

## $\eta^3$ -Cyclopropenyl- und $\eta^3$ -Oxocyclobutenyl-Eisen-Komplexe. Die Kristallstrukturen von $(\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ und $(\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}_3\text{CO})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$

Klaus-Joachim Jens, Thomas Valeri und Erwin Weiss\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 14. Dezember 1982

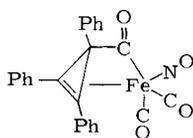
Die Titelverbindungen entstehen bei der Umsetzung von  $[\text{C}_3\text{Ph}_3]\text{Cl}$  mit  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  zusammen mit kleinen Ausbeuten an  $\text{C}_3\text{Ph}_3\text{H}$  und 2,3-Diphenyl-1-indenon. Sie wurden durch ihre Röntgenstrukturen, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren charakterisiert. Substitution einer CO-Gruppe durch  $\text{PPh}_3$  in  $(\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}_3\text{CO})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$  (**2a**) verstärkt die Polarität der Ketogruppe im Ring und erlaubt die Alkylierung zum Kation  $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_3\text{OMe})\text{Fe}(\text{CO})\text{PPh}_3(\text{NO})]^+$  von **7**.

### $\eta^3$ -Cyclopropenyl and $\eta^3$ -Oxocyclobutenyl Iron Complexes

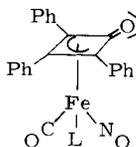
#### The Crystal Structures of $(\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ and $(\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}_3\text{CO})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$

The title compounds are formed by the reaction of  $[\text{C}_3\text{Ph}_3]\text{Cl}$  with  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  together with low yields of  $\text{C}_3\text{Ph}_3\text{H}$  and 2,3-diphenyl-1-indenone. They have been characterized by their X-ray structures, IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. Substitution of one CO by  $\text{PPh}_3$  in  $(\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}_3\text{CO})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$  (**2a**) enhances the polarity of the keto group in the ring thus allowing alkylation with formation of the cation  $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_3\text{OMe})\text{Fe}(\text{CO})\text{PPh}_3(\text{NO})]^+$  of **7**.

Bei der Umsetzung von 1,2,3-Triphenylcyclopropenylm-bromid mit Natrium-tricarbonylnitrosylferrat (– I) in Methanol erhielt *Coffey* 1962<sup>1)</sup> in kleinen Ausbeuten eine rotbraune Verbindung. Hierfür wurden zwei Strukturen (**1** und **2a**) diskutiert, wobei Struktur **1** den Vorzug erhielt.



**1**



**2a**: L = CO

**b**: L =  $\text{PPh}_3$

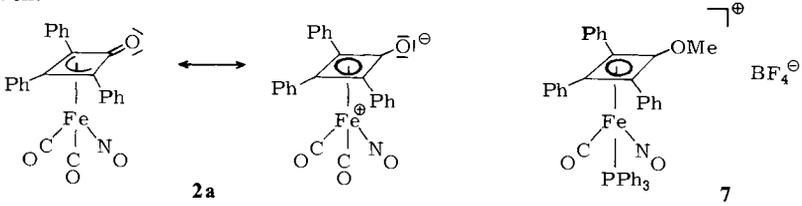
Eine Kurzmittteilung über eine erneute Untersuchung<sup>2)</sup> dieser Reaktion veranlaßt uns, unsere eigenen Ergebnisse mitzuteilen.

Bei der Umsetzung von  $[\text{C}_3\text{Ph}_3]\text{Cl}$  mit  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  in THF (20°C) fanden wir vier Produkte (**2a**, **3**, **4**, **5**), die sich chromatographisch gut trennen ließen.

Die Verbindung **3** ist nach ihren physikalischen und IR-spektroskopischen Daten identisch mit der *Coffeyschen* Verbindung und konnte von uns u. a. durch eine Rönt-



cobalt(oxocyclobutenyl)-Komplexen<sup>5)</sup> polare mesomere Grenzformen herangezogen werden.



Eine Alkylierung von **2a** mit  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  gelang jedoch nicht. Substitution eines CO-Liganden durch  $\text{PPh}_3$  ergibt den Komplex **2b**, dessen Ketogruppe im IR-Spektrum verglichen mit **2a** langwellig verschoben ist. Die dadurch bewirkte Erhöhung der negativen Ladung an der Ketogruppe ermöglicht nun eine Alkylierung zum kationischen Cyclobutadien-Komplex **7**.

Kationische Cyclobutadieneisennitrosyl-Komplexe, sonst nur durch Umsetzung der entsprechenden neutralen Verbindungen mit  $[\text{NO}][\text{PF}_6]$  erhältlich<sup>6)</sup>, erscheinen so allgemein zugänglich.

## Spektren

Die Verbindungen **2a**, **2b**, **3** und **7** zeigen die zu erwartenden  $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster im IR-Spektrum (Tab. 1).

Tab. 1.  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ )

<b>2a</b>	2050 s, 2010 s (CO); 1785 s (NO); 1710 (m) (C=O) 2060 s, 2020 s; 1790 s; 1712 (s)	(KBr) (THF)
<b>2b</b>	1995 s (CO); 1760 s (NO); 1680 s (C=O) 1993 s; 1753 s; 1688 s	(KBr) (THF)
<b>3</b>	2020 s, 1990 s, 1970 s (CO); 1740 s, 1705 m (NO) 2038 s, 1995 s; 1760 s	(KBr) (Hexan)
<b>7</b>	2020 s; 1795 s (NO)	(KBr)

s = stark, m = mittel

Im  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz, TMS = 0) zeigen die Verbindungen **2a**, **2b**, **3** und **7** Multipletts der Phenylprotonen bei  $\delta = 7.19 - 7.69$ ,  $7.01 - 7.46$ ,  $7.3 - 7.65$  und  $6.88 - 7.55$  ( $\text{CDCl}_3$ ). Die Methoxygruppe der Verbindung **7** erscheint als Singulett bei  $\delta = 4.05$  (3H).

Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzen (22.63 MHz) der Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

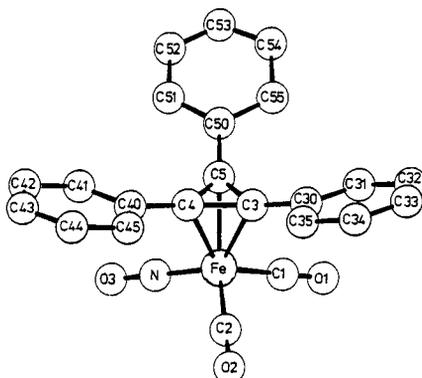
Tab. 2.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten

<b>2a</b>	210.42 (CO); 164.67 (C=O); 132.11, 130.94, 130.22, 128.54, 127.04 (Ph); 100.27, 94.68 (C-Ring)	( $\text{CDCl}_3$ )
<b>2b</b>	220.06 (CO); 164.56 (C=O); 133.56, 133.13, 131.10, 130.0, 128.13 (Ph); 91.15 (C-Ring, breit)	( $\text{CDCl}_3$ )
<b>7</b>	211.87 (CO); 140.89 (C-OCH <sub>3</sub> ); 133.7, 133.23, 131.27, 129.23, 127.76, 127.44 (Ph); 88.75, 85.77, 82.88 (C-Ring); 62.24 (OCH <sub>3</sub> )	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

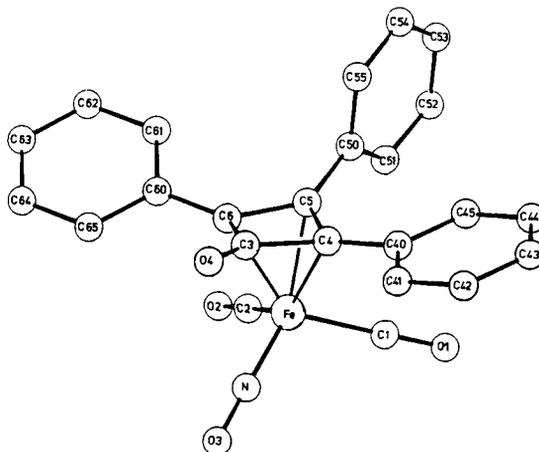
Röntgenstrukturanalyse von **2a** und **3**

Von den Verbindungen **2a** und **3** wurden die Kristallstrukturen bestimmt. Einzelheiten hierzu finden sich im Exp. Teil. Abb. 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen, die Tab. 3 und 4 enthalten eine Auswahl von Bindungsabständen und -winkeln.

Der Triphenylcyclopropenyl-Ligand in **3** ist symmetrisch an das  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ -Fragment gebunden, wobei ein pseudotetraedrisch koordiniertes Fe-Atom resultiert. Im  $\text{C}_3$ -Ring betragen die mittleren C–C-Abstände 141 ppm und die Abstände zu den Phenylringen 146 pm. Letztere sind vom Fe-Atom weg abgewinkelt und gegeneinander verdreht. Der gemittelte Fe–C-Abstand zum Ring beträgt 204 pm. Die CO-Gruppen haben einen mittleren Abstand von 177 pm, die NO-Gruppe einen von 174 pm zum Eisen, wobei die drei Gruppen „auf Lücke“ zum  $\text{C}_3$ -Ring stehen.

Abb. 1. Molekülstruktur von  $(\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$  (**3**)Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3**

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel ( $^\circ$ )
<b>Cyclopropenyl-System</b>			
Fe – C (3)	206,8(11)	C (3)–Fe–C (4)	40,3(4)
Fe – C (4)	205,7(11)	C (4)–Fe–C (5)	40,1(4)
Fe – C (5)	200,2(10)	C (5)–Fe–C (3)	40,7(4)
C (4)–C (5)	139,2(14)	C (3)–C (4)–C (5)	60,4(7)
C (3)–C (5)	141,5(14)	C (4)–C (5)–C (3)	60,4(7)
C (3)–C (30)	145,0(15)	C (5)–C (3)–C (4)	58,8(7)
C (4)–C (40)	146,3(16)	C (3)–C (4)–C (40)	149,8(10)
C (5)–C (50)	147,9(14)	C (4)–C (5)–C (50)	143,6(10)
		C (5)–C (3)–C (30)	146,6(10)
<b>Fe-Carbonylnitrosyl-System</b>			
Fe – N	173,9(11)	C (1)–Fe–C (2)	105,6(6)
Fe – C (1)	178,6(13)	C (2)–Fe–N	112,0(6)
Fe – C (2)	174,7(15)	C (1)–Fe–N	105,5(5)
C (1)–O (1)	110,3(17)	Fe–N–O (3)	177,1(10)
C (2)–O (2)	115,5(18)	Fe–C (2)–O (2)	175,1(12)
N – O (3)	116,2(15)	Fe–C (1)–O (1)	178,1(11)
C (3)–C (4)	142,2(15)		

Abb. 2. Molekülstruktur von  $(\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}_3\text{CO})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$  (**2a**)Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **2a**  
(gemittelt über 2 Moleküle der asymm. Einheit)

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel ( $^\circ$ )
<b>Oxocyclobutenyl-System</b>			
Fe-C(4)	210.2(5)	C(1)-Fe-C(4)	94.2(3)
Fe-C(5)	204.6(6)	C(1)-Fe-C(2)	95.7(3)
Fe-C(6)	209.9(5)	C(2)-Fe-C(6)	90.3(2)
C(3)-O(4)	120.7(7)	C(6)-Fe-C(4)	59.2(2)
C(3)-C(4)	150.5(8)	O(4)-C(3)-C(4)	136.8(5)
C(4)-C(5)	144.9(7)	C(3)-C(4)-C(40)	131.2(5)
C(4)-C(40)	146.3(8)	C(3)-C(4)-C(5)	89.8(5)
C(5)-C(6)	145.4(8)	C(4)-C(5)-C(50)	132.2(5)
C(5)-C(50)	147.8(8)	C(4)-C(5)-C(6)	91.3(4)
C(6)-C(3)	150.3(7)	C(5)-C(6)-C(60)	133.8(5)
C(6)-C(60)	146.1(7)	C(5)-C(6)-C(3)	89.7(4)
		C(6)-C(3)-C(4)	87.2(4)
<b>Fe-Carbonylnitrosyl-System</b>			
Fe-N	166.9(6)	Fe-N-O(3)	177.6(6)
Fe-C(1)	182.7(7)	Fe-C(2)-O(2)	175.6(6)
Fe-C(2)	182.3(6)	Fe-C(1)-O(1)	177.5(6)
C(1)-O(1)	112.9(9)	C(1)-Fe-N	109.2(3)
C(2)-O(2)	112.3(8)	C(2)-Fe-N	105.2(3)
N-O(3)	115.4(9)	C(4)-Fe-N	107.3(3)
		C(6)-Fe-N	108.8(2)

Der  $\eta^3$ -Oxocyclobutenyl-Ligand in **2a** ist wie eine Allylgruppe an das  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ -Fragment gebunden, die terminalen Fe-C-Abstände (C6, C4, 210 pm) sind etwas länger als der Abstand Fe-C5 (205 pm). Betrachtet man die Allylgruppe formal als zweizähligen Liganden, so ergibt sich für das Fe-Atom eine quadratisch-pyramidale Koordination.

tion. Dabei bilden die koplanaren Atome C2, C1, C4 und C6 die Basisfläche und N die Pyramidenspitze.

Inbesondere nimmt die  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ -Gruppe bezüglich des Cyclobutenon-Rings eine solche Orientierung ein, daß die Gruppen C3–O4 und N–O3 annähernd deckungsgleich liegen. Ähnliches wurde auch im Tricarbonyl(cyclopentadienon)eisen<sup>9)</sup> beobachtet. Charakteristisch in **2a** ist ferner die aus der „Allyl-Ebene“ des Rings (C4–C6) herausgehobene Ketogruppe (Winkel  $16^\circ$ ). Tricarbonyl(cyclopentadienon)eisen zeigt auch hierin ein analoges Verhalten. Eine theoretische Interpretation ist auf der Grundlage des HMO-Modells möglich<sup>10)</sup>.

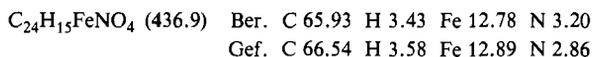
Wir danken Herrn Dipl.-Chem. D. Melzer für die Vermessung der Kristalle, der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für die Überlassung von Pentacarbonylisen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachmittel.

## Experimenteller Teil

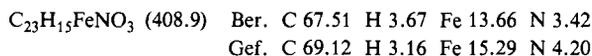
Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) in getrockneten (Na/K-Legierung) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Brucker WH 90 und WP 80. Vor Aufnahme der Spektren wurden die Lösungen unter Schutzgas in die NMR-Röhrchen filtriert. IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 der Fa. Perkin-Elmer. 1,2,3-Triphenylpropenyliumchlorid<sup>11)</sup> und Natrium-tricarbonylnitrosylferrat(–1)<sup>12)</sup> wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

*Darstellung der Verbindungen 2a und 3–5:* Zur Lösung von 9.03 g (30 mmol) 1,2,3-Triphenylcyclopropenylium-chlorid in 800 ml THF werden 6 g (30 mmol) Natriumtricarbonylnitrosylferrat(–1) gegeben und 20 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Dabei färbt sich die Lösung braunschwarz und wird durch ausgefallenes NaCl trübe. Nach Abfiltrieren und Eindampfen zur Trockene wird in Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule l = 12 cm,  $\varnothing$  = 6 cm). **3** wird als rote Zone mit Hexan eluiert, anschließend folgt **5** als farblose Zone (200 mg, 2.5% d. Th.). Langsames Versetzen des Laufmittels mit Toluol bis zum Mischungsverhältnis Toluol/Hexan = 1:10 ergibt **4** als gelborangefarbene Fraktion (100 mg, 1.2% d. Th.). Mit reinem Toluol wird schließlich rotes **2a** eluiert.

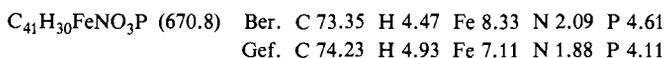
*Dicarbonylnitrosyl( $\eta^3$ -1-oxo-2,3,4-triphenylcyclobutenyl)eisen (2a):* Aus kaltem Cyclohexan dunkelrote Kristalle, Ausb. 62%, Schmp.  $131^\circ\text{C}$ .



*Dicarbonylnitrosyl( $\eta^3$ -1,2,3-triphenylcyclopropenyl)eisen (3):* Aus kaltem Pentan rote Kristalle, Ausb. 4%, Schmp.  $120^\circ\text{C}$ .



*Carbonylnitrosyl( $\eta^3$ -1-oxo-2,3,4-triphenylcyclobutenyl)(triphenylphosphan)eisen (2b):* 4.4 g (10 mmol) **2a** werden mit 2.6 g (10 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 150 ml Benzol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird an Kieselgel chromatographiert (l = 17 cm,  $\varnothing$  = 3.5 cm). Mit Toluol wird nicht umgesetztes Ausgangsprodukt von der Säule gewaschen. Anschließend wird dunkelrotes **2b** mit Toluol/Ether (1:1) eluiert und aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Ausb. 75%, Schmp.  $106 - 107^\circ\text{C}$ .



Carbonylnitrosyl( $\eta^4$ -1-methoxy-2,3,4-triphenylcyclobutadien)(triphenylphosphan)eisen-tetrafluoroborat (7): 3.4 g (5.0 mmol) **2b** werden in 200 ml Methylenchlorid gelöst und mit 1.1 g (7.4 mmol)  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  15 h bei 20 °C gerührt. Nach Abfiltrieren wird **7** mit Ether ausgefällt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 68%, orangefarbene Kristalle, Schmp. 152–156 ° (Zers.).

$\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{FeNO}_3\text{P}$  (772.7) Ber. C 65.20 H 4.27 Fe 7.24 N 1.81 P 4.01  
Gef. C 66.01 H 3.80 Fe 6.93 N 1.84 P 3.93

### Röntgenstrukturanalyse von **2a** und **3**\*)

Ein Kristall ( $0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ) von **3** wurde unter  $\text{N}_2$  in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Dimensionen der orthorhombischen Elementarzelle wurden auf einem Diffraktometer (P2<sub>1</sub>, Firma Syntex) bestimmt. Systematische Auslöschungen führten zur Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61).

Kristalldaten von **3**:  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{FeNO}_3$ ,  $a = 850.5$  (4),  $b = 1753.4$  (14),  $c = 2660.1$  (32) pm,  $V = 3966.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $d_c = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$ .

Die Vermessung ( $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, Mo-Strahlung) bis zu einem Beugungswinkel von  $\Theta = 28^\circ$  ergab 5404 Reflexe, von denen sich 1671 als symmetrieunabhängig und signifikant er-

Tab. 5. Atomparameter und Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}} \cdot 10^{-3}$  mit Standardabweichungen von  $(\text{C}_3\text{Ph}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$  (**3**).  $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \bar{U}$  ( $\bar{U}$ : Spur der diagonalisierten  $U$ -Matrix)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Fe	0.3742(2)	0.5373(1)	0.1042(1)	80(1)
N	0.3401(13)	0.5011(6)	0.0443(4)	95(9)
O(1)	0.6103(13)	0.6545(6)	0.0927(4)	139(10)
O(2)	0.5046(15)	0.4250(7)	0.1724(4)	152(11)
O(3)	0.3120(13)	0.4751(6)	0.0051(4)	130(10)
O(1)	0.5203(14)	0.6095(7)	0.0962(4)	75(9)
O(2)	0.4585(15)	0.4695(8)	0.1440(5)	91(10)
O(3)	0.2417(13)	0.5849(6)	0.1613(4)	64(7)
O(4)	0.1510(13)	0.5312(6)	0.1336(4)	69(8)
O(5)	0.1828(11)	0.6025(5)	0.1129(3)	51(6)
O(30)	0.2791(13)	0.6130(7)	0.2112(4)	70(7)
O(31)	0.3365(18)	0.6821(9)	0.2178(5)	119(13)
O(32)	0.3751(22)	0.7086(10)	0.2643(7)	148(15)
O(33)	0.3513(20)	0.6629(13)	0.3046(6)	124(15)
O(34)	0.2938(21)	0.5945(10)	0.2996(6)	114(13)
O(35)	0.2574(18)	0.5658(7)	0.2527(4)	103(10)
O(40)	0.0434(15)	0.4661(7)	0.1326(5)	82(9)
O(41)	-0.0451(21)	0.4521(9)	0.0923(6)	136(14)
O(42)	-0.1539(24)	0.3911(14)	0.0929(8)	175(20)
O(43)	-0.1619(31)	0.3435(12)	0.1322(12)	178(24)
O(44)	-0.0776(27)	0.3577(14)	0.1713(10)	173(21)
O(45)	0.0321(18)	0.4195(9)	0.1719(7)	125(13)
O(50)	0.1143(15)	0.6653(6)	0.0830(4)	70(8)
O(51)	0.0108(23)	0.6533(9)	0.0469(7)	149(15)
O(52)	-0.0487(30)	0.7120(15)	0.0188(9)	182(22)
O(53)	-0.0105(38)	0.7795(17)	0.0284(9)	186(27)
O(54)	0.0809(37)	0.7982(11)	0.0637(8)	183(23)
O(55)	0.1558(22)	0.7391(8)	0.0919(6)	137(14)

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50327, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 6. Atomparameter und Temperaturfaktoren  $U_{eq} \cdot 10^{-3}$  mit Standardabweichungen von  $(Ph_3C_3CO)Fe(CO)_2NO$  (2a), Molekül 1 (links) und Molekül 2 (rechts).  $U_{eq} = \frac{1}{3} \bar{U}$  ( $\bar{U}$ : Spur der diagonalisierten  $U$ -Matrix)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Fe(1)	0.6763(1)	0.6572(1)	0.1763(1)	54(5)	Fe(2)	0.7879(1)	0.2281(1)	0.4728(1)	58(1)
N	0.7335(3)	0.7595(5)	0.1606(2)	64(5)	N	0.7238(3)	0.1633(5)	0.5019(3)	80(4)
O(1)	0.6588(3)	0.7095(5)	0.3074(2)	114(4)	O(1)	0.6990(3)	0.3945(5)	0.3661(3)	113(4)
O(2)	0.7821(3)	0.4570(4)	0.2292(3)	95(4)	O(2)	0.8701(3)	0.3887(5)	0.5836(3)	108(4)
O(3)	0.7723(3)	0.8294(5)	0.1496(2)	104(4)	O(3)	0.6791(3)	0.1245(5)	0.5239(3)	139(5)
O(4)	0.5982(2)	0.7487(4)	0.0131(2)	71(3)	O(4)	0.8207(2)	-0.0567(3)	0.4704(2)	70(3)
O(1)	0.6634(4)	0.6895(6)	0.2568(3)	70(4)	O(1)	0.7336(4)	0.3324(6)	0.4079(4)	76(5)
O(2)	0.7401(4)	0.5315(6)	0.2101(3)	66(4)	O(2)	0.8379(4)	0.3312(6)	0.5393(4)	73(4)
O(3)	0.5941(3)	0.6911(5)	0.0591(3)	52(3)	O(3)	0.8571(3)	0.0409(5)	0.4595(3)	59(8)
O(4)	0.5593(3)	0.7044(4)	0.1143(2)	49(3)	O(4)	0.8119(3)	0.1236(4)	0.4012(2)	52(3)
O(5)	0.5666(3)	0.5818(4)	0.1261(2)	47(3)	O(5)	0.8781(3)	0.1989(5)	0.4385(3)	52(3)
O(6)	0.6163(3)	0.5702(5)	0.0849(2)	49(3)	O(6)	0.8941(3)	0.1320(4)	0.4998(2)	50(3)
O(40)	0.5138(3)	0.7999(5)	0.1275(3)	53(3)	O(40)	0.7633(3)	0.1102(4)	0.3289(2)	50(3)
O(41)	0.5050(3)	0.9034(5)	0.0921(3)	61(4)	O(41)	0.7088(4)	0.0205(5)	0.3080(3)	66(4)
O(42)	0.4626(4)	0.9933(5)	0.1045(4)	74(5)	O(42)	0.6628(4)	0.0074(6)	0.2396(3)	75(4)
O(43)	0.4293(4)	0.9830(6)	0.1539(5)	94(6)	O(43)	0.6717(4)	0.0814(6)	0.1924(3)	68(4)
O(44)	0.4382(4)	0.8840(6)	0.1902(4)	86(9)	O(44)	0.7259(4)	0.1687(6)	0.2117(3)	67(4)
O(50)	0.4806(3)	0.7908(5)	0.1782(3)	67(3)	O(50)	0.7717(3)	0.1849(5)	0.2800(3)	62(3)
O(51)	0.4394(3)	0.4966(4)	0.1486(2)	50(3)	O(51)	0.9262(3)	0.2791(5)	0.4136(3)	54(3)
O(52)	0.3930(4)	0.5106(5)	0.1295(3)	56(4)	O(52)	0.9183(4)	0.3958(6)	0.4116(4)	92(5)
O(53)	0.4289(4)	0.3276(6)	0.1781(3)	85(5)	O(53)	0.9613(6)	0.4630(7)	0.3818(5)	123(7)
O(54)	0.5088(4)	0.3117(5)	0.1966(3)	80(5)	O(54)	1.0124(6)	0.4118(10)	0.3565(4)	114(7)
O(55)	0.5524(4)	0.3963(5)	0.1824(3)	68(4)	O(55)	1.0231(5)	0.2956(10)	0.3603(4)	118(7)
O(60)	0.6468(3)	0.4719(5)	0.0587(2)	54(3)	O(60)	0.9801(4)	0.2298(6)	0.3886(4)	87(7)
O(61)	0.6106(4)	0.3644(6)	0.0486(3)	70(4)	O(61)	0.9605(3)	0.1280(5)	0.5654(3)	56(3)
O(62)	0.6443(6)	0.2741(6)	0.0259(3)	88(6)	O(62)	1.0324(4)	0.1801(7)	0.5755(3)	83(5)
O(63)	0.7126(6)	0.2883(8)	0.0127(4)	97(6)	O(63)	1.0956(4)	0.1678(9)	0.6380(4)	101(8)
O(64)	0.7482(4)	0.3934(8)	0.0210(4)	103(6)	O(64)	1.0856(5)	0.1077(7)	0.6892(3)	87(5)
O(65)	0.7166(4)	0.4842(6)	0.0447(3)	75(5)	O(65)	1.0145(5)	0.0581(6)	0.6803(3)	84(5)
						0.9519(4)	0.0677(6)	0.6187(3)	74(5)

wiesen. Die Struktur wurde unter Zuhilfenahme des Direktmethodenprogramms MULTAN 80<sup>7)</sup> und durch dreidimensionale Fouriersynthesen (Programmsystem SHEL-X<sup>8)</sup>) gelöst und anisotrop (H-Atom-Lagen berechnet und isotrop) verfeinert bis  $R = 0.094$ .

Kristalldaten von **2a**:  $C_{24}H_{15}FeNO_4$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 1795.1$  (3),  $b = 1160.0$  (1),  $c = 2107.9$  (4) pm,  $\beta = 111.24$  (1)°,  $V = 4091 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_c = 1.42$  g cm<sup>-3</sup>.

Ein Kristall ( $0.1 \times 0.2 \times 0.4$  mm<sup>3</sup>) wurde in gleicher Weise vermessen (maximaler Beugungswinkel  $\Theta = 25^\circ$ ; 4998 unabhängige, signifikante Reflexe,  $R = 0.063$ ). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Formeleinheiten (Molekül 1 und 2).

Tab. 5 und 6 enthalten die Atomparameter der beiden Verbindungen.

- 
- 1) C. E. Coffey, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 118 (1962).
  - 2) R. P. Hughes, J. M. J. Lambert, J. W. Reisch und K. L. Smith, *Organometallics* **1**, 1403 (1982).
  - 3) R. Compper, E. Barthmann und H. Nöth, *Chem. Ber.* **112**, 218 (1979).
  - 4) E. Weiss und W. Hübel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **11**, 42 (1959).
  - 5) W. A. Donaldson, R. P. Hughes, R. E. Davies und S. M. Gadol, *Organometallics* **1**, 812 (1982).
  - 6) A. Efraty, R. Bystrek, J. A. Geaman, S. S. Sandhu jr., M. H. A. Huang und R. H. Herber, *Inorg. Chem.* **13**, 1269 (1974).
  - 7) Modifiziertes Programmsystem MULTAN nach G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971), von P. Main, M. M. Woolfson und L. Lessinger, University of York, England, und G. Germain und J. P. Declercq, Université de Louvain, Belgien.
  - 8) G. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
  - 9) K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **128**, 237 (1977).
  - 10) R. Hoffmann, T. A. Albright und P. Hoffmann, *Chem. Ber.* **111**, 1591 (1978).
  - 11) R. Breslow und H. W. Shang, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2367 (1961).
  - 12) W. Hieber und H. Beutner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **320**, 101 (1963).

[374/82]