

## Darstellung und Eigenschaften von Carbamoylisen-Komplexen; Kristallstruktur von Nickelbis[tetracarbonyl- $\mu$ -(dimethyl- carbamoyl-*O*)-eisen] ( $2\text{Ni} - \text{Fe}$ )

Wolfgang Petz<sup>\*)</sup>, Carl Krüger<sup>\*\*)</sup> und Richard Goddard<sup>\*\*)</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>\*)</sup>,

Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn, und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>\*\*)</sup>,

Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 11. Dezember 1978

Der Carbamoylkomplex **1** läßt sich mit Pyrrolidin und Piperidin zu **2** und **3** umaminieren. **1**–**3** reagieren mit wasserfreiem Nickelbromid zu den Nickelbis[tetracarbonyl- $\mu$ -(carbamoyl-*O*)-eisen] ( $2\text{Ni} - \text{Fe}$ )-Komplexen **4**–**6**, die spektroskopisch untersucht werden. Die Röntgenstrukturanalyse von **4** beweist das Vorliegen einer linearen Eisen-Nickel-Eisen-Anordnung. Die Kristalle sind triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , mit einem Molekül in der Elementarzelle.

### Synthesis and Properties of Carbamoyliron Complexes;

### Crystal Structure of Nickelbis[tetracarbonyl- $\mu$ -(dimethylcarbamoyl-*O*)-iron] ( $2\text{Ni} - \text{Fe}$ )

The carbamoyl complex **1** can be transaminated with piperidine and pyrrolidine to give **2** and **3**. **1**–**3** react with anhydrous nickel bromide to yield the nickelbis[tetracarbonyl- $\mu$ -(carbamoyl-*O*)-iron] ( $2\text{Ni} - \text{Fe}$ ) complexes **4**–**6**, which are studied by spectroscopic methods. The *X*-ray analysis proves a linear iron nickel iron spine in **4**. The crystals are triclinic, space group  $P\bar{1}$ , with one molecule in the unit cell.

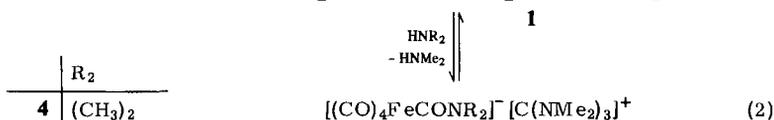
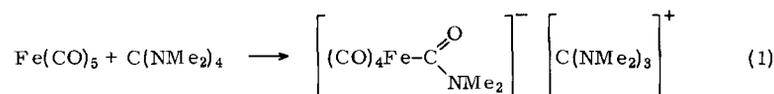
Beim Studium der chemischen Eigenschaften des anionischen Carbamoylkomplexes  $[(\text{CO})_4\text{FeCONMe}_2]^- [\text{C}(\text{NMe}_2)_3]^+$  (**1**) erhielten wir durch Umsetzung mit  $\text{NiBr}_2$  in nahezu quantitativer Ausbeute eine tiefviolette Verbindung der Zusammensetzung  $[(\text{CO})_4\text{FeCONMe}_2]_2\text{Ni}$  (**4**)<sup>1)</sup>. Da aus den spektroskopischen Eigenschaften nicht zweifelsfrei auf die Konstitution geschlossen werden konnte, haben wir zu **1** und **4** analoge Komplexe dargestellt und eine Röntgenstrukturanalyse von **4** durchgeführt, über die u. a. im folgenden berichtet wird.

### Präparative Ergebnisse

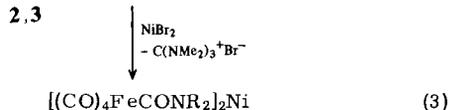
Die Synthese von **1** gelingt durch Umsetzung von Pentacarbonylisen mit Tetrakis(dimethylamino)methan, wobei ein Dimethylaminorest anionisch auf eine CO-Gruppe des Carbonylkomplexes übertragen wird<sup>2, 3, 4)</sup>.

Durch geeignete sekundäre Basen wie Piperidin und Pyrrolidin ist die Dimethylaminogruppe im Anion von **1** austauschbar [Gl. (2)]. Mit Diisopropylamin und Pyrrol

wird keine Umaminierung beobachtet. Das Reaktionsgleichgewicht (2) läßt sich durch einen großen Basenüberschuß und durch Abtrennen des leichtflüchtigen Dimethylamins zugunsten der Carbamoylkomplexe **2** und **3** verschieben.



	R <sub>2</sub>
<b>4</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>2,5</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -
<b>3,6</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -



**4-6**

**1-3** sind sandfarbene Verbindungen, die sich in polaren aprotischen Lösungsmitteln sehr gut lösen. Sie reagieren mit wasserfreiem Nickelbromid zu den rot-schwarzen Nickel-bis[tetracarbonyl- $\mu$ -(carbamoyl-*O*-eisen)](2*Ni-Fe*)-Komplexen **4-6**.

Diese sind mit tiefvioletter Farbe in Benzol und Toluol gut, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen schlecht löslich. Bei Zugabe koordinierender Lösungsmittel tritt rasch eine Farbänderung nach dunkelbraun ein. Lösungen der Komplexe **4-6** sind extrem luftempfindlich, im kristallinen Zustand und unter Schutzgasatmosphäre jedoch stabil. Beim Sublimieren im Vakuum tritt teilweise Zersetzung auf.

## Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen von **1-6** sind in Tab. 1 zusammengestellt. In den NMR-Spektren der Carbamoylkomplexe **1-3** wird neben den Signalen der am Carbonylkohlenstoff gebundenen Aminreste jeweils das Singulett des Hexamethylguanidinium-Kations beobachtet. Die Dimethylaminogruppe des Anions von **1** erscheint bei Raumtemperatur ebenfalls als Singulett, dessen Lage vom Lösungsmittel abhängt. Die Methylenprotonen von **2** in  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff ergeben Signale, die im Gegensatz zu denen des freienamins keine Strukturierung aufweisen. Im Spektrum von **3** erscheinen die  $\beta$ -Methylenprotonen als Multipllett, während die stark verbreiterten  $\alpha$ -ständigen Protonen eine Andeutung zum Dublett zeigen.

Bei **4** beobachtet man zwei scharfe Signale gleicher Intensität, die für ein carbenoides Ligandensystem mit Dimethylaminogruppen typisch sind<sup>5)</sup>. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **5** und **6** bestehen aus drei Signalgruppen, von denen zwei den beiden  $\alpha$ -ständigen Methylenprotonen zuzuordnen sind. Dies ist ein Hinweis, daß sie sich in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden. Bei **6** beobachtet man gut ausgeprägte Triplets [ $J = 6.6 \text{ Hz}$ ], die von Kopplung mit den  $\beta$ -Protonen herrühren. Das stärker abgeschirmte Signal ordnen wir den zur C<sub>Carben</sub>-O-Gruppe *trans*-ständigen Methylenprotonen zu<sup>5)</sup>.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe 1–6 (δ, rel. zu int. TMS, Intensitäten in Klammern)

	Solvens	C(NR <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> R <sub>2</sub> = (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	–CONR <sub>2</sub> <sup>a)</sup> –[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> –	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> –
1	CDCl <sub>3</sub>	2.84 (s, 18)	3.10 (s, 6)	–	–
2	CDCl <sub>3</sub>	2.82 (s, 18)	–	1.32 (s, 6) 3.48 (s, 4)	–
3	CDCl <sub>3</sub>	2.78 (s, 18)	–	–	1.57 (m, 4) 3.29 (s, 4)
4	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	–	2.00 (s, 3) 2.45 (s, 3)	–	–
5	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	–	–	0.87 (s, 6) 2.82 (s, 2) 3.15 (s, 2)	–
6	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	–	–	–	0.87 (m, 4) 2.63 (t, 2) 3.17 (t, 2)

<sup>a)</sup> Zum Vergleich: Piperidin [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 1.48 (m, 6), 2.66 (m, 4); CHCl<sub>3</sub>: 1.08 (m, 6), 2.55 (m, 4)], Pyrrolidin [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 1.48 (m, 4), 2.67 (m, 4); CHCl<sub>3</sub>: 0.95 (m, 4), 2.11 (m, 4)].

Tab. 2. Charakteristische Schwingungsfrequenzen der Komplexe 1–6 (in Nujol, in cm<sup>-1</sup>)<sup>a)</sup>

Verb.	v(CO) <sub>term.</sub>	v(>CO)	v(C=N–)	v(–C–O–)	δ(CO)	v(Fe–CO)
1	2000 s, 1880 ss, br	1520 m			660 m, 623 s, 596 m	503 m
2	2000 s, 1870 ss, br	1515 m			653 m, 620 s, 595 sh	497 m
3	2005 s, 1880 ss, br	1508 m			662 s, 628 s, 600 m	498 m
4	2039 s, 1991 s 1972 s, 1908 s		1525 m	1245 m	660 m, 623 s 595 s	532 w 516 w
5	2038 s, 1990 s 1960 s, 1922 s		1488 m	1235 m	648 m, 615 s 590 s, br	508 w, br
6	2035 s, 1996 s 1960 s, 1912 s		1493 m	1235 m	658 s, 618 s 588 s, br	530 w 512 w

<sup>a)</sup> s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit.

Die Entschirmung der α-ständigen Protonen ist bei den anionischen Carbamoyl-komplexen stärker ausgeprägt als bei den kovalenten Komplexen 5 und 6<sup>2)</sup>. Im Vergleich zu den freien sekundären Aminen beobachtet man jedoch insgesamt eine Entschirmung nach Substitution des Wasserstoffatoms durch eine (CO)<sub>4</sub>FeCO-Gruppe.

Die IR-Spektren von 1–3 werden im Wellenzahlbereich zwischen 1400 und 700 cm<sup>-1</sup> von den Banden des Guanidinium-Kations und des am Carbonylkohlenstoff gebundenen Aminrestes geprägt. Die Banden des Kations sind durch Vergleich mit C(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>SO<sub>3</sub>F<sup>-</sup> eindeutig lokalisierbar<sup>3)</sup>; sie erweisen sich als lagekonstant. Im v(CO)-Bereich erwartet man für einen (CO)<sub>4</sub>FeL-Komplex bei axialer Ligandenanordnung drei IR-aktive Banden; es erscheinen jedoch nur zwei, wobei die langwellige Bande sehr breit ausfällt. Ein Ver-

gleich mit den  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen neutraler Carbenkomplexe des Typs  $(\text{CO})_4\text{FeL}$  ( $L = \text{Carbenligand}$ ) zeigt, daß die negative Ladung an den Komplexen 1–3 eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen bewirkt<sup>5, 6)</sup>.

Zum weiteren Beleg für die Bildung eines Carbamoylliganden können Banden um  $1500\text{ cm}^{-1}$  herangezogen werden, die mit mittelstarker Intensität auftreten; sie sind für die am Metall gebundene  $\text{CONR}_2$ -Gruppierung typisch und der  $(>\text{C}=\text{O})$ -Schwingung zuzuordnen<sup>7)</sup>. Die mittelstarken Banden um  $500\text{ cm}^{-1}$  ordnen wir den  $\nu(\text{Fe}-\text{CO})$ -Schwingungen zu. Pentacarbonylisen zeigt diese Schwingung bei  $485\text{ cm}^{-1}$ , sie wandert beim Ersatz einer Carbonylgruppe durch einen Liganden mit kleinerem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis zu niedrigeren Wellenzahlen, da der  $\text{Fe}-\text{C}$ -Doppelbindungscharakter der restlichen CO-Gruppen verringert wird<sup>8)</sup>.

Im IR-Spektrum von 4–6 findet man jeweils vier gleichstarke  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen, die gegenüber den Banden der Ausgangskomplexe bei höheren Wellenzahlen liegen. Durch die Koordination zum Nickel wird insgesamt die Ladungsdichte am Eisen reduziert. Die Erhöhung der Bandenzahl ist auf die Verringerung der lokalen Symmetrie des  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Rests zurückzuführen. Zwei Banden bei  $1500$  und  $1240\text{ cm}^{-1}$  sind charakteristisch für carbenoide Liganden mit der  $\text{C}(\text{NR}_2)\text{O}$ -Gruppierung; sie fehlen bei den freien Aminen, und wir ordnen sie den Schwingungen der  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ - bzw. der  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Einheiten zu<sup>9)</sup>.

Die Massenspektren der Komplexe 4–6 liefern bei  $70\text{ eV}$  jeweils die entsprechenden Molekül-Ionen  $\text{M}^+$ . Der Abbau ist durch sukzessiven Verlust von CO-Gruppen geprägt;  $\{\text{M}-\text{CO}\}^+$  wird jedoch nicht beobachtet.  $\{\text{M}-7\text{CO}\}^+$  (4: 342, 5: 422, 6: 394) erscheint unter den Abbauprodukten mit der intakten Carbamoylbrücke jeweils mit der höchsten Intensität. Das Isotopenmuster der Bruchstücke stimmt mit der für eine  $\text{Fe}_2\text{Ni}$ -Anordnung berechneten Intensitätsverteilung überein.

## Kristallstrukturanalyse von 4

Zur Bestimmung der Beugungsintensitäten<sup>10)</sup> verwendeten wir einen rotbraunen Kristall der Abmessung  $0,34 \times 0,27 \times 0,12\text{ mm}$ , der in einer Lindemann-Glaskapillare unter Argon montiert war. Die Abtast-Geschwindigkeit des automatischen Diffraktometers (CAD-4) variierte zwischen  $1,8$  und  $10^\circ\text{ min}^{-1}$ , jeweils abhängig vom Verhältnis Intensität: Standardabweichung einer vorausgegangenen Abtastung mit der Geschwindigkeit  $10^\circ\text{ min}^{-1}$ . Die Intensitäten dreier in Abständen von jeweils 100 Reflexen gemessenen Monitor-Reflexe zeigten keine signifikanten Schwankungen im Verlauf der Datensammlung. Neben Lorentz- und Polarisationskorrekturen erfolgte eine Korrektur der Meßdaten für Absorptionseffekte mittels einer Gauß-Integration<sup>11)</sup>. Sämtliche Kristalldaten sind in Tab. 3 gegeben.

*Lösung und Verfeinerung der Struktur:* Die Lösung des Phasenproblems erfolgte nach der üblichen Schweratom-Methode; die anschließende Verfeinerung führten wir mit Hilfe eines Block-Diagonal-least-squares-Programms durch. Wasserstoffatomlagen ergaben sich aus der letzten Differenz-Fourier-Synthese; ihre Positions- wie auch isotropen Schwingungsparameter wurden in die abschließende anisotrope Verfeinerung aufgenommen.

Die Verfeinerung der 157 Variablen [2059 beobachtete Intensitäten nach  $I > 2,0\sigma(I)$ ] konvergierte bei  $R = 0,026$  ( $R_w = 0,039$ ), wobei  $\Sigma\omega(F_o - F_c)$  mit  $\omega = 1/\sigma^2(F)$  zum Minimum gebracht wurde. Im abschließenden Verfeinerungszyklus betrug das durchschnittliche Verhältnis shift/Fehler 0,015, eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte bis auf einige Peaks in unmittelbarer Nähe der Metalle ( $\leq 0,35\text{ eÅ}^{10)$ ) keine Besonderheiten.

Tab. 3. Kristalldaten von 4

$C_{14}H_{12}Fe_2NiN_2O_{10}$ , Molmasse 538.7

Kristallgestalt: Flächen definiert durch  $\{100\}$   $\{010\}$  und  $\{01-1\}$

Kristallsystem: triklin

$a = 8.571 (1) \text{ \AA}$

$\alpha = 100.07 (1)^\circ$

$b = 9.730 (2) \text{ \AA}$

$\beta = 99.67 (1)^\circ$

$c = 6.922 (1) \text{ \AA}$

$\gamma = 114.20 (1)^\circ$

Raumgruppe:  $P\bar{1}$

$V = 499.7 \text{ \AA}^3$

$Z = 1$

$F(000) = 270 e$

$D_{\text{ber}} = 1.79 \text{ g cm}^{-3}$

$T = 17^\circ\text{C}$

$\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator

Scan-Technik:  $\Theta - 2\Theta$  in 48 Schritten

$\Theta$ -Grenzen:  $2.0 \leq \Theta \leq 27.5$

$[^{\pm}h^{\pm}kl]$  gemessen

$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 24.52 \text{ cm}^{-1}$

Kristallvolumen:  $0.132 \text{ mm}^3$

Transmissionsfaktoren: max. 0.607

min. 0.302

$\sigma(F) = (\sigma(I_0) + (I_0K)^2)^{1/2}/2|F_0|$ ,

$K = 0.02$

gemessene Reflexe 3250

unabhängig beobachtete Reflexe  $I > 2.0 \sigma(I)$ ,  $(N)$ : 2059

Anzahl der Variablen,  $(P)$ : 157

$R = 0.026$

$R'(\omega = 1/\sigma^2(|F_0|)) = 0.039$

$[(\Sigma\omega(F_0 - F_c)^2)^{1/2}/(N - P)] = 2.7$

Tab. 4. Positions- und Schwingungsparameter von 4

ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN (*10000)				THERMISCHE PARAMETER ( $\times 1000$ ) <sup>+</sup>						
ATOM	X	Y	Z	ATOM	U <sub>1,1</sub>	U <sub>2,2</sub>	U <sub>3,3</sub>	U <sub>1,2</sub>	U <sub>1,3</sub>	U <sub>2,3</sub>
NI	10000 (1)	10000 (1)	10000 (1)	NI	37.	35.	43.	23.	4.	2.
FE	9295 (1)	7412 (1)	7858 (1)	FE	36.	33.	38.	19.	10.	7.
O1	11970 (1)	9727 (1)	10995 (2)	O1	42.	42.	50.	25.	2.	3.
N	12960 (2)	7972 (2)	10273 (2)	N	43.	49.	52.	30.	13.	16.
C1	11668 (2)	8393 (2)	9887 (2)	C1	38.	39.	38.	23.	14.	15.
C2	12921 (4)	6572 (4)	9069 (5)	C2	79.	80.	83.	63.	14.	5.
C3	14531 (3)	8929 (3)	11982 (4)	C3	47.	67.	65.	31.	5.	23.
C11	8912 (3)	5414 (2)	7038 (3)	C11	58.	45.	55.	27.	24.	9.
O11	8557 (3)	4122 (2)	6507 (3)	O11	104.	40.	109.	33.	46.	6.
C12	10527 (2)	8479 (2)	6270 (3)	C12	43.	49.	42.	21.	6.	12.
O12	11321 (2)	9157 (2)	5304 (2)	O12	70.	84.	60.	25.	24.	35.
C13	7209 (2)	7077 (2)	6227 (3)	C13	45.	52.	54.	19.	7.	12.
O13	5924 (2)	6911 (2)	5245 (3)	O13	48.	104.	90.	30.	-6.	30.
C14	8396 (2)	7468 (2)	10047 (3)	C14	41.	41.	50.	21.	14.	8.
O14	7695 (2)	7285 (2)	11320 (2)	O14	75.	66.	74.	34.	44.	23.
H21	12594 (50)	6545 (46)	7838 (58)	H21	98.					
H22	13194 (51)	5926 (49)	9971 (61)	H22	108.					
H23	13839 (50)	6703 (47)	8621 (58)	H23	97.					
H31	14421 (45)	8518 (44)	12938 (64)	H31	96.					
H32	14532 (47)	9902 (45)	12636 (55)	H32	98.					
H33	15624 (57)	9374 (50)	11616 (62)	H33	122.					

<sup>+</sup>B =  $8\pi^2U$ ; Die anisotropen Temperaturfaktoren entsprechen dem Ausdruck:  $\exp\{-2\pi^2[U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl]\}$

Als Formfaktoren benutzten wir die von *Cromer* und *Waber* für Neutralatome gegebenen<sup>12)</sup>; für Wasserstoff jedoch die besten bekannten sphärischen Faktoren<sup>13)</sup>. Real- wie auch Imaginäranteil der anomalen Dispersion der Elemente Ni und Fe wurden in der Rechnung berücksichtigt<sup>14)</sup>. Positions- und Schwingungsparameter sind in Tab. 4 gegeben<sup>15)</sup>.

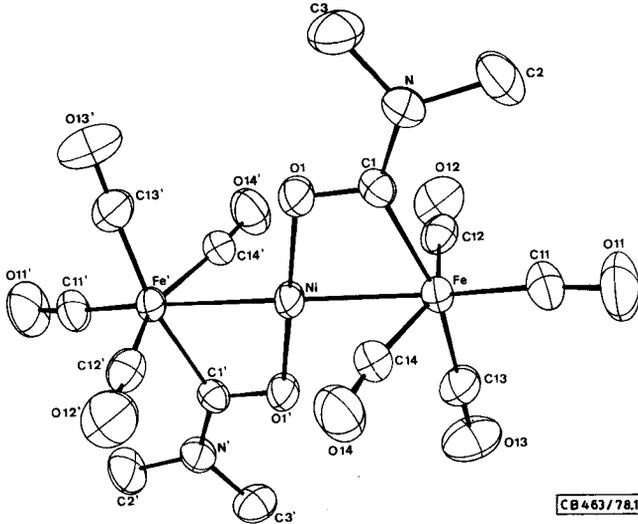


Abb. 1. Molekülstruktur von  $[(\text{CO})_4\text{FeCONMe}_2]_2\text{Ni}$  (4)

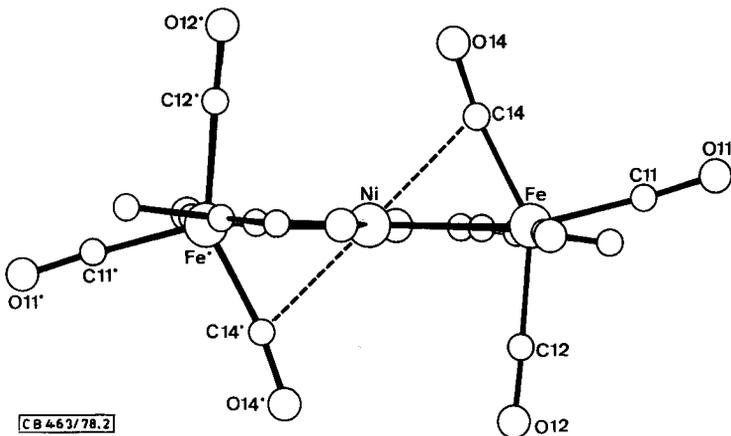


Abb. 2. Darstellung des Moleküls [4] senkrecht zum Fe – Ni – Fe-Gerüst wie auch den Eisen-Carbamoyl-Gruppen

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß zwei Eisen-Carbamoyl-Liganden des Moleküls  $[(\text{CO})_4\text{FeCONMe}_2]_2\text{Ni}$  die planar-quadratische Umgebung des Nickelatoms bilden. Abb. 1 zeigt das Molekül 4, dessen Abstände und Winkel in Tab. 5 gegeben sind. Das Molekül ist durch zwei planare  $-\text{Fe}-\text{C}-\text{O}-\text{Ni}$ -Vierringe charakterisiert, die zu-

einander durch ein mit Nickel besetztes kristallographisches Inversionszentrum in Beziehung stehen. Daraus folgt, daß die Anordnungen O–Ni–O sowie Fe–Ni–Fe linear sind. Das Eisenatom ist mit verzerrt oktaedrischer Geometrie sechsfach koordiniert. Zieht man lediglich die Carbonylgruppen sowie das an Eisen gebundene Carben-Kohlenstoffatom in Betracht, so ergibt sich eine angenähert trigonal-bipyramidale Anordnung am Eisen, wie sie ähnlich im Carben-Komplex Tetracarbonyl(1,3-dimethylimidazolynyliden)eisen(0) beobachtet wird.

Tab. 5. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **4**

(a) Abstände				(b) Winkel			
Fe–Ni	2.460(1)	C1–O1	1.285(3)	Ni–Fe–C1	67.7(1)	Ni–Fe–C11	162.5(1)
Fe–C1	2.001(2)	C1–N	1.334(3)	Ni–Fe–C12	85.6(1)	Fe–Ni–O1	77.0(1)
Fe–C11	1.800(3)	N–C2	1.452(5)	Ni–Fe–C13	96.5(1)	Ni–O1–C1	105.0(1)
Fe–C12	1.815(2)	N–C3	1.460(4)	Ni–Fe–C14	62.5(1)	Fe–C1–O1	110.3(1)
Fe–C13	1.815(2)	C2–H21	0.84(4)	C1–Fe–C11	101.7(1)	Fe–C1–N	133.9(2)
Fe–C14	1.814(2)	C2–H22	1.02(5)	C1–Fe–C12	84.1(1)	O1–C1–N	115.8(2)
Ni–O1	1.855(1)	C2–H23	0.86(4)	C1–Fe–C13	163.8(1)	C1–N–C2	123.6(2)
Ni···C14	2.286(2)	C3–H31	0.83(5)	C1–Fe–C14	85.8(1)	C1–N–C3	120.6(2)
C11–O11	1.138(3)	C3–H32	0.98(4)	C11–Fe–C12	107.7(1)	C2–N–C3	115.8(2)
C12–O12	1.134(3)	C3–H33	0.96(5)	C11–Fe–C13	94.5(1)	Fe–C11–O11	175.6(2)
C13–O13	1.125(3)	C14–O14	1.148(3)	C11–Fe–C14	104.0(1)	Fe–C12–O12	178.9(2)
				C12–Fe–C13	91.2(1)	Fe–C13–O13	178.0(3)
				C12–Fe–C14	148.1(1)	Fe–C14–O14	170.6(2)
				C13–Fe–C14	90.1(1)		
(c) intermolekulare Abstände unter 3.0 Å							
O11–H21 <sup>a)</sup>	2.87(4)	O13–H31 <sup>c)</sup>	2.91(4)				
O11–H31 <sup>b)</sup>	2.93(4)	O14–H22 <sup>b)</sup>	2.83(5)				

a–c beziehen sich auf folgende Symmetrieeoperationen:  
a: [2–x, 1–y, 1–z]; b: [2–x, 1–y, 2–z]; c: [x–1, y, z–1].

[L63/78.Tab.5]

Tab. 6. Gleichungen<sup>a)</sup> einiger bester Ebenen (ungewichtet) mit zugehörigen Abweichungen der Atomlagen aus diesen Ebenen sowie den Standardabweichungen

- a) Ebene 1 durch Ni, Fe, O 1 und C 1  
 $-0.4074 x - 0.4342 y + 0.8034 z - 1.5478 = 0$   
[Ni –0.005, Fe 0.005, O 1 0.010, C 1 –0.010]
- b) Ebene 2 durch N, C 1, C 2 und C 3  
 $0.3789 x + 0.5206 y - 0.7651 z + 2.2009 = 0$   
[N > 0, C 1 < 0, C 2 < 0, C 3 < 0]
- c) Ebene 3 durch C 11, O 11, C 12, O 12, C 14 und O 14  
 $0.7842 x + 0.1931 y + 0.5897 z + 6.5939 = 0$   
[Ni 0.342, Fe –0.048, C 11 0.018, O 11 –0.011, C 12 –0.023,  
O 12 0.013, C 14 0.013, O 14 –0.009]
- d) Winkel zwischen den Ebenen  
1–2 5.7°      1–3 86.7°

<sup>a)</sup> Die Gleichungen sind durch  $px + qy + rz + s = 0$  im orthogonalen Raum (Å) beschrieben, wobei x, y sowie z ein rechtshändiges Koordinatensystem mit x parallel zu a und y parallel zu b\* beschreiben.

Die genauere Analyse der Koordinationsgeometrie des vorgenannten Moleküls<sup>16)</sup> zeigte interessante Abweichungen von der idealen trigonalen Bipyramide: während ein CO-Fe-CO-Winkel sich innerhalb der äquatorialen Ebene zu 134.9° öffnet, wird der Carben-C-Fe-CO<sub>ax</sub>-Winkel zu 167.6° bestimmt. Die Abbildung dieses Moleküls entlang des Carben-C-Fe-Vektors sowie die vergleichende Ansicht des hier untersuchten Moleküls 4 (Abb. 2) zeigt die auffallende Ähnlichkeit beider Systeme. Nickel induziert demzufolge eine relativ geringe Änderung der Koordinationsgeometrie des Eisens; der CO-Fe-CO-Winkel vergrößert sich von 134.9° auf 148.1°, während der Carben-C-Fe-CO<sub>ax</sub>-Winkel sich um 3.8° auf 163.8° verkleinert. Ein vergleichbarer Wert ist im  $\pi$ -komplexierten Carben-System Heptacarbonyl- $\mu$ -[(2,6-dimethoxyphenyl)ethoxy-carben]-diesen<sup>17)</sup> mit 164.5° zu finden; hier jedoch vergrößert sich der äquatoriale CO-Fe-CO-Winkel unter Einfluß des zweiten Fe-Atoms auf 162.6°.

Der Carben-C-Fe-Abstand in 4 ist mit 2.001 Å als normal anzusehen; die zu vergleichenden Abstände in beiden oben erwähnten Verbindungen liegen bei 2.007<sup>16)</sup> bzw. 2.000 Å<sup>17)</sup>. Die Geometrie des Carben-Kohlenstoffs ist planar, die Ebene der NMe<sub>2</sub>-Gruppe ist jedoch bezüglich der Ebene des -Fe-C-O-Ni-Rings leicht verdreht (Tab. 6). Als gleichfalls typisch für ein derartiges System Carben-Übergangsmetall ist der Winkel N-C-O (115.8° (2)) anzusehen<sup>18)</sup>.

Die Abstände C1-N1 (1.334 (3)) wie auch C1-O1 (1.285 (3)) sind charakteristisch für entsprechende Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter. Der relativ kurze Ni-O-Abstand (1.855 (1)) (üblich für sechsfach koordinierte Ni-Verbindungen 2.085 (2)<sup>19)</sup>) zeigt an, daß die  $\pi$ -Elektronendelokalisierung über den gesamten N-C-O-Ni-O-C-N-Teil des Moleküls erfolgt. Zusätzlich kann man annehmen, daß die Carbonylgruppe C14-O14 über eine d- $\pi^*$ -Wechselwirkung zwischen Ni und C14 [Ni-C14 2.286 (2)] in das delokalisierte System einbezogen ist. Diese Betrachtungsweise wird durch die nicht-lineare Anordnung Fe-C-O (170.6 (2)°) gestützt. Eine Wechselwirkung Ni-C1 (2.515 (2)) ist unwahrscheinlich.

Obwohl der Nickel-Eisen-Abstand (2.460 (1)) um 0.24 Å größer als die Summe der zugehörigen kovalenten Radien ist, muß eine Ni-Fe-Einfachbindung angenommen werden. Vergleichbare Abstände sind zu 2.449 (3)<sup>20)</sup> und 2.440 Å<sup>21)</sup> bestimmt worden.

Aus dem kürzesten intermolekularen Abstand von 3.2 Å zwischen Nicht-Wasserstoff-Atomen ergibt sich, daß Gitterkräfte keinen Einfluß auf die Molekülgeometrie im festen Zustand haben sollten.

## Diskussion

Die Umaminierung eines anionischen Carbamoylkomplexes ist neu und bereichert diese Verbindungsklasse um eine weitere Darstellungsmöglichkeit. Bekanntlich ist die Synthese neutraler Carbamoylkomplexe aus den entsprechenden Alkoxy-carbonylkomplexen sowie die Synthese von Alkoxy-carbonylkomplexen im umgekehrten Sinne möglich<sup>22)</sup>. Diese sind z. B. aus 1 und Alkoholen nicht mehr zugänglich, lassen sich jedoch auf Umwegen darstellen<sup>23)</sup>.

Von den drei potentiellen Zentren mit elektrophilen Kohlenstoffatomen in 1 (CO, CONMe<sub>2</sub><sup>-</sup> und C(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>) wird nur das Carbamoylkohlenstoffatom von der Base nucleophil angegriffen; das des Kations ist gut abgeschirmt, wie aus den Positionen entsprechender <sup>13</sup>C-NMR-Signale hervorgeht<sup>24)</sup>. Die Lage der  $\nu$ (CO)-Schwingungsfre-

quenzen zeigt, daß der Carbamoylligand überwiegend als  $\sigma$ -Donor wirkt und Elektronendichte über einen  $dp(\pi)$ -Rückbindungsmechanismus in  $\pi^*$ -CO-Orbitale abgibt. Dadurch sind die restlichen CO-Gruppen „desaktiviert“ und einem weiteren nucleophilen Angriff nicht mehr zugänglich.

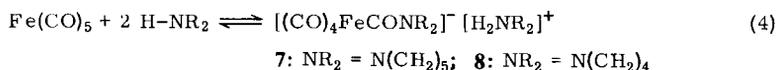
Die Umwandlung der Carbamoylgruppe in einen carbenoiden Liganden durch Knüpfung einer Ni–O-Bindung bewirkt eine verstärkte Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit einer zunehmenden Rotationsbarriere um die C–N-Achse. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum spalten deshalb die Signale der  $\alpha$ -Methylenprotonen von **5** und **6** und der Methylprotonen von **4** in zwei Komponenten auf, da sie in unterschiedlicher chemischer Umgebung fixiert werden.

Die Umwandlung der Anionen von **1–3** zu Chelatliganden in **4–6** ist an das Zusammenspiel von  $\pi$ -Donorfunktion des Stickstoffs sowie den elektronischen Eigenschaften des Nickels und der Eisenatome gebunden, denn anionische Alkoxy-carbonylkomplexe des Typs  $[(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{O})\text{OR}]^-$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )<sup>23)</sup> reagieren nicht mit  $\text{NiBr}_2$  zu den analogen Nickelbis[tetracarbonyl- $\mu$ -(alkoxy-carbonyl-O)eisen]-Komplexen<sup>25)</sup>.

Desgleichen scheitern auch Versuche, den anionischen Carbamoylnickel-Komplex  $[(\text{CO})_3\text{NiCONMe}_2]^-$  als Liganden einzusetzen oder das Nickel-Kation gegen andere zwei- und dreiwertige Metalle auszutauschen.

Die Beteiligung des Eisens an der Koordination zum Nickel in **4** hatten wir aufgrund großer Unterschiede in den Mössbauer-Parametern von **1** und **4** postuliert<sup>26)</sup>. Vergleicht man Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung von **4** ( $\delta = 0.17, \Delta E^Q = 1.19 \text{ mm s}^{-1}$ ) mit den Parametern *cis*-konfigurierter Komplexe des Typs  $(\text{CO})_4\text{FeX}_2$  ( $\text{X} = \text{Hal}, \text{SnX}_3$ ), so stellt man auch hierzu große Differenzen fest. Die Mössbauer-Spektren dieser Carbonylkomplexe weisen höhere  $\delta$ -Werte ( $0.25–0.40 \text{ mm s}^{-1}$ ) und kleinere  $\Delta E^Q$ -Werte ( $<0.80 \text{ mm s}^{-1}$ ) auf<sup>27)</sup>. Wir ordnen deshalb in den Komplexen **4–6** die Oxidationsstufe Fe(0) zu. Als zusätzliches Argument kann die Position der  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen herangezogen werden. Sie liegen bei den  $(\text{CO})_4\text{FeX}_2$ -Komplexen in der Regel um ca. 100 Wellenzahlen hochfrequenter verschoben als bei **4–6** und zeigen damit eine höhere positive Kernladung an.

Die Synthese von **4–6** ist nur durch ein stabilisierendes Kation möglich. Versuche, **5** und **6** aus den Carbamoylkomplexen **7** und **8** zu synthetisieren, schlugen fehl, obwohl deren Anionen mit denen von **3** und **2** identisch sind. Das Reaktionsgleichgewicht<sup>28)</sup> der untersuchten Systeme ist abhängig von der Polarität des Lösungsmittels.



In unpolaren Medien liegt das Reaktionsgleichgewicht ganz auf der linken Seite. Die frei werdende Base steht in Konkurrenz mit dem potentiellen basischen Zentrum des Eisens und blockiert als stärkere Base die Ausbildung der Fe–Ni-Bindung.

Der stabilisierende Effekt des Guanidinium-Kations bewirkt bei den Carbamoylkomplexen eine gute Ladungstrennung; dies macht das Anion zu einem interessanten nucleophilen Agens, das als Ausgangspunkt für weitere Synthesen dienen kann.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert und mit N<sub>2</sub> gesättigt. — Kernresonanzspektren: Varian T 60. — Infrarotspektren: Perkin Elmer 457. — C,H,N-Analysen: Analytisches Labor des Fachbereichs. — Die Darstellung von C(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>29</sup>, 1<sup>2)</sup> und 4<sup>1)</sup> erfolgte nach Literaturvorschrift.

*Hexamethylguanidinium-tetracarboxyl(piperidinocarbonyl)ferrat* (2): Die Suspension von 1.31 g (3.41 mmol) 1 in 5 ml frisch destilliertem Piperidin wird an eine Hochvak.-Anlage angeschlossen. Als Vorlage dient eine auf -196°C gekühlte Hochvak.-Falle. In dem abgeschlossenen System stellt man mit Stickstoff einen Druck von 150–200 Torr ein und läßt 12 h im Dunkeln rühren. Danach wird alles flüchtige i. Vak. abgetrennt und der Rückstand mit 50 ml Pentan versetzt. Nach 3–4 h Rühren wird filtriert und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.40 g (97%).

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>FeN<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (424.3) Ber. C 48.13 H 6.65 N 13.21 Gef. C 47.65 H 6.43 N 13.39

*Hexamethylguanidinium-tetracarboxyl(pyrrolidinocarbonyl)ferrat* (3): Durchführung wie bei 2. Ansatz 2.50 g (6.51 mmol) 1. Ausb. 2.60 g (97%).

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>FeN<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (410.3) Ber. C 46.84 H 6.39 N 13.66 Gef. C 46.96 H 6.36 N 13.85

*Nickelbis[tetracarboxyl-μ-(piperidinocarbonyl-O)-eisen](2 Ni – Fe)* (5): 1.30 g (3.10 mmol) 2 werden zusammen mit 0.36 g (1.65 mmol) wasserfreiem NiBr<sub>2</sub> in 80 ml Toluol 5 h bei Raumtemp. gerührt. Bereits nach wenigen min beginnt sich 5 zu bilden, erkenntlich an der tiefvioletten Farbe der Lösung. Es wird über eine G4-Fritte filtriert und i. Hochvak. bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Man versetzt mit 50 ml Pentan, filtriert nach halbständigem Rühren abermals und trocknet die ausgefallenen Kristalle i. Hochvak., Ausb. 0.85 g (88%), Schmp. 180–190°C (Zers.).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>10</sub> (618.8) Ber. C 38.82 H 3.26 N 4.53  
Gef. C 38.64 H 3.24 N 4.38 Molmasse 618 (MS)<sup>29)</sup>

*Nickel[tetracarboxyl-μ-(pyrrolidinocarbonyl-O)-eisen](2 Ni – Fe)* (6): Durchführung wie bei 5. Ansatz 2.14 g (5.23 mmol) 3 und 0.58 g (2.65 mmol) NiBr<sub>2</sub>. Ausb. 1.16 g (77%), Schmp. 206°C (Zers.).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>10</sub> (590.7) Ber. C 36.60 H 2.73 N 4.74  
Gef. C 36.90 H 2.81 N 4.55 Molmasse 590 (MS)<sup>30)</sup>

## Literatur

- <sup>1)</sup> W. Petz, J. Organomet. Chem. **133**, C25 (1977).
- <sup>2)</sup> W. Petz, J. Organomet. Chem. **90**, 223 (1975).
- <sup>3)</sup> W. Petz, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1007 (1976).
- <sup>4)</sup> Vgl. Darstellung und Reaktionen von [(CO)<sub>4</sub>FeC(O)NMe<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [HC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> bei J. Schmetzer, J. Daub und P. Fischer, Angew. Chem. **87**, 489 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 487 (1975).
- <sup>5)</sup> E. O. Fischer, H. J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, Chem. Ber. **105**, 162 (1972).
- <sup>6)</sup> M. F. Lappert und P. L. Pye, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 2172.
- <sup>7)</sup> R. J. Angelici, Acc. Chem. Res. **5**, 335 (1972).
- <sup>8)</sup> J. B. Tripathi und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **9**, 307 (1967).
- <sup>9)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).
- <sup>10)</sup> D. J. Brauer und C. Krüger, Inorg. Chem. **16**, 884 (1977).
- <sup>11)</sup> Zusätzlich zu Coppens DATAP-Programm, das für die Absorptionskorrektur verwendet wurde, sind die zur Lösung und Verfeinerung der Struktur verwendeten Computer-Programme Lit.<sup>10)</sup> zu entnehmen.
- <sup>12)</sup> D. T. Cromer und J. R. Waber, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).
- <sup>13)</sup> R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).
- <sup>14)</sup> E. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- <sup>15)</sup> Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturamplituden ist bei oben angegebener Adresse erhältlich.

- <sup>16)</sup> G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber. **105**, 2714 (1972).  
<sup>17)</sup> G. Huttner und D. Regler, Chem. Ber. **105**, 2726 (1972).  
<sup>18)</sup> G. Huttner und B. Krieg, Chem. Ber. **105**, 67 (1972).  
<sup>19)</sup> Molecular Structures and Dimensions, Vol. A1, Crystallographic Data Center, Cambridge 1972.  
<sup>20)</sup> E. F. Epstein und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **92**, 502 (1970).  
<sup>21)</sup> B. L. Barnett und C. Krüger, Cryst. Struct. Commun. **2**, 347 (1973).  
<sup>22)</sup> R. B. King, M. B. Bisnette und A. Fronzaglia, J. Organomet. Chem. **5**, 341 (1966).  
<sup>23)</sup> W. Petz, J. Organomet. Chem. **105**, C19 (1976).  
<sup>24)</sup> <sup>13</sup>C-NMR-Daten:  $[(\text{CO})_4\text{FeCONMe}_2]^-$ ,  $\delta = 208.3$ ;  $[\text{C}(\text{NMe}_2)_3]^+$ , 163.8 (in  $\text{CDCl}_3$ , rel. zu internem TMS).  
<sup>25)</sup> Stickstoffheteroatome an carbenoid gebundenen Kohlenstoffatomen tragen mehr zur Stabilisierung des Liganden bei als Sauerstoffatome (zum Vergleich auch E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. **24**, 407 (1970)).  
<sup>26)</sup> J. Pebler und W. Petz, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1431 (1977).  
<sup>27)</sup> N. Dominelli, E. Wood, P. Vasudev und C. H. W. Jones, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 1077 (1972).  
<sup>28)</sup> W. F. Edgell und B. J. Bulkin, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4839 (1966).  
<sup>29)</sup> H. Weingarten und H. White, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2885 (1966).  
<sup>30)</sup> Bezogen auf die Isotope <sup>56</sup>Fe und <sup>58</sup>Ni.

[463/78]