

Übergangsmetallkomplexe cyclischer  $\pi$ -Liganden, IX<sup>1)</sup>**Die Struktur von  $(C_8H_{10})_2Fe$ , einem Komplex mit zwei verschiedenen valenztautomeren  $C_8H_{10}$ -Liganden**

Gottfried Huttner\* und Vera Bejenke

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

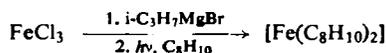
Eingegangen am 13. September 1973

Durch eine Röntgenbeugungsanalyse wurde die Struktur des Komplexes  $[1-6-\eta-(1,3,5\text{-Cyclooctatrien})](2-5-\eta\text{-bicyclo}[4.2.0]\text{octa-2,4-dien})\text{eisen}(0)$ ,  $[(C_8H_{10})_2Fe]$  (1), bestimmt: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 861 \pm 1$  pm,  $b = 2131 \pm 2$  pm,  $c = 1139 \pm 1$  pm,  $\beta = 143.0 \pm 0.08^\circ$ ,  $Z = 4$ ; 1064 unabhängige von Null verschiedene Strukturamplituden,  $R_1 = 0.059$ . Im Komplexmolekül sind beide valenztautomeren Formen des Cyclooctatriens als Liganden enthalten. Einer der  $C_8H_{10}$ -Liganden ist als 1,3,5-Cyclooctatrien über seine drei  $\pi$ -Elektronenpaare mit dem Eisen koordiniert. Der andere ist als Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien mit seinen vier ungesättigten Kohlenstoffatomen an das Metall gebunden; das in ihm enthaltene Cyclobutan-Fragment ist planar. Die koordinativ gebundenen Teile beider Liganden sind eingebnet. Die Abstände zwischen den an der komplexen Bindung beteiligten Kohlenstoffatomen zeigen keine nennenswerte Längenalternanz und streuen nur wenig um einen Mittelwert von 141.5 pm. In beiden Ringsystemen deuten Abstände und Winkel eine merkliche Ringspannung an.

**Transition Metal Complexes of Cyclic  $\pi$ -Ligands, IX<sup>1)</sup>****The Structure of  $(C_8H_{10})_2Fe$ , a Complex Containing Two Different Valence Tautomeric  $C_8H_{10}$ -Ligands**

The structure of  $[1-6-\eta-(1,3,5\text{-cyclooctatriene})](2-5-\eta\text{-bicyclo}[4.2.0]\text{octa-2,4-diene})\text{iron}(0)$ ,  $[(C_8H_{10})_2Fe]$  (1), has been determined by X-ray diffraction: Space group  $P2_1/c$ ,  $a = 861 \pm 1$  pm,  $b = 2131 \pm 2$  pm,  $c = 1139 \pm 1$  pm,  $\beta = 143.0 \pm 0.08^\circ$ ,  $Z = 4$ ; 1064 independent non zero structure amplitudes,  $R_1 = 0.059$ . In the complex, two valence tautomeric forms of cyclooctatriene function as ligands. One of the  $C_8H_{10}$ -ligands is coordinated to the iron atom via the three  $\pi$ -electron pairs of a 1,3,5-cyclooctatriene moiety. The other one is bonded to the metal by the four unsaturated carbon atoms of a bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene system which contains a planar cyclobutane fragment. The coordinatively bonded parts of both ligands are planar. No marked alternation of bond lengths is observed for the bonds between the carbon atoms involved in coordinative bonding; individual bond lengths differ only slightly from their mean value of 141.5 pm. In both ring systems, distances and angles indicate some steric strain.

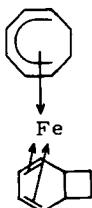
Nach dem Schema



1

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: G. Huttner und D. Regler, Chem. Ber. 105, 3936 (1972). — 1a) J. Müller und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. 5, 275 (1966).

haben Müller und Fischer<sup>1a)</sup> den Eisenkomplex [1-6- $\eta$ -(1,3,5-Cyclooctatrien)]-(2-5- $\eta$ -bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien)eisen(0),  $[(C_8H_{10})_2Fe]$  (**1**), erhalten und durch spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen, daß die beiden  $C_8H_{10}$ -Liganden in zwei verschiedenen valenztautomeren Formen an das Zentraleisen gebunden sind. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **1** ist der Inhalt der vorliegenden Arbeit. Die Analyse dieses Moleküls erschien aus folgenden Gründen als besonders lohnend:



Da die beiden Valenztautomeren des Cyclooctatriens nebeneinander vorliegen, ist es möglich, sie unmittelbar zu vergleichen. Der Einfluß des Metalls auf die Konformation der Liganden kann untersucht, sowie die mit anderen Methoden nur schwer zu entscheidende Frage nach der *exo*- oder *endo*-Stellung der gesättigten Molekülreste eindeutig beantwortet werden. Durch Vergleich der Bindungsabstände im Komplex **1** mit den Bindungsabständen in anderen ähnlich gebauten Verbindungen können möglicherweise Erkenntnisse zur Bindungsvorstellung in metallorganischen  $\pi$ -Komplexen gewonnen werden.

### Kristalldaten

$(C_8H_{10})_2Fe$  (**1**), [1-6- $\eta$ -(1,3,5-Cyclooctatrien)](2-5- $\eta$ -bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien)eisen(0), Mol.-Masse 268,2, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c^2$ ,  $a = 861 \pm 1$  pm,  $b = 2131 \pm 2$  pm,  $c = 1139 \pm 1$  pm,  $\beta = 143,0 \pm 0,08^\circ$ ,  $V = (1258 \pm 6) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{rönt}} = 1,417 \pm 0,007$  g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup><sup>3)</sup>.

### Intensitätsmessung

Ein Spaltstück der Größe  $0,3 \times 0,25 \times 0,6$  mm wurde unter Stickstoff in eine Glas-kapillare eingeschmolzen und mit seiner größten Ausdehnung in Richtung der Drehachse auf einem Weissenberg-Diffraktometer (Fabrikat Stoe) montiert. Für die Durchführung der Intensitätsmessung war es notwendig, eine neue Elementarzelle zu

definieren mit  $\vec{a}' = a$ ,  $\vec{b}' = b$ ,  $\vec{c}' = \vec{c} + \vec{a}$  ( $c' = 687$  pm),  $\beta' = 94,3^\circ$ , der neuen Indizierung  $h' = h$ ,  $k' = k$ ,  $l' = l + h$ , und der neuen  $c'$ -Achse als Drehachse. Es wurden insgesamt acht Schichten  $hkL$  mit  $0 \leq L \leq 7$  im Bereich  $0 < \sin \vartheta \leq 0,4$  für  $L = 0, 4$  und  $0 < \sin \vartheta \leq 0,44$  für  $L = 1, 2, 3, 5, 6, 7$  vermessen ( $MoK_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71,069$  pm). Aus den Meßdaten, deren Betrag größer war als ihre dreifache

<sup>2)</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, 2nd Edition, Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham 1965.

<sup>3)</sup> Die Züchtung brauchbarer Einkristalle erfolgte wie l. c.<sup>4)</sup> beschrieben. Lösungsmittel: n-Hexan; Temp.:  $-30^\circ C$ ; Dauer: 2 d.

<sup>4)</sup> G. Huttner und D. Regler, Chem. Ber. **105**, 3936 (1972).

Standardabweichung, wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur (Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt) die Strukturamplituden berechnet. Über die zum Teil mehrfach gemessenen Reflexe wurde gemittelt. Der so erhaltene Datensatz umfaßte 1064 unabhängige von Null verschiedene Strukturamplituden.

### Strukturanalyse und Verfeinerung

Die Lage des zentralen Eisenatoms konnte nach der Schweratommethode durch eine dreidimensionale Patterson-Synthese bestimmt werden. In einer anschließenden Fourier-Synthese ließen sich alle Kohlenstoffatome eindeutig lokalisieren ( $R = 46\%$ ). Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden die Lage- und Temperaturparameter für Eisen- und Kohlenstoffatome in mehreren Zyklen isotrop verfeinert. Bei  $R = 10.2\%$  wurden die Koordinaten der Wasserstoffatome unter der Annahme eines C–H-Abstandes von 108 pm, der  $sp^2$ -Hybridisierung der Atome C(1), C(2), C(3), C(6), C(9), C(10), C(11), C(12), C(15), C(16) und der tetraedrischen Konfiguration an allen übrigen Kohlenstoffatomen berechnet. Eine dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese bestätigte die so bestimmten Lagen der Wasserstoffatome. Die Wasserstoffparameter wurden in alle nachfolgenden Rechnungen einbezogen, selbst jedoch nicht mitverfeinert. Bei  $R = 9.6\%$  konnte die isotrope Verfeinerung als beendet angesehen werden. Das endgültige Strukturmodell wurde nach 5 Zyklen anisotroper Verfeinerung erhalten ( $R = 5.9\%$ ). Bei den letzten 2 Zyklen wurden die Strukturparameter mit dem Gewicht  $w^{1/2} = 1/(2 + 0.025 \times F_o)$  in die Rechnung eingeführt. Im gesamten Bereich von  $F_o$  ergaben sich hiermit hinreichend konstante Werte für  $|w^{1/2} \cdot \Delta F|$ . Mit den verfeinerten Parametern wurden die Lagen der Wasserstoffatome neu berechnet. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab eine Restelektronendichte von maximal  $\pm 3 \times 10^{-7} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ .

Die Streufaktorkurven stammten aus einer Arbeit von *Hanson et al.*<sup>5)</sup> Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem TUMXR, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, an der Telefunken-Rechenanlage TR 440 durchgeführt.

### Ergebnisse

Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls. Tab. 1 enthält die Atomparameter, in Tab. 2 sind die Bindungsabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel aufgeführt.

Die Bezifferung der Atome bezieht sich durchwegs auf Abb. 1. In Tab. 3 sind einige beste Ebenen, sowie die Abweichungen einzelner Atome von diesen Ebenen zusammengestellt. Die Winkel zwischen den entsprechenden Ebenennormalen sind in Tab. 4 niedergelegt.

### Strukturbeschreibung

Im Molekül 1 sind zwei  $C_8H_{10}$ -Liganden an das Zentralmetall gebunden, wobei der eine als 1,3,5-Cyclooctatrien mit 6  $\pi$ -Elektronen, der andere als Valenztautomeres Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien mit 4  $\pi$ -Elektronen an der komplexen Bindung beteiligt ist. Das Eisen erreicht so formal die Edelgaskonfiguration. Während das freie Cyclo-

<sup>5)</sup> H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, *Acta Crystallogr.* **17**, 1040 (1965).

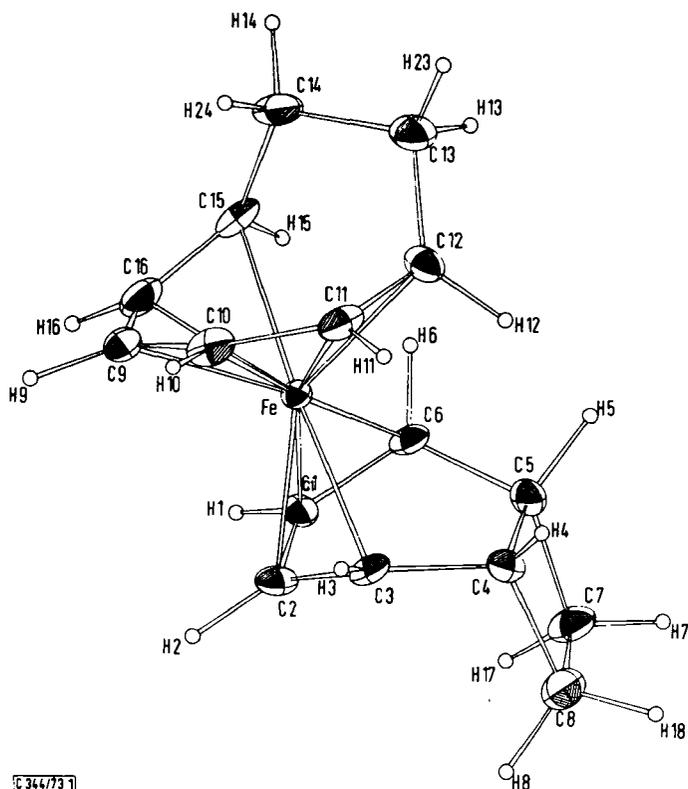


Abb. 1. Ansicht des Moleküls 1. Die 68%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide aller Atome außer denen der Wasserstoffe sind maßstabgetreu gezeichnet. Die Bezifferung der Atome entspricht nicht der rationalen Nomenklatur

octatrien in seiner spannungsärmsten Konformation sicher starke Abwinkelungen auch im ungesättigten Teil des Moleküls aufweist, liegen im Komplex die ungesättigten C-Atome annähernd in einer Ebene (maximale Abweichung: 16.88 pm; vgl. Tab. 3). Alle sechs ungesättigten Kohlenstoffatome C(9), C(10), C(11), C(12), C(15), C(16) tragen in etwa gleichem Maße zur Bindung an das Zentralmetall bei (mittlerer Fe—C-Abstand: 210.1 pm). Die beiden Methylengruppen des verbleibenden  $C_2H_4$ -Restes sind in einer vom Metall wegweisenden Richtung so abgewinkelt, daß sich eine energetisch günstige skew-Anordnung bezüglich der benachbarten C—C—H-Gruppierungen ergibt. Die Bindungsabstände im ungesättigten Teil des Cyclooctatrien-Ringes schwanken um höchstens 2.4 pm um einen Mittelwert von 141.8 pm. Aufgrund der beobachteten Bindungsabstände kann man im komplex gebundenen Cyclooctatrien nicht mehr zwischen formalen Einfach- und Doppelbindungen unterscheiden. Die Bindungsabstände von 151.4 pm für C(14)—C(15) und von 151.0 pm für C(12)—C(13) entsprechen den üblichen Werten (151.0 pm) für eine  $C(sp^2)$ — $C(sp^3)$ -Einfachbindung. Praktisch den gleichen Wert findet man auch für den C(13)—C(14)-Bindungsabstand, der zwar nicht entscheidend, aber doch um etwa 2 pm niedriger liegt, als es für eine

Tab. 1. Atomparameter<sup>a)</sup>  
 a) Lageparameter des Eisens und der Kohlenstoffatome  
 b) Berechnete Positionen der Wasserstoffatome

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Fe	0.08696 (24)	0.15729 (6)	0.13436 (19)	H(1)	-0.426	0.123	-0.123
C(1)	-0.2263 (17)	0.1181 (5)	0.0231 (15)	H(2)	-0.204	0.201	0.152
C(2)	-0.1046 (17)	0.1609 (5)	0.1748 (15)	H(3)	0.288	0.186	0.445
C(3)	0.1544 (18)	0.1473 (5)	0.3567 (14)	H(4)	0.461	0.090	0.551
C(4)	0.2560 (18)	0.0818 (5)	0.4352 (15)	H(5)	0.207	0.005	0.265
C(5)	0.1108 (20)	0.0354 (4)	0.2691 (16)	H(6)	-0.077	0.055	-0.019
C(6)	-0.0690 (18)	0.0690 (4)	0.0767 (14)	H(7)	0.023	-0.045	0.335
C(7)	-0.0145 (23)	0.0048 (5)	0.3040 (18)	H(17)	-0.219	0.013	0.189
C(8)	0.1568 (22)	0.0489 (6)	0.4877 (17)	H(8)	0.050	0.076	0.483
C(9)	0.0442 (20)	0.2484 (5)	0.0413 (16)	H(18)	0.305	0.022	0.624
C(10)	0.3036 (21)	0.2393 (4)	0.2366 (16)	H(9)	-0.040	0.294	0.009
C(11)	0.4618 (19)	0.1840 (6)	0.3349 (15)	H(10)	0.397	0.281	0.325
C(12)	0.4385 (19)	0.1228 (5)	0.2700 (16)	H(11)	0.635	0.190	0.491
C(13)	0.4153 (23)	0.1084 (5)	0.1267 (20)	H(12)	0.437	0.083	0.329
C(14)	0.2272 (22)	0.1551 (6)	-0.0394 (17)	H(13)	0.344	0.061	0.071
C(15)	-0.0148 (19)	0.1530 (6)	-0.1110 (14)	H(23)	0.601	0.113	0.197
C(16)	-0.1133 (20)	0.2055 (6)	-0.1128 (15)	H(14)	0.183	0.142	-0.156
				H(24)	0.309	0.202	0.012
				H(15)	-0.116	0.109	-0.163
				H(16)	-0.319	0.213	-0.238

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

Tab. 1 (Fortsetzung)  
c) Anisotrope Temperaturparameter b,c)

Atom	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Fe	0.02734 (49)	0.00096 (3)	0.01602 (41)	-0.00033 (12)	0.01836 (37)	-0.00007 (9)
C(1)	0.0334 (39)	0.0014 (3)	0.0253 (29)	-0.0007 (7)	0.0264 (31)	-0.0001 (6)
C(2)	0.0363 (36)	0.0022 (3)	0.0258 (27)	-0.0005 (9)	0.0281 (30)	0.0002 (8)
C(3)	0.0369 (37)	0.0018 (3)	0.0181 (25)	-0.0014 (8)	0.0226 (28)	-0.0001 (6)
C(4)	0.0359 (39)	0.0018 (3)	0.0240 (28)	0.0011 (8)	0.0264 (31)	0.0008 (6)
C(5)	0.0476 (46)	0.0010 (2)	0.0282 (31)	0.0002 (8)	0.0325 (36)	-0.0002 (6)
C(6)	0.0376 (39)	0.0016 (2)	0.0211 (26)	-0.0015 (7)	0.0253 (30)	-0.0001 (6)
C(7)	0.0625 (57)	0.0019 (3)	0.0326 (37)	-0.0023 (9)	0.0411 (44)	-0.0006 (7)
C(8)	0.0553 (55)	0.0023 (3)	0.0274 (34)	0.0001 (10)	0.0338 (40)	0.0007 (8)
C(9)	0.0470 (67)	0.0017 (3)	0.0289 (32)	0.0003 (9)	0.0331 (37)	0.0015 (7)
C(10)	0.0510 (47)	0.0013 (2)	0.0258 (30)	-0.0043 (9)	0.0316 (35)	-0.0022 (6)
C(11)	0.0321 (39)	0.0031 (3)	0.0165 (26)	-0.0013 (9)	0.0192 (30)	0.0003 (7)
C(12)	0.0395 (44)	0.0019 (3)	0.0299 (34)	-0.0002 (9)	0.0309 (36)	-0.0003 (7)
C(13)	0.0593 (56)	0.0023 (3)	0.0413 (41)	-0.0005 (10)	0.0465 (46)	-0.0001 (9)
C(14)	0.0608 (53)	0.0025 (3)	0.0301 (32)	-0.0011 (12)	0.0398 (39)	-0.0008 (9)
C(15)	0.0450 (43)	0.0022 (3)	0.0156 (25)	-0.0027 (10)	0.0227 (31)	-0.0003 (7)
C(16)	0.0352 (40)	0.0034 (4)	0.0150 (27)	0.0013 (10)	0.0184 (29)	0.0024 (8)

b) Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:

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

c) Für die Wasserstoffatome wurde ein Temperaturfaktor  $B_{\text{isotrop}} = 5.0 \times 10^4 \text{ pm}^2$  angesetzt.

Tab. 2. Bindungsabstände, Bindungswinkel, Torsionswinkel<sup>a,d)</sup>  
 a) Bindungsabstände in pm

Bindung	Länge (pm)	Bindung	Länge (pm)
Fe—C(1)	202.9 (8)	Fe—C(2)	203.8 (8)
Fe—C(6)	209.0 (9)	Fe—C(3)	211.0 (9)
C(1)—C(2)	142.3 (4)		
C(1)—C(6)	140.7 (13)	C(2)—C(3)	140.3 (13)
C(6)—C(5)	151.4 (14)	C(3)—C(4)	150.6 (13)
C(4)—C(5)	153.0 (14)		
C(5)—C(7)	156.0 (14)	C(4)—C(8)	156.8 (15)
C(7)—C(8)	155.8 (16)		
Fe—C(9)	209.8 (10)	Fe—C(10)	210.3 (9)
Fe—C(16)	205.0 (10)	Fe—C(11)	204.5 (10)
Fe—C(15)	216.3 (10)	Fe—C(12)	214.9 (9)
C(9)—C(10)	142.8 (15)		
C(10)—C(11)	143.6 (15)		
C(9)—C(16)	139.7 (16)		
C(11)—C(12)	143.3 (16)		
C(15)—C(16)	139.4 (16)		
C(14)—C(15)	151.4 (14)		
C(12)—C(13)	151.0 (15)		
C(13)—C(14)	151.6 (16)		

<sup>d)</sup> Für den bicyclischen Liganden sind die tabellierten Werte entsprechend einer idealisierten  $C_2$ -Symmetrie (idealisierte Spiegelebene durch die Bindungsmitten von C(1)—C(2), C(4)—C(5) und C(7)—C(8)) jeweils paarweise zusammengefaßt.

b) Bindungswinkel in Grad

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C(1)—Fe—C(2)	41.0 (4)		
C(1)—Fe—C(6)	39.9 (4)	C(2)—Fe—C(3)	39.5 (4)
C(3)—Fe—C(6)	77.2 (4)		
C(2)—C(1)—C(6)	115.5 (8)	C(1)—C(2)—C(3)	114.9 (9)
C(1)—C(6)—C(5)	119.8 (9)	C(2)—C(3)—C(4)	123.6 (9)
C(6)—C(5)—C(4)	111.5 (8)	C(3)—C(4)—C(5)	110.6 (8)
C(4)—C(5)—C(7)	90.2 (8)	C(5)—C(4)—C(8)	90.6 (8)
C(5)—C(7)—C(8)	89.8 (8)	C(4)—C(8)—C(7)	88.9 (8)
C(9)—Fe—C(10)	39.8 (4)		
C(9)—Fe—C(16)	39.4 (5)	C(10)—Fe—C(11)	40.5 (4)
C(15)—Fe—C(16)	38.5 (4)	C(11)—Fe—C(12)	39.9 (4)
C(12)—Fe—C(15)	78.4 (4)		
C(15)—C(16)—C(9)	122.5 (9)		
C(16)—C(9)—C(10)	127.6 (9)		
C(9)—C(10)—C(11)	130.9 (9)		
C(10)—C(11)—C(12)	133.7 (9)		
C(11)—C(12)—C(13)	125.8 (10)		
C(14)—C(15)—C(16)	122.9 (10)		
C(12)—C(13)—C(14)	107.7 (9)		
C(13)—C(14)—C(15)	107.0 (8)		

Tab. 2 (Fortsetzung)  
c) Torsionswinkel  $\xi$  in Grad

Atome				$\xi^\circ$	Atome				$\xi^\circ$
C(6)	C(1)	C(2)	C(3)	-0.8					
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	-38.4	C(2)	C(1)	C(6)	C(5)	42.5
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	33.2	C(1)	C(6)	C(5)	C(4)	-44.9
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	7.4					
C(2)	C(3)	C(4)	C(8)	-67.8	C(1)	C(6)	C(5)	C(7)	56.8
C(3)	C(4)	C(8)	C(7)	107.3	C(6)	C(5)	C(7)	C(8)	-120.3
					C(5)	C(7)	C(8)	C(4)	5.8
C(15)	C(16)	C(9)	C(10)	-18.0					
C(16)	C(9)	C(10)	C(11)	-8.4					
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	12.5					
C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	58.7					
C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	-43.3					
C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	-51.9					
C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	121.3					
C(14)	C(15)	C(16)	C(9)	-42.1					

Tab. 3. Molekülebenen<sup>e)</sup>

Ebene	Atome							
A	C(1) (-0.36)	C(2) (0.36)	C(3) (-0.19)	C(4) (0.19)				
B	C(3) (-2.32)	C(4) (3.97)	C(5) (-3.97)	C(6) (2.32)				
C	C(4) (4.05)	C(5) (-4.07)	C(7) (3.99)	C(8) (-3.97)				
D	C(5) (-)	C(4) (-)	C(8) (-)					
E	C(5) (-)	C(7) (-)	C(8) (-)					
F	C(9) (2.18)	C(10) (-11.34)	C(11) (1.28)					
	C(12) (8.50)	C(15) (-16.88)	C(16) (16.26)					
G	C(12) (-)	C(14) (-)	C(15) (-)					
H	C(12) (-)	C(13) (-)	C(14) (-)					

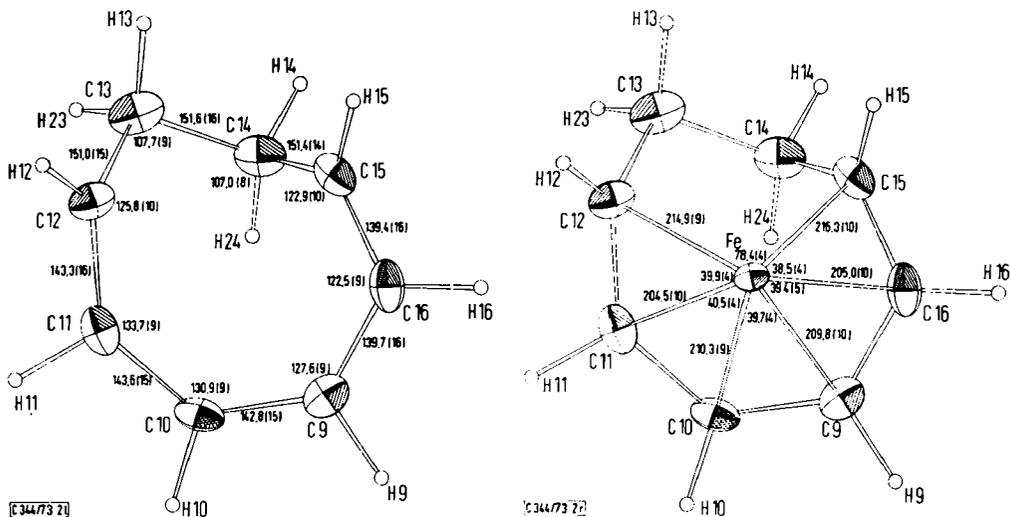
<sup>e)</sup> Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Abweichung des jeweiligen Atoms von der besten Ebene.

Tab. 4. Normalenwinkel in Grad

A,B	B,C	B,D	B,E	D,E	F,G	G,H	A,F
36.4	118.1	58.7	65.1	8.4	102.5	49.2	166.4

normale C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Einfachbindung zu erwarten wäre. Die Bindungswinkel C(15)-C(14)-C(13) mit 107.0° und C(14)-C(13)-C(12) mit 107.7° sind etwas kleiner als der ideale Tetraederwinkel und sicher kleiner als der Wert, den man für die spannungsärmste Konformation des Moleküls erwarten würde. Abstände und Winkel deuten also auf das Vorhandensein einer gewissen Spannung im komplex gebundenen Ring hin.

Die Schwingungsamplituden der nicht an das Eisen gebundenen  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome C(13) und C(14) erscheinen gegenüber denen der anderen Ringatome vergrößert (Abb. 2). Die Temperaturbewegungen sämtlicher Kohlenstoffatome im Cyclooctatrien verlaufen bevorzugt in einer zum Ring tangentialen Richtung.



jedoch gegenüber der mittleren Fe—C („Butadien“)-Bindungslänge in Butadieneisen-tricarbonyl (Mittelwert: 210 pm)<sup>6)</sup> geringfügig verkürzt. Es liegt nahe, diese Verkürzung auf eine Erhöhung des Rückbindungsanteils in der Verbindung 1 zurückzuführen, in der keine stark rückbindenden CO-Gruppen mit dem „Butadien“-Fragment konkurrieren. Entsprechende Verkürzung wurde auch in Dibenzolchrom (durchschnittliche Cr—C<sub>Ring</sub>-Bindungslänge: 214 pm)<sup>10)</sup> gegenüber dem Benzolchromtricarbonyl (Cr—C<sub>Ring</sub>: 222 pm)<sup>11)</sup> gefunden.

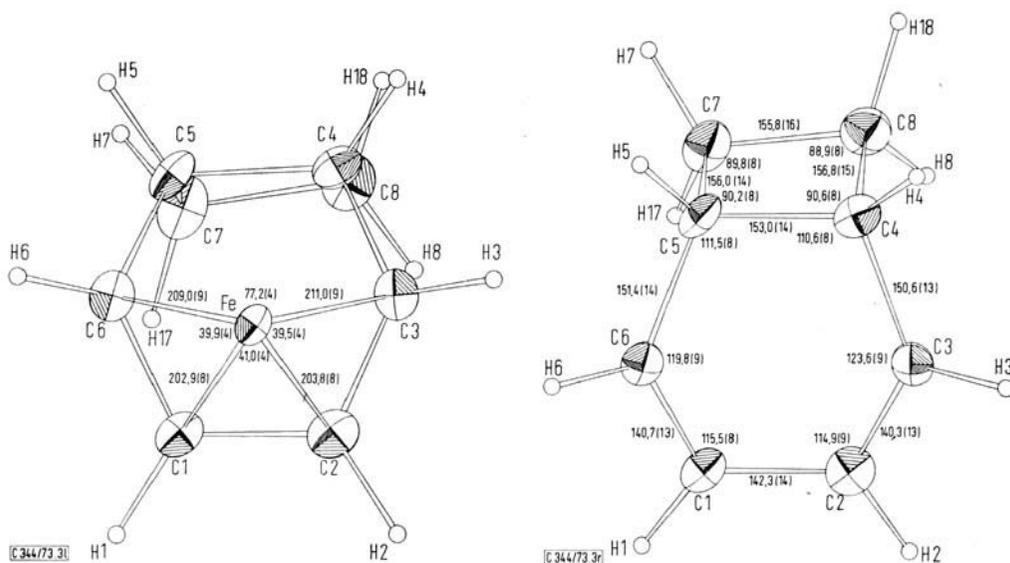


Abb. 3. Zwei verschiedene Ansichten des Bicyclooctadien-Liganden. (Abstände in pm, Winkel in Grad)

Alle an der Metall-Ligand-Bindung nicht beteiligten Atome sind auf der vom Metall abgewandten Seite der „Butadien“-Ebene angeordnet. Die Atome des Cyclobutan-Fragments liegen in guter Näherung in einer Ebene. Diese Ebene bildet mit der „Butadien“-Ebene einen Winkel von  $81,8^\circ$ . Im allgemeinen zeigen die sterischen Verhältnisse in Cyclobutanderivaten eine besonders empfindliche Abhängigkeit von der Art der Substituenten, ihrer Größe und der Lage, die sie gegenseitig einnehmen. Primäre Ursache für die Deformationen im Cyclobutanring ist die starke Wechselwirkung der Substituenten in Positionen 1 und 3, da der C—C-Abstand der nicht gebundenen Atome entscheidend kleiner ist, als der van der Waalssche Abstand zwischen C-Atomen. Für Cyclobutan beträgt dieser Abstand 220 pm, für den Komplex 1 wurden vergleichbare Werte gefunden (C(8)—C(5): 220,1(16) pm; C(4)—C(7): 218,9(14) pm). Planarität findet man in hochsymmetrischen Cyclobutanderivaten,

<sup>10)</sup> E. Keulen und F. J. Jellinek, *Organomet. Chem.* **5**, 488 (1966).

<sup>11)</sup> M. F. Bailey und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **4**, 1298 (1965).

wie zum Beispiel Tetraphenylcyclobutan<sup>12,13</sup>, Tetracyclobutan<sup>14</sup>, Octahydroxycyclobutan<sup>15</sup>, *trans*-1,3-Cyclobutandicarbonsäure<sup>16</sup>) oder im Dimeren des 1-Methylthymins<sup>17</sup>).

Im bicyclischen Valenztautomeren des Cyclooctatriens ist die Einebnung des Cyclobutanringes durch die Geometrie des 6-gliedrigen Ringes gegeben, der dem Cyclobutanring seine Symmetrie aufzwingt.

Wie auch in anderen Cyclobutanderivaten<sup>12-17</sup>) wurde in diesem Cyclobutan-Rest eine Dehnung der Bindungsabstände festgestellt (Mittelwert: 156.2 pm). Die C(4)–C(5)-Bindung jedoch, die zugleich dem 6-gliedrigen Ring angehört, entspricht mit ihrer Länge von 153.0 pm dem zu erwartenden Wert für eine normale Einfachbindung.

Abb. 3 zeigt, daß die Atome C(7) und C(8) starke Schwingungsbewegungen ausführen. Die größte Schwingungsweite liegt ungefähr senkrecht zur Cyclobutan-Ringebene. Die Schwingungsamplituden sind merklich größer als die der im 6-gliedrigen Ring gebundenen C-Atome, deren Bewegung durch die Ringspannung, beziehungsweise die Bindung an das Zentralatom gehindert ist.

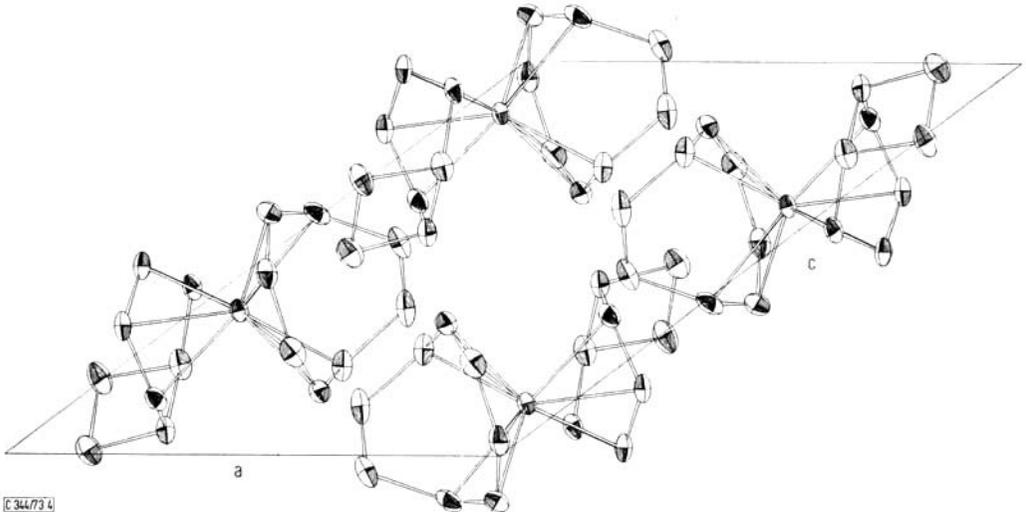


Abb. 4. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle in einer Projektion in die *a,c*-Ebene

Eine interessante Analogie findet man zwischen **1** und 4-7- $\eta$ -(Tetracyclo-[8.6.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]hexadeca-4,6,11,13,15-pentaen)eisentricarbonyl<sup>9</sup>). Das Zwei-Ringsystem des untersuchten Komplexes **1** stellt in dieser Verbindung einen Bestandteil

<sup>12</sup>) T. N. Margulis, *Acta Crystallogr.* **19**, 857 (1965).

<sup>13</sup>) J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **2**, 1 (1949).

<sup>14</sup>) B. Greenberg und B. Post, Abstracts, Annual Meeting of the American Crystallographic Association, Austin, Texas 1966.

<sup>15</sup>) C. M. Bock, Abstracts, Annual Meeting of the American Crystallographic Association, Atlanta, Ga. 1967.

<sup>16</sup>) T. N. Margulis und M. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 223 (1967).

<sup>17</sup>) J. R. Einstein, J. L. Hosszu, J. W. Longworth, R. O. Rahn und C. H. Wei, *Chem. Commun.* **1967**, 1063.

eines tetracyclischen Liganden dar. In beiden Verbindungen wurden für die einander entsprechenden Molekülteile gut vergleichbare Werte für Bindungsabstände und -winkel gefunden.

### Kristallbau

Die Moleküle werden im Gitter durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten. Ein Bild der Molekülanordnung in der Elementarzelle, als Projektion in die  $a,c$ -Ebene des Zellachsensystems, ist in Abb. 4 dargestellt.

Wir danken Herrn wiss. Rat Dr. *J. Müller* für die Überlassung von Einkristallen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die Förderung dieser Arbeit dankbar. Die *Bayerische Akademie der Wissenschaften* hat für diese Untersuchung Rechenzeit und Betriebsmittel an der Rechenanlage TR440 zur Verfügung gestellt.

[344/73]

---