ -group it is coordinated with a π -allylic- and an iron carbon σ -bond.

Die Struktur des freien Bullvalens^{1a)}, $C_{10}H_{10}$ (1) (Abb. 2), läßt erwarten, daß es unter Beibehaltung des Cyclopropanrings insgesamt drei olefinische Doppelbindungen zur Komplexbildung an Übergangsmetalle zur Verfügung stellen kann. Die räumliche Lage seiner Doppelbindungen erlaubt die Ausbildung von maximal zwei π -Bindungen an ein und dasselbe Zentralmetall. Komplexe des Typs $M(CO)_4$ -Bullvalen ($M = Cr, Mo, W$), in denen diese Bindungsvorstellung verwirklicht ist, wurden erstmals von *Aumann*²⁾ beschrieben. Verbindungen des Bullvalens mit Eisen als Zentralmetall scheinen weniger stabil zu sein und neigen zu umfangreichen Gerüstumlagerungen^{2,3)}. *Schrauzer* et al.⁴⁾ erhielten bei der Reaktion von $Fe_2(CO)_9$ mit Bullvalen die Verbindung 2 (Abb. 2), während *Aumann* als Hauptprodukt 3 (Abb. 2)

¹⁾ VII. Mitteil.: G. Huttner und O. S. Mills, Chem. Ber. 105, 3924 (1972), vorstehend. —

^{1a)} A. Amit, R. Huber und W. Hoppe, Acta crystallogr. [Copenhagen] B 24, 865 (1968).

²⁾ R. Aumann, Angew. Chem. 82, 811 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 800 (1970).

³⁾ R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 189 (1971).

⁴⁾ G. N. Schrauzer, P. Glockner, K. I. G. Reid und I. C. Paul, J. Amer. chem. Soc. 92, 4479 (1970).

isolierte. In dieser Verbindung postuliert er aufgrund $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen die Komplexierung einer Vinylcyclopropan-Gruppe unter Öffnung des Dreirings über eine π -Allyl- und eine σ -Bindung an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit. Diese Bindungsvorstellung konnte durch Röntgenstrukturanalyse von **3** bewiesen werden, die der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist.

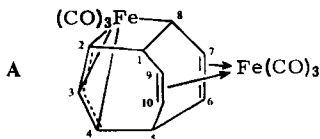
Kristallzüchtung

Die Züchtung brauchbarer Einkristalle erwies sich als schwierig^{5,6}. Die üblichen Methoden (langsam Abkühlen einer in der Wärme gesättigten Lösung oder die Diffusionsmethode) erbrachten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Mit folgendem Verfahren ließen sich inzwischen auch bei zahlreichen anderen Verbindungen gute Einkristalle erhalten:

Ca. 0.5 ml einer bei 0° annähernd gesättigten Lösung von **3** in Äther wurden in einem kleinen Schlenk-Rohr vorgelegt und durch ein U-förmiges Verbindungsstück (Rohrweite ca. 11 mm) mit einem zweiten Schlenk-Rohr verbunden, das etwa 4 ml Kieselgel enthielt (Fa. Merck, Körnung 0.05–0.2 mm, bei 150° ausgeheizt und mit N_2 beladen). Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Die Apparatur wurde sodann bei 0° aufbewahrt. Nach zwei Tagen war das gesamte Lösungsmittel über den Dampfraum vom Kieselgel aufgenommen worden; die beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels entstandenen Kristalle erwiesen sich als brauchbar.

Kristalldaten

Bullvalenhexacarbonyldisen, {6–7 : 9–10- η -(2–4- η -bicyclo[3.3.2]deca-3,6,9-trien-2,8-diyl)tricarboneisen}tricarboneisen, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6$ (**3**) (systematische Bezifferung s. A),



Mol.-Gew. 409.9, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$ (Int. Tab. Nr. 61⁷⁾), $a = 17.92 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $b = 12.61 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 13.28 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $V = 3001 \pm 3 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{rönt}} = 1.818 \pm 0.002 \text{ gcm}^{-3}$, $d_{\text{exp.}} = 1.804 \pm 0.015 \text{ gcm}^{-3}$ (Flotation in einer wäßrigen Lösung von K_2HgJ_4).

Intensitätsmessung

Zwei Kristalle (Spaltstücke, $0.35 \times 0.45 \times 0.55$ und $0.25 \times 0.60 \times 0.63$ mm, längste Ausdehnung parallel zu c) wurden unter Stickstoff in Mark-Röhrchen montiert und eingeschmolzen. Auf einem Zweikreisdiffraktometer (Fabrikat Stoé) wurden vom ersten Kristall Daten in den Schichten hkn mit $0 \leq n \leq 13$, und vom zweiten Kristall in den Schichten nkl mit $0 \leq n \leq 4$ im Bereich von $0 < \sin \theta/\lambda \leq 0.67$ gesammelt ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$,

⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. R. Aumann für die Überlassung der Substanzprobe.

⁶⁾ Über Schwierigkeiten bei der Züchtung von Einkristallen einer Bullvalen-Verbindung wurde schon früher berichtet: M. G. Newton und I. C. Paul, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3161 (1966).

⁷⁾ International Tables for X-Ray Crystallography (The International Union of Crystallography), 2nd Edition, Vol. I, S. 150, The Kynoch Press, Birmingham 1965.

Graphitmonochromator). Die gemessenen Intensitäten, deren Betrag größer war als ihre dreifache Standardabweichung, wurden nach Absorptions-⁸⁾, Lorentz- und Polarisationskorrektur in Strukturfaktoren umgerechnet. Nach der Skalierung⁹⁾ der beiden Datensätze (Übereinstimmungsfaktor 2.2%) ergaben sich insgesamt 1169 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren, auf denen die Beugungsanalyse aufbaut.

Strukturanalyse und Verfeinerung

Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode. Eine dreidimensionale Patterson-Synthese ließ die Lage der beiden Eisenatome erkennen. Einer anschließenden Fourier-Synthese, bei welcher die Strukturfaktoren mit den für die Schweratome berechneten Phasen versehen wurden, konnten die Parameter aller Leichtatome außer Wasserstoff entnommen werden ($R = 52\%$). Für die Verfeinerung des Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden Lage- und Temperaturparameter jeweils eines Atoms in einem Block zusammengefaßt. Nach 7 Zyklen ($R_1 = 9.6\%$) durfte die isotrope Verfeinerung des Strukturmodells als abgeschlossen gelten. In weiteren 3 Zyklen konnte bei anisotroper Behandlung der Wärmeschwingung der Atome (gleiche Blockeinteilung) ein Übereinstimmungswert von 6.2% erreicht werden. Nun wurden die Parameter der Wasserstoffatome unter der Annahme eines C-H-Abstandes von 1.08 Å berechnet und in die folgenden Rechnungen mit einbezogen, jedoch nicht mitverfeinert. Das endgültige Strukturmodell wurde nach weiteren drei Zyklen anisotroper Anpassungsrechnung erhalten ($R_1 = 5.2\%$). Dabei waren die Strukturfaktoren F_0 mit dem Gewicht $w^{1/2} = 1/(0.043 F_0 + 1.3)$ in die Rechnungen eingesetzt worden. Dieses Gewichtsschema ergab hinreichend konstante Werte $w^{1/2} \cdot |\Delta F|$ im gesamten Größenbereich von F_0 . Nach einer erneuten Berechnung der Wasserstofflagen zeigte eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese Restelektronendichten von maximal $\pm 0.5 \text{ eÅ}^{-3}$.

Die Streufaktorkurven stammten aus einer Arbeit von *Hanson et al.*¹⁰⁾. Die Rechnungen wurden mit Programmen aus der eigenen Arbeitsgruppe¹¹⁾ an der Rechenanlage TR440 des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls, aus der zugleich die Bezifferung der Atome zu entnehmen ist. Tab. 1 enthält die Atomparameter, in Tab. 2 sind die Bindungsabstände und Bindungswinkel zusammengefaßt. Auf eine Wiedergabe der Gegenüberstellung von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren wurde aus Gründen der Druckkostenersparnis verzichtet.

⁸⁾ Die Absorptionskorrektur wurde nach einer empirischen Methode von *North* und *Phillips* durchgeführt: *A. C. T. North* und *D. C. Phillips*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **A 24**, 351 (1968).

⁹⁾ *W. C. Hamilton*, *J. S. Rollett* und *R. A. Sparks*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **18**, 129 (1965).

¹⁰⁾ *H. P. Hanson*, *F. Herman*, *J. D. Lea* und *S. Skillman*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 1040 (1965).

¹¹⁾ Angaben über die verwendeten Programme: *G. Huttner* und *S. Lange*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **B28**, 2049 (1972).

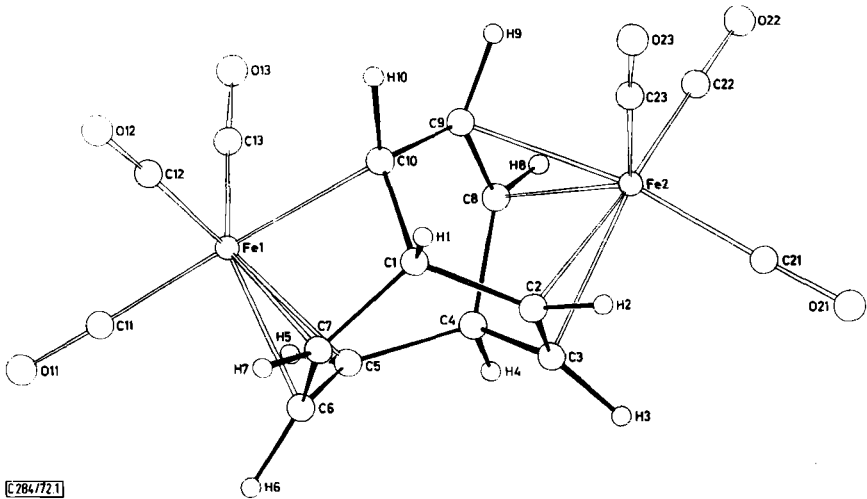


Abb. 1. Ansicht des Moleküls 3, aus der zugleich die Bezifferung der Atome zu entnehmen ist

Strukturbeschreibung

Brückenligand Bullvalen

Bullvalen (1) ist eines der bekanntesten Beispiele für die temperaturabhängige Gerüstumlagerung eines polycyclischen organischen Moleküls. Seine vier Sätze chemisch nicht äquivalenter Protonen lassen sich erst bei tiefer Temperatur (-85°) $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch unterscheiden¹²⁾. Die Röntgenstrukturanalyse von **1**^{1a)} konnte keine Anhaltspunkte für eine Valenztautomerie (bei Raumtemperatur) im

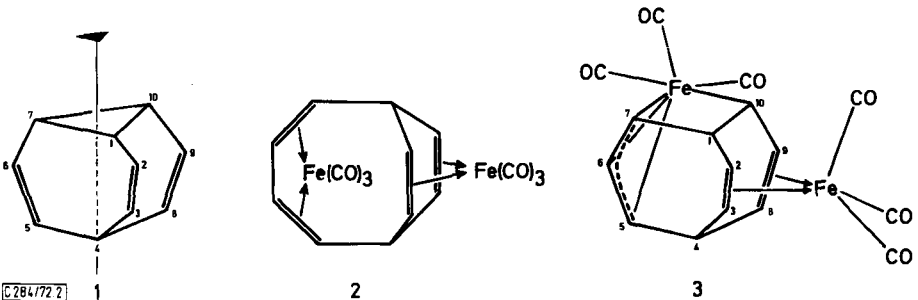


Abb. 2. Schematische Gegenüberstellung der Strukturen von Bullvalen (1) (vgl. l. c.^{1a)}) und (2-4: 7-10- η -bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen)bis(tricarbonylisen) (2) (l. c.⁴⁾) mit 3 (diese Arbeit)

Kristall erbringen. 1 weist annähernd C_3 -Symmetrie auf; die dreizählige Drehachse steht senkrecht auf der Ebene des Cyclopropanrings. Die am Cyclopropanring $C(1)-C(7)-C(10)$ (vgl. Abb. 2) fixierten Struktureinheiten $C(1)-C(2)-C(3)-C(4)$,

¹²⁾ G. Schröder, Angew. Chem. 75, 722 (1963).

C(4)–C(5)–C(6)–C(7) und C(4)–C(8)–C(9)–C(10) definieren Ebenen (maximale Abweichung 0.007 Å), welche untereinander im Winkel von 120° (118–122°) und senkrecht auf dem Cyclopropanring stehen.

Tab.1. Atomparameter von Σ

a) Lageparameter a) und anisotrope Temperaturfaktoren a)b)c)

Atom	\bar{x}/a	\bar{y}/b	\bar{z}/c	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Fe (1)	0.26095(7)	0.35286(11)	0.06635(10)	12.7(3)	23.6(7)	22.4(6)	1.7(5)	0.3(5)	- 2.6(7)
Fe (2)	0.01901(8)	0.30457(11)	0.20351(11)	13.4(4)	32.9(8)	26.7(7)	- 4.9(6)	- 1.0(6)	0.8(7)
C (1)	0.1460 (6)	0.2101 (7)	0.0804 (6)	20 (3)	30 (6)	16 (5)	- 2 (4)	-12 (4)	- 2 (4)
C (2)	0.0634 (5)	0.2345 (7)	0.0701 (7)	19 (3)	24 (6)	20 (5)	- 4 (4)	-12 (4)	- 3 (5)
C (3)	0.0407 (5)	0.3389 (8)	0.0449 (7)	11 (3)	42 (7)	30 (6)	-18 (4)	- 8 (3)	- 1 (5)
C (4)	0.0908 (5)	0.4306 (7)	0.0639 (9)	14 (3)	14 (5)	65 (8)	9 (3)	- 2 (5)	13 (6)
C (5)	0.1637 (7)	0.4275 (8)	0.0044 (8)	33 (5)	27 (6)	33 (6)	7 (4)	-19 (4)	7 (5)
C (6)	0.1894 (6)	0.3396 (9)	-0.0538 (7)	22 (4)	59 (8)	23 (5)	-12 (5)	-13 (4)	- 6 (5)
C (7)	0.1913 (5)	0.2384 (7)	-0.0120 (6)	16 (3)	22 (6)	21 (5)	5 (3)	-14 (4)	- 4 (4)
C (8)	0.0971 (6)	0.4297 (8)	0.1760 (7)	18 (4)	44 (7)	29 (6)	8 (4)	0 (4)	5 (5)
C (9)	0.1340 (6)	0.3474 (8)	0.2225 (7)	19 (4)	41 (7)	21 (5)	4 (4)	- 8 (4)	-20 (5)
C (10)	0.1809 (6)	0.2760 (7)	0.1646 (7)	26 (4)	30 (7)	15 (5)	4 (4)	- 3 (4)	- 4 (4)
C (11)	0.3251 (7)	0.4176 (8)	-0.0194 (8)	28 (4)	33 (7)	45 (7)	2 (4)	15 (5)	7 (6)
C (12)	0.3253 (6)	0.2502 (8)	0.1001 (7)	26 (4)	34 (6)	28 (5)	-15 (4)	3 (4)	-19 (5)
C (13)	0.2737 (6)	0.4455 (8)	0.1661 (8)	24 (4)	23 (6)	45 (7)	- 8 (4)	- 6 (4)	14 (5)
C (21)	-0.0760 (6)	0.2955 (11)	0.1683 (8)	17 (4)	111 (12)	21 (6)	5 (6)	1 (4)	-10 (7)
C (22)	0.0381 (6)	0.3775 (9)	0.3098 (10)	4 (3)	57 (9)	80 (9)	-14 (4)	- 7 (4)	13 (7)
C (23)	0.0381 (6)	0.1778 (7)	0.2637 (7)	20 (3)	20 (5)	30 (6)	- 9 (4)	-10 (4)	- 2 (4)
O (11)	0.3659 (6)	0.4593 (8)	-0.0698 (7)	44 (4)	109 (9)	54 (6)	-23 (5)	24 (4)	9 (6)
O (12)	0.3669 (5)	0.1822 (7)	0.1174 (7)	34 (4)	58 (7)	91 (7)	21 (4)	-14 (4)	12 (5)
O (13)	0.2803 (6)	0.5005 (7)	0.2325 (6)	46 (4)	55 (6)	53 (6)	-21 (4)	- 2 (4)	-28 (5)
O (21)	-0.1371 (5)	0.2923 (10)	0.1482 (8)	24 (4)	170 (13)	93 (8)	9 (5)	-30 (4)	-43 (8)
O (22)	-0.0275 (6)	0.4268 (8)	0.3779 (7)	36 (4)	98 (9)	68 (7)	- 7 (5)	19 (4)	-24 (6)
O (23)	0.0482 (5)	0.1010 (6)	0.3025 (6)	43 (4)	35 (5)	59 (5)	- 8 (4)	1 (4)	11 (5)

b) Berechnete Positionen der Wasserstoffatome d)

Atom	\bar{x}/a	\bar{y}/b	\bar{z}/c	Atom	\bar{x}/a	\bar{y}/b	\bar{z}/c
H (1)	0.1479	0.1257	0.0941	H (6)	0.2074	0.3516	-0.1305
H (2)	0.0224	0.1731	0.0820	H (7)	0.2259	0.1785	-0.0464
H (3)	-0.0135	0.3518	0.0115	H (8)	0.0729	0.4929	0.2202
H (4)	0.0697	0.5056	0.0369	H (9)	0.1280	0.3358	0.3026
H (5)	0.1985	0.4974	0.0064	H (10)	0.2002	0.2318	0.2292

Durch die Komplexbildung des Bullvalens in **3** ist die dreizählige Symmetrie des Ligandengerüsts aufgehoben. Eine Bindung des Cyclopropanrings, C(7)–C(10), ist aufgebrochen, wodurch die Ringspannung in Teilen des Moleküls weitgehend aufgehoben wird. Im Sinne einer Erniedrigung der Ringspannung und der Symmetrie im Gerüstliganden wirkt auch die Aufhebung der Planarität in den Gerüstfragmenten C(1)–C(2)–C(3)–C(4), C(4)–C(5)–C(6)–C(7) und C(4)–C(8)–C(9)–C(10)

Tab.2. Bindungsabstände und Bindungswinkel in **3**

a) Bindungsabstände in Å a)

Fe(1)–C(5)	2,146(11)	Fe(2)–C(2)	2,134(10)	C(1)–C(2)	1,519(14)
Fe(1)–C(6)	2,054(9)	Fe(2)–C(3)	2,186(10)	C(1)–C(7)	1,513(14)
Fe(1)–C(7)	2,174(9)	Fe(2)–C(8)	2,140(11)	C(1)–C(10)	1,527(13)
Fe(1)–C(10)	2,169(10)	Fe(2)–C(9)	2,145(10)	C(2)–C(3)	1,418(13)
Fe(1)–C(11)	1,813(11)	Fe(2)–C(21)	1,769(11)	C(3)–C(4)	1,486(13)
Fe(1)–C(12)	1,790(12)	Fe(2)–C(22)	1,756(13)	C(4)–C(5)	1,527(16)
Fe(1)–C(13)	1,781(11)	Fe(2)–C(23)	1,819(9)	C(4)–C(8)	1,494(15)
				C(5)–C(6)	1,427(15)
C(11)–O(11)	1,123(14)	C(21)–O(21)	1,129(14)	C(6)–C(7)	1,392(14)
C(12)–O(12)	1,159(14)	C(22)–O(22)	1,148(15)	C(8)–C(9)	1,377(14)
C(13)–O(13)	1,128(13)	C(23)–O(23)	1,113(12)	C(9)–C(10)	1,451(13)

b) Bindungswinkel in ° a)

C(5)–Fe(1)–C(6)	39,6(4)	C(6)–Fe(1)–C(10)	91,0(4)	C(7)–Fe(1)–C(13)	149,9(5)
C(5)–Fe(1)–C(7)	68,9(4)	C(6)–Fe(1)–C(11)	86,8(5)	C(10)–Fe(1)–C(11)	177,8(5)
C(5)–Fe(1)–C(10)	83,6(4)	C(6)–Fe(1)–C(12)	122,5(4)	C(10)–Fe(1)–C(12)	87,3(4)
C(5)–Fe(1)–C(11)	94,4(5)	C(6)–Fe(1)–C(13)	135,3(5)	C(10)–Fe(1)–C(13)	86,0(4)
C(5)–Fe(1)–C(12)	159,4(4)	C(7)–Fe(1)–C(10)	67,1(4)	C(11)–Fe(1)–C(12)	94,3(5)
C(5)–Fe(1)–C(13)	95,8(4)	C(7)–Fe(1)–C(11)	111,3(4)	C(11)–Fe(1)–C(13)	95,2(5)
C(6)–Fe(1)–C(7)	38,3(4)	C(7)–Fe(1)–C(12)	90,6(4)	C(12)–Fe(1)–C(13)	101,9(5)
C(2)–Fe(2)–C(3)	38,3(4)	C(3)–Fe(2)–C(9)	83,8(3)	C(8)–Fe(2)–C(23)	126,9(4)
C(2)–Fe(2)–C(8)	85,4(4)	C(3)–Fe(2)–C(21)	85,9(4)	C(9)–Fe(2)–C(21)	166,3(5)
C(2)–Fe(2)–C(9)	81,0(3)	C(3)–Fe(2)–C(22)	136,2(5)	C(9)–Fe(2)–C(22)	92,5(4)
C(2)–Fe(2)–C(21)	96,5(4)	C(3)–Fe(2)–C(23)	124,3(4)	C(9)–Fe(2)–C(23)	89,4(4)
C(2)–Fe(2)–C(22)	171,6(4)	C(8)–Fe(2)–C(9)	37,5(4)	C(21)–Fe(2)–C(22)	88,6(5)
C(2)–Fe(2)–C(23)	86,1(4)	C(8)–Fe(2)–C(21)	129,2(5)	C(21)–Fe(2)–C(23)	103,9(6)
C(3)–Fe(2)–C(8)	64,8(3)	C(8)–Fe(2)–C(22)	86,2(4)	C(22)–Fe(2)–C(23)	99,2(5)
C(21)–Fe(2)–M(23)	91,2 ^{e)}	C(22)–Fe(2)–M(23)	154,7	C(23)–Fe(2)–M(23)	105,4
C(21)–Fe(2)–M(89)	147,9 ^{e)}	C(22)–Fe(2)–M(89)	89,4	C(23)–Fe(2)–M(89)	108,1
Fe(1)–C(11)–O(11)	177,7(10)	Fe(1)–C(13)–O(13)	176,5(9)	Fe(2)–C(22)–O(22)	178,4(11)
Fe(1)–C(12)–O(12)	176,9(9)	Fe(2)–C(21)–O(21)	177,7(11)	Fe(2)–C(23)–O(23)	178,0(10)

Tab. 2 (Fortsetzung)

C (2)-C (1)-C (7) 113.7(7)	C (3)-C (4)-C (8) 102.1(8)	C (1)-C (7)-C (6) 121.8(8)
C (2)-C (1)-C (10) 110.7(8)	C (5)-C (4)-C (8) 116.9(9)	Fe (2)-C (8)-C (4) 97.3(7)
C (7)-C (1)-C (10) 104.3(8)	Fe (1)-C (5)-C (4) 120.5(7)	Fe (2)-C (8)-C (9) 71.4(6)
Fe (2)-C (2)-C (1) 111.9(6)	Fe (1)-C (5)-C (6) 66.7(6)	C (4)-C (8)-C (9) 119.2(8)
Fe (2)-C (2)-C (3) 72.9(5)	C (4)-C (5)-C (6) 125.2(10)	Fe (2)-C (9)-C (8) 71.1(6)
C (1)-C (2)-C (3) 119.3(8)	Fe (1)-C (6)-C (5) 73.6(6)	Fe (2)-C (9)-C (10) 109.8(7)
Fe (2)-C (3)-C (2) 68.8(5)	Fe (1)-C (6)-C (7) 75.5(5)	C (8)-C (9)-C (10) 120.6(8)
Fe (2)-C (3)-C (4) 95.6(6)	C (5)-C (6)-C (7) 120.3(9)	Fe (1)-C (10)-C (1) 94.2(6)
C (2)-C (3)-C (4) 120.6(8)	Fe (1)-C (7)-C (1) 94.4(5)	Fe (1)-C (10)-C (9) 115.1(7)
C (3)-C (4)-C (5) 114.1(9)	Fe (1)-C (7)-C (6) 66.2(5)	C (1)-C (10)-C (9) 119.3(9)

Fußnoten zu den Tabellen 1-3

- a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten, jeweils angegebenen Dezimalstelle.
- b) Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:
 $T = \exp - (h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hbl_{13} + 2klb_{23})$.
- c) Obwohl nach *Hamiltons R-Faktortest* [W. C. Hamilton, *Statistics in Physical Science*, S. 157ff, The Ronald Press, New York 1964] das Absinken des *R*-Wertes von 9.6% bei isotroper auf 5.2% bei anisotroper Verfeinerung des Strukturmodells hochsignifikant ist, scheinen manche der anisotropen Temperaturfaktoren physikalisch nicht sehr sinnvoll. Beim Kohlenstoffatom C(22) fällt die Richtung größter Temperaturbewegung annähernd mit der Bindungsrichtung Fe(2)-C(22) zusammen, während für eine hierzu senkrecht stehende Richtung eine fast verschwindende Temperaturbewegung berechnet wird.
- d) Für die Wasserstoffatome wurde ein Temperaturfaktor *B*_{isotrop} von 5.0 Å² angesetzt.
- e) Die Punkte M(23) und M(89) markieren die Mittelpunkte zwischen den olefinischen Doppelbindungen C(2)-C(3) bzw. C(8)-C(9).
- f) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Abweichung des jeweiligen Atoms aus der besten Ebene.

(Abweichungen der einzelnen Atome aus den besten Ebenen dieser Gerüstfragmente siehe Tab. 3). Restspannungen scheinen besonders in den an Fe(1) gebundenen Strukturfragmenten durch Spannungen im viergliedrigen Ring Fe(1)-C(7)-C(1)-C(10) induziert. Das Abstandsmuster der an der komplexen Bindung nicht unmittelbar beteiligten Strukturfragmente des Ligandgerüsts entspricht weitgehend dem des freien Bullvalens.

Tab. 3

Beste Ebenen in $\underline{2}$

Nr.	Atome f)					Winkel zwischen den Ebenen		
1	C (1)(-0.045)	C (2)(0.097)	C (3)(-0.099)	C (4)(0.047)	127.9°	95.9°	92.6°	
2	C (4)(0.084)	C (5)(-0.195)	C (6)(0.198)	C (7)(-0.086)		126.7°	60.7°	
3	C (4)(-0.029)	C (8)(0.061)	C (9)(-0.063)	C (10)(0.030)			93.7°	
4	Fe (1)(0.009)	C (1)(0.017)	C (7)(-0.013)	C (10)(-0.012)				
Nr.					2	3	4	

Die Abstände C(5)-C(6) und C(6)-C(7) weisen für Allyl-Fe(CO)₃-Verbindungen typische Werte auf [C-C_{Allyl}, Mittelwert in **3**: 1.41 ± 0.02 Å; in (1,3,5-Cyclooctatrien)hexacarbonyldiisen¹³): 1.41 ± 0.02 Å; in (π-Cycloundeca-allyl)heptacarbonyldiisen¹⁴): 1.42 ± 0.01 Å]. Die zur π-Bindung an Fe(2) herangezogenen Doppelbindungen C(2)-C(3) und C(8)-C(9) mit einem Mittelwert von 1.40 ± 0.02 Å

¹³) F. A. Cotton und W. T. Edwards, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 843 (1968).

¹⁴) P. F. Lindley und O. S. Mills, *J. chem. Soc. [London] A* **1970**, 38.

¹⁵) M. B. Hursthouse, A. G. Massey, A. J. Tomlinson und D. S. Urch, *J. organomet. Chem.* **21**, 51 (1970).

sind gut vergleichbar mit den bei anderen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen nicht konjugierter Diene beobachteten Abständen ($1.39 \pm 0.02 \text{ \AA}$ in **2** und $1.39 \pm 0.03 \text{ \AA}$ in (Tetrafluorbenzobicyclo[2.2.2]octatrien)tricarboneisen¹⁵⁾).

Eine Analyse der anisotropen Temperaturfaktoren von **3** erbrachte keine Anhaltspunkte für das Vorliegen einer Valenztautomerie im Kristall.

Die Metall-Ligand-Bindungen

Für die Betrachtung der Metall-Ligand-Bindungen kann man sich **3** in zwei Struktureinheiten zerlegt denken: Ein 1,4-Cycloheptadien-Fragment, das an $\text{Fe}(2)$ gebunden ist, und ein σ -Alkyl- π -allyl-tricarboneisen-Bruchstück (Zentralmetall $\text{Fe}(1)$). Beide Metallatome sind fünffach koordiniert.

Der Versuch, pentakoordinierten Zentralatomen definierte Koordinationspolyeder zuzuordnen, stößt in der Praxis nicht selten auf Schwierigkeiten. Wie verschiedene theoretische Ansätze zeigen^{16,17)}, lassen sich fünf Liganden um ein Zentralmetall auf zweierlei Weise so anordnen, daß für das gesamte System ein Energieminimum resultiert. Die *trigonale Bipyramide* stellt dabei die energieniedrigste Anordnung dar. Nur wenig energiereicher (ca. 5 kcal mol^{-1} ^{16,17,18)}) ist die Gruppierung der Liganden an den Ecken einer *tetragonalen Pyramide*. Das Zentralatom muß dabei nicht notwendig in der Basisfläche dieser Pyramide liegen; vielmehr wurde von *Zemann*¹⁶⁾ ein Erwartungswert für die apicalen Winkel¹⁹⁾ von 104° ²⁰⁾ errechnet.

Aus der geringen Energiedifferenz beider möglicher Koordinationspolyeder erklärt sich die kinetische Labilität trigonal gebauter Verbindungen. Für die Mehrzahl der Isomerisierungsreaktionen solcher Moleküle bildet die sogenannte *Berry-Pseudorotation*²¹⁾ die mechanistische Erklärung. Dabei wird, ohne Lösung von Bindungen, eine Verzerrung der trigonalen Bipyramide der Art gefordert, daß im Zwischenzustand eine tetragonale Pyramide vorliegt²²⁾.

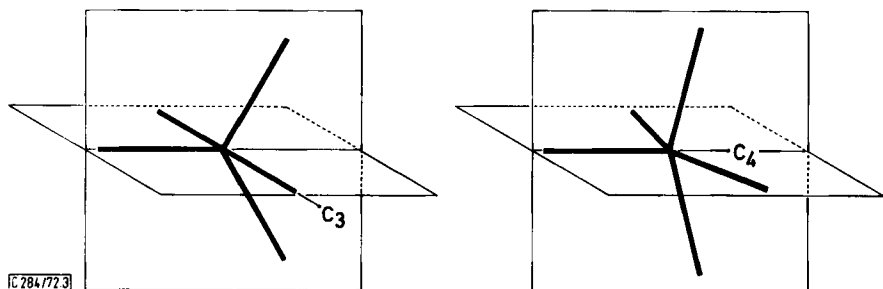


Abb. 3. Vergleichende Gegenüberstellung von trigonaler Bipyramide und tetragonaler Pyramide. Die für die wechselseitige Umwandlung beider Koordinationspolyeder ineinander erforderlichen Winkeländerungen liegen zwischen 4 und 16°

16) J. Zemann, Z. anorg. allg. Chem. **324**, 241 (1963).

17) R. J. Gillespie, J. chem. Soc. [London] **1963**, 4672.

18) Vgl. dazu auch L. Sacconi, Pure appl. Chem. **17**, 95 (1968).

19) Unter apicalen Winkeln sollen Winkel zwischen der Bindung des Zentralmetalls zur Pyramidenspitze einerseits und den Bindungen zu den Liganden in der Basisfläche andererseits verstanden werden.

20) Dieser Wert wurde für AB_5 -Moleküle unter der Voraussetzung gleicher Bindungslängen zu allen Liganden berechnet.

21) R. S. Berry, J. chem. Physics **32**, 933 (1960).

22) Vgl. dazu auch P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, Angew. Chem. **83**, 691 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 687 (1971).

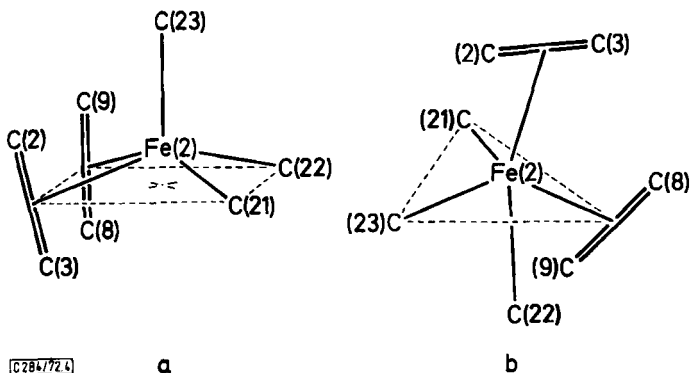


Abb. 4. Die Koordination an Fe(2) bei tetragonal pyramidalen (a) und trigonal bipyramidalen (b) Beschreibung der Umgebung von Fe(2)

Abb. 3 stellt beide Idealmodelle^{16,17} einander gegenüber. Sie soll verdeutlichen, daß die wechselseitige Umwandlung der Koordinationspolyeder ineinander durch vergleichsweise kleine Valenzwinkeländerungen bewirkt wird.

Für die statische Betrachtungsweise des Strukturchemikers darf aus der geringen Energiedifferenz beider Idealmodelle gefolgert werden: Neben Wechselwirkungen bindender und nichtbindender Elektronenpaare am Zentralatom sollten Abweichungen eines Strukturmodells von dem einen oder anderen Idealmodell im wesentlichen durch sterische Effekte nicht gleichwertiger oder polyfunktioneller Liganden hervorgerufen werden¹⁸. Wegen der geringen Differenz in den Valenzwinkeln bei trigonal bipyramidalen und tetragonal pyramidalen Koordination führen auch geringfügige Abweichungen eines Realmodells in der Regel zu einer Unsicherheit bezüglich der besten Beschreibungsmöglichkeit. Die Zuordnung eines Realmodells zu dem einen oder anderen Koordinationspolyeder setzt aber notwendig seinen Vergleich mit einem Idealmodell voraus. Im Falle fünffach koordinierter Zentralatome enthält wegen der beschriebenen Unsicherheit eine diesbezügliche Entscheidung mit wenigen Ausnahmen eine gewisse Willkür des Betrachters.

π -(1,4-Cycloheptadien)tricarbonylisen als Struktureinheit der Verbindung

Der Cycloheptadienring C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(8)–C(9)–C(10) liegt in Wannenform vor; die „olefinischen“ Kohlenstoffatome C(2), C(3), C(8) und C(9) liegen annähernd in einer Ebene (maximale Abweichung 0.022 Å). Die Ebenen C(3)–C(4)–C(8) und C(1)–C(2)–C(9)–C(10) (maximale Abweichung 0.006 Å) bilden mit der Ebene der „Olefin-C-Atome“ Winkel von 126.7 bzw. 129.5°.

Die Mittelpunkte zwischen den olefinischen Doppelbindungen, M(23) und M(89), liegen zusammen mit den hierzu annähernd *trans*-ständigen Kohlenstoffatomen C(22) und C(21) in brauchbarer Näherung in einer Ebene (Abweichung maximal 0.061 Å). Die Abwinkelung der zueinander annähernd *trans*-ständigen Liganden an Fe(2), M(23) und C(22) bzw. M(89) und C(21), erfolgt für alle vier Liganden gleichsinnig so, daß sie von C(23) weggedrängt scheinen. In Übereinstimmung mit diesen Befunden läßt sich die Koordinationssphäre an Fe(2) als annähernd tetragonal-pyramidal beschreiben (vgl. Abb. 4a). Die Basisfläche der Pyramide wird von den Mittelpunkten der olefinischen Doppelbindungen M(23) und M(89) sowie den C-Atomen

C(21) und C(22) zweier CO-Liganden besetzt; die Pyramidenspitze bildet C(23). Die Bindung Fe(2)–C(23) steht im Winkel von 85° zur Basisfläche und ist mit $1.819 \pm 0.009 \text{ \AA}$ um mehr als sechs Standardabweichungen länger als der Mittelwert der vergleichbaren äquatorialen Fe(2)–C_{CO}-Bindungen Fe(2)–C(21) und Fe(2)–C(22) (1.762 \AA , Abweichung vom Mittelwert 0.007 \AA). Das Zentralmetall Fe(2) liegt um 0.46 \AA über der Ebene der Basisliganden. Die apicalen Winkel¹⁹⁾ betragen im Mittel 104.2° mit den Extremwerten 99.2 und 108.1° .

Eine andere Beschreibungsmöglichkeit der Koordination an Fe(2) ist die einer trigonalen Bipyramide (vgl. Abb. 4b). Fe(2) liegt zusammen mit M(89), C(21) und C(23) in guter Näherung in der äquatorialen Ebene dieser Bipyramide (maximale Abweichung 0.029 \AA). Die Winkel zwischen den äquatorialen Liganden betragen 147.9° [C(21)–Fe(2)–M(89)], 108.1° [M(89)–Fe(2)–C(23)] und 103.9° [C(21)–Fe(2)–C(23)]. Die axialen Bindungspartner M(23) und C(22) stehen im Winkel von 72.1 bzw. 81.9° zur äquatorialen Ebene. Die Abwinkelung dieser axialen Liganden aus der idealen *trans*-Lage [M(23)–Fe(2)–C(22) 154.7°] erfolgt in die durch Aufweitung des Winkels C(21)–Fe(2)–M(89) entstandene Lücke. Ähnliche Verzerrungen einer trigonal bipyramidalen Koordinationssphäre bei Eisen(0)-Komplexen wurden mehrfach gefunden^{23, 24)}. Der signifikant verlängerte Abstand Fe(2)–C(23) kann jedoch bei dieser Beschreibung der Koordination an Fe(2) nicht erklärt werden.

Eine tetragonal pyramidale Koordination wird im übrigen auch von *Hursthouse* et al.¹⁵⁾ für (Tetrafluorbenzobicyclo[2.2.2]octatrien)tricarbonylisen, das als vergleichbare Struktureinheit ein (1,4-Cyclohexadien)tricarbonylisen enthält, gefordert. In Bis(1,3-cyclohexadien)monocarbonylisen²⁵⁾ scheint ebenfalls tetragonal pyramidale Koordination vorzuziehen.

Die Bindungen des Zentralmetalls Fe(2) zu den C-Atomen des Olefinliganden liegen im Mittel bei 2.15 \AA . Der Mittelwert entsprechender Bindungen in **2**, das als vergleichbares Strukturfragment ein (1,4-Cyclohexadien)tricarbonylisen enthält, liegt ebenfalls bei 2.15 \AA (vgl. Abb. 2). Für Monoolefintetracarbonylisen-Komplexe wurden Fe–C_{Olefin}-Bindungslängen im Bereich von 2.12 – 2.15 \AA gefunden^{26, 27)}. Diese Werte geben einen guten Anhaltspunkt für den Erwartungswert entsprechender Bindungen in Tricarbonylisen-Komplexen nicht konjugierter Diene²⁸⁾. Ein direkter Vergleich scheint jedoch nicht unbedingt zulässig, da elektronische (*trans*-Einfluß, interelektronische Wechselwirkungen) und sterische (Ringspannung in cyclischen 1,4-Dienen) Effekte die Abstandswerte modifizieren können. Die relativ große Streuung der Einzelmessungen in **3** (2.134 – 2.186 \AA) ist möglicherweise durch Restspannungen im gesamten Ligandengerüst bedingt.

23) G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber. **105**, 2714 (1972).

24) G. Huttner und D. Regler, Chem. Ber. **105**, 2726 (1972).

25) C. Krüger und Yi-Hung Tsay, Angew. Chem. **83**, 250 (1971).

26) M. I. Davis und C. S. Speed, J. organomet. Chem. **21**, 401 (1970).

27) C. Krüger, J. organomet. Chem. **22**, 697 (1970).

28) In Tricarbonylisen-Komplexen konjugierter Diene wurden Fe–C_{Olefin}-Bindungslängen im Bereich von 2.05 – 2.09 \AA gefunden (vgl. dazu auch I. c.²⁶⁾ sowie die dort zitierte Literatur).

σ -Alkyl- π -allyl-tricarbonylisen als Struktureinheit der Verbindung 3

Die an der komplexen Bindung zu Fe(2) nicht beteiligte, dritte Doppelbindung C(5)–C(6) des Bullvalenliganden bildet nach Lösung der Bindung C(7)–C(10) des Cyclopropanrings ein Allylsystem C(5)–C(6)–C(7) aus, das durch π -Bindung an Fe(1) stabilisiert wird. Nach Öffnung des Dreirings verbleibt eine weitere Valenz an C(10), die durch σ -Bindung an Fe(1) abgesättigt wird (vgl. dazu 1 und 3 in Abb. 2).

Dem Zentralatom Fe(1) läßt sich ein trigonal pyramidalen Koordinationspolyeder zuordnen. Zwei CO-Gruppen, CO(12) und CO(13), nehmen zusammen mit der Allylgruppe C(5)–C(6)–C(7) äquatoriale Positionen ein; eine CO-Gruppe, CO(11), sowie das σ -gebundene C-Atom C(10) besetzen die axialen Positionen. Die Kohlenstoffatome der äquatorialen CO-Liganden liegen mit dem Zentralmetall Fe(1) und dem mittleren C-Atom C(6) des Allylfragments in guter Näherung in einer Ebene (maximale Abweichung 0.042 Å). Der Winkel zwischen den beiden äquatorialen Bindungspartnern C(12) und C(13) ist gegenüber dem Erwartungswert von 120° signifikant verkleinert ($101.9 \pm 0.5^\circ$). Dadurch wird dem Raumbedarf des dritten äquatorialen Substituenten, der Allylgruppe C(5)–C(6)–C(7), Rechnung getragen.

Das Allylsystem ist, bedingt durch die Spannung im viergliedrigen Ring Fe(1)–C(7)–C(1)–C(10), bezüglich der äquatorialen Ebene unsymmetrisch fixiert. Die Abweichungen von C(5) und C(7) aus dieser Ebene betragen 0.26 bzw. 0.89 Å. Die Fe–C_{Allyl}-Bindungen zu den beiden äußeren C-Atomen des Allylsystems C(5) und C(7) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich (Mittelwert 2.16 ± 0.01 Å), während die Bindung Fe(1)–C(6) zum zentralen C-Atom des Allylsystems mit 2.054 ± 0.009 Å signifikant kürzer ist. Ein solches Abstandsmuster wurde auch bei anderen Allyl-tricarbonylisen-Komplexen gefunden^{13, 29}). Bemerkenswert erscheint, daß die durch die Kohlenstoffatome des Allylsystems definierte Ebene annähernd parallel zu der Ebene liegt, die durch die C-Atome C(11), C(12) und C(13) der CO-Liganden aufgespannt wird (4.2°).

Die Fe–C_{sp³}-Bindungslänge Fe(1)–C(10) scheint mit 2.17 ± 0.01 Å gegenüber dem von Churchill³⁰) angegebenen Wert von 2.11 Å etwas aufgeweitet. Wegen der Ringspannung im viergliedrigen Ring Fe(1)–C(7)–C(1)–C(10) darf jedoch die Bindung Fe(1)–C(10) nicht unbedingt als typisch für eine Fe–C_{sp³}-Bindung gelten.

Die äquatorialen Fe–C_{CO}-Bindungslängen Fe(1)–C(12) und Fe(1)–C(13) sind gleich lang (Mittelwert 1.785 ± 0.005 Å). Die Bindung zu dem zu C(10) transständigen, axialen C_{CO}-Bindungspartner C(11) scheint mit 1.813 ± 0.011 Å geringfügig länger.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Überlassung von Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Förderung dieser Arbeit mit Sachmitteln. Die Bayerische Akademie der Wissenschaften hat diese Untersuchung durch Bewilligung von Rechenzeit an der Rechenanlage Telefunken TR440 des Leibniz-Rechenzentrums, München, ermöglicht.

²⁹) F. A. Cotton und J. Takats, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2031 (1968).

³⁰) M. R. Churchill, Perspectives in Structural Chemistry (Herausgeber J. D. Dunitz und J. A. Ibers), Bd. III, S. 130f, John Wiley and Sons, New York, London 1970.