

Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe, XVII¹⁾Darstellung und Kristallstruktur des Acyl-verbrückten Komplexes
(OC)₃Fe{μ-η¹:η¹-C[CH₂CH₂Re(CO)₅]O}₂Fe(CO)₃Josef Breimair, Christian Robl²⁾ und Wolfgang Beck*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

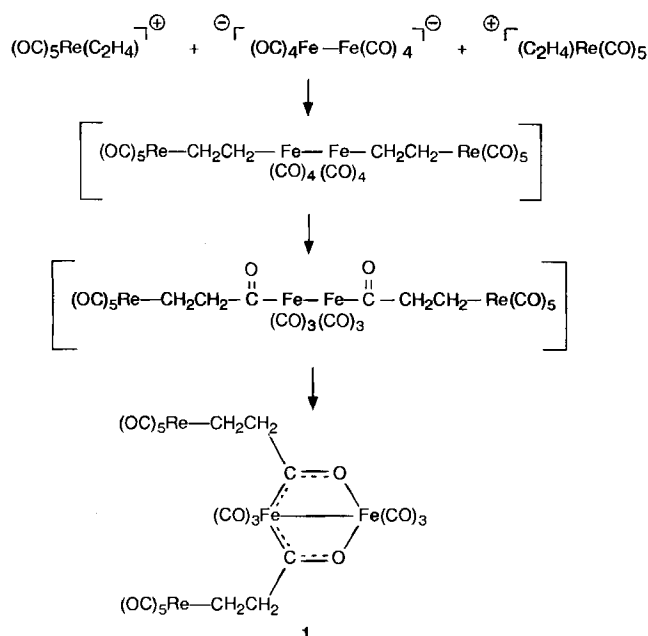
Eingegangen am 16. März 1990

Key Words: Acyl bridges / Iron complexes / Rhenium complexes

Hydrocarbon-Bridged Complexes, XVII¹⁾. – Synthesis and Crystal Structure of the Acyl-Bridged Complex
(OC)₃Fe{μ-η¹:η¹-C[CH₂CH₂Re(CO)₅]O}₂Fe(CO)₃The addition of [Fe₂(CO)₈]^{2⊖} to [(OC)₅Re(C₂H₄)][⊕] gives the diacyl-bridged title complex **1** which was structurally determined by X-ray diffraction.

Im Zuge unserer Arbeiten über den gezielten Aufbau von Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen durch Addition von Carbonylmetallaten an koordinierte organische π-Systeme^{1,3)} erschien es von Interesse, auch zweikernige Carbonylmetallate als Nucleophile einzusetzen. Unerwarteterweise vollzieht sich die Reaktion von Octacarbonyldiferrat mit dem Kation Pentacarbonyl(ethen)rhenium(I) wie in Schema 1 gezeigt.

Schema 1



Das Reaktionsprodukt **1** erweist sich aufgrund der durchgeführten Kristallstrukturanalyse als dimerer Diacyl- bzw. Alkoxy-carben-verbrückter Komplex mit 2-Pentacarbonylrhenioethyl als Substituenten. Verbindungen dieses Typs $(OC)_3M[\mu-C(R)O]_2M(CO)_3$ ($M = Fe, Ru$) mit organischen Substituenten R wurden von Fischer⁴⁾ sowie Kaesz⁵⁾ und ihren Mitarbeitern beschrieben. Die An-

nahme liegt nahe, daß auf dem Weg zu **1** sich zunächst ein zweifach Ethen-verbrückter Komplex bildet. CO-Insertion, d. h. Wanderung der beiden Re-substituierten Ethyl-Gruppen zu Eisen-koordinierten CO-Liganden und Umlagerung eines Acyl-Liganden führt zu **1**. Es ist bekannt, daß die CO-Insertion bei Alkylcarbonylisen-Komplexen besonders leicht erfolgt^{6a)}, während dies bei Alkylrheniumcarbonylen wegen der wesentlich stabileren Re-C-σ-Bindung nur in speziellen Fällen beobachtet wird^{6b)}. $[Fe_2(CO)_8]^{2\ominus}$ setzt sich mit Iodmethan zum Acyl-verbrückten, dreikernigen Komplex $[Fe_3(CO)_9(\mu_3-CH_3CO)]^{\ominus}$ um⁷⁾, während $[Os_2(CO)_8]^{2\ominus}$ mit Alkylhalogeniden und -tosylaten ohne CO-Insertion zu Alkyldiosmiumcarbonylen reagiert⁸⁾. Eine Isomerisierung $M-C(R)O-M \rightleftharpoons M-O(R)C-M$ in mehrkernigen Komplexen ist bekannt⁹⁾.

Die Molekülstruktur von **1** (Abb. 1) zeigt wie in $(OC)_3M[\mu-C(R)O]_2M(CO)_3$ ($M = Fe, Ru$)^{4,5)} die unerwartete Koordination von zwei Carben-C- bzw. O-Atomen am gleichen Eisen-Atom. Die Bindungsabstände in dem Gerüst $(OC)_3Fe[\mu-C(R)O]_2Fe(CO)_3$ von **1** (Schmetterling-Form) und in dem Komplex mit $R = Ph$ ⁴⁾ sind identisch. Z. B. betragen die Abstände Fe-Fe 2.57 bzw. 2.58 Å, Fe-O 1.97 bzw. 1.99 Å, Fe-C (Carben) 1.94 bzw. 1.94 und 1.96 Å. Im Unterschied zur Verbindung $(OC)_3Fe[\mu-C(Ph)O]_2Fe(CO)_3$, die eine Spiegelebene parallel zur Fe-Fe-Achse besitzt, liegt im Molekül von **1** nur die Punktgruppen-Symmetrie C_1 vor. Die Bindungen Re1-C1 und Re2-C6 sind im Rahmen der Fehlergrenzen gleich lang (2.32 Å) und unterscheiden sich nicht signifikant von der entsprechenden Re-C-σ-Bindung in $(OC)_3ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ ¹⁰⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige Förderung. Herrn Prof. H. D. Kaesz, Los Angeles, danken wir für wertvolle Diskussionen, Herrn Dr. K. Öfele, Technische Universität München, für die Überlassung von $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^{\oplus}PF_6^{\ominus}$.

Experimenteller Teil

Die Reaktion wurde unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. $[(CO)_5Re(C_2H_4)]^{\oplus}PF_6^{\ominus}$ wurde nach Lit.¹¹⁾ unter Anwendung eines geringeren C_2H_4 -Drucks erhalten.

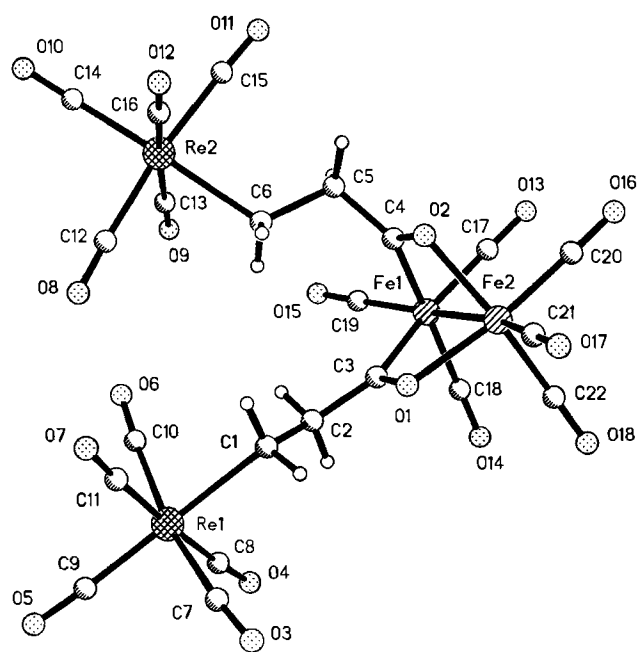


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$ [pm²]) von 1; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	9407(1)	6196(1)	7500	43(1)
Re(2)	5869(1)	6032(1)	6577(1)	44(1)
Fe(1)	7421(1)	8006(1)	3016(3)	47(1)
Fe(2)	7503(1)	8792(1)	5693(3)	51(1)
O(1)	8102(3)	8104(3)	6415(13)	50(3)
O(2)	6717(4)	8251(3)	6333(15)	58(3)
O(3)	0343(5)	7127(5)	9568(17)	99(5)
O(4)	0131(5)	6471(5)	3585(16)	87(5)
O(5)	0362(5)	5100(5)	8165(21)	138(6)
O(6)	8218(5)	5497(5)	5287(18)	96(5)
O(7)	8604(5)	6004(5)	1354(17)	92(4)
O(8)	7217(4)	5573(4)	8620(17)	78(4)
O(9)	6533(5)	5638(5)	2632(19)	90(4)
O(10)	5005(5)	4868(4)	6965(17)	98(5)
O(11)	4622(4)	6698(4)	4577(19)	95(5)
O(12)	5370(7)	6520(6)	0472(21)	103(6)
O(13)	6400(4)	8722(5)	779(16)	96(5)
O(14)	8698(4)	8300(5)	760(15)	89(4)
O(15)	7209(5)	6862(4)	1096(15)	91(5)
O(16)	6489(5)	9647(4)	4159(19)	101(5)
O(17)	7729(7)	9480(5)	9341(19)	105(6)
O(18)	8679(5)	9397(4)	3824(19)	108(5)
C(1)	8673(7)	7008(5)	7158(19)	73(6)
C(2)	8461(6)	7197(5)	5212(18)	48(4)
C(3)	8040(6)	7737(5)	5074(19)	46(4)
C(4)	6718(5)	7883(5)	4969(20)	47(4)
C(5)	6200(5)	7393(4)	5115(19)	53(4)
C(6)	6549(5)	6878(5)	6203(21)	60(5)
C(7)	0032(7)	6757(7)	8766(24)	69(6)
C(8)	9872(7)	6359(6)	5108(24)	68(6)
C(9)	0020(7)	5513(7)	7914(28)	89(7)
C(10)	8656(7)	5725(6)	6048(21)	63(6)
C(11)	8917(9)	6064(6)	9960(23)	89(7)
C(12)	6730(6)	5709(5)	7861(21)	53(5)
C(13)	6286(7)	5778(6)	4072(26)	65(6)
C(14)	5322(5)	5289(5)	6831(23)	65(5)
C(15)	5051(7)	6450(7)	5284(22)	65(6)
C(16)	5574(10)	6327(9)	8965(33)	121(11)
C(17)	6794(6)	8438(6)	1625(23)	71(5)
C(18)	8202(6)	8188(5)	1641(23)	64(5)
C(19)	7295(6)	7299(5)	1848(19)	55(5)
C(20)	6881(7)	9331(6)	4755(25)	71(6)
C(21)	7637(8)	9217(6)	8060(27)	76(7)
C(22)	8234(6)	9165(5)	4501(23)	65(6)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von 1

Re(1)-C(1)	231.5 (12)	Re(1)-C(7)	195.1 (15)
Re(1)-C(8)	193.0 (16)	Re(1)-C(9)	195.6 (14)
Re(1)-C(10)	205.4 (13)	Re(1)-C(11)	198.0 (16)
Re(2)-C(6)	231.9 (10)	Re(2)-C(12)	201.2 (12)
Re(2)-C(13)	200.7 (17)	Re(2)-C(14)	198.1 (11)
Re(2)-C(15)	203.9 (14)	Re(2)-C(16)	188.3 (23)
Fe(1)-Fe(2)	258.0 (3)	Fe(1)-C(3)	196.0 (12)
Fe(1)-C(4)	193.6 (12)	Fe(1)-C(17)	182.5 (13)
Fe(1)-C(18)	182.6 (13)	Fe(1)-C(19)	180.3 (12)
Fe(2)-O(1)	199.2 (7)	Fe(2)-O(2)	198.7 (7)
Fe(2)-C(20)	182.1 (14)	Fe(2)-C(21)	192.8 (18)
Fe(2)-C(22)	183.1 (13)	C(1)-C(2)	148.3 (18)
C(2)-C(3)	146.1 (15)	C(4)-C(5)	148.6 (15)
C(5)-C(6)	153.9 (16)		

Tab. 3. Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 1

Fe(2)-Fe(1)-C(3)	69.0(3)	Fe(2)-Fe(1)-C(4)	68.2(4)
C(3)-Fe(1)-C(4)	81.9(5)	C(3)-Fe(1)-C(17)	162.4(6)
C(4)-Fe(1)-C(18)	166.6(6)	Fe(1)-Fe(2)-O(1)	71.7(3)
Fe(1)-Fe(2)-O(2)	72.3(3)	O(1)-Fe(2)-O(2)	84.4(3)
Fe(2)-O(1)-C(3)	105.5(7)	Fe(2)-O(2)-C(4)	103.3(7)
Fe(1)-C(3)-O(1)	113.8(8)	Fe(1)-C(3)-C(2)	129.7(9)
O(1)-C(3)-C(2)	116.5(10)	Fe(1)-C(4)-O(2)	116.1(8)
Fe(1)-C(4)-C(5)	128.2(9)	O(2)-C(4)-C(5)	115.7(11)

(OC)₃Fe{μ-η¹:η¹-C[CH₂CH₂Re(CO)₅]O₂}₂Fe(CO)₃ (1): 100 mg (0.262 mmol) Na₂Fe₂(CO)₈¹² werden bei -78°C in 20 ml THF vorgelegt (rote Lösung) und mit 262 mg (0.524 mmol) [(OC)₂Re(C₂H₄)]PF₆¹¹ versetzt. Nach 30min. Rühren bei -78°C wird die rotbraune Lösung auf -20°C aufgetaut und weitere 30 min gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei dieser Temp. verbleibt ein rötlich-braunes Pulver. Nach fünfmaligem Extrahieren mit je 20 ml Pentan wird von den vereinigten Pentan-Phasen das Lösungsmittel bis auf 5 ml i. Vak. entfernt. Die verbleibende gelbe Suspension wird auf -78°C abgekühlt., das überstehende Pentan dekantiert und das als gelbes Pulver anfallende 1 1 h i. Hochvak. getrocknet. Durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ erhält man 1 als rote Kristalle; Ausb. 166 mg (61%). - IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2132 \text{ cm}^{-1} \text{ w, } 2074 \text{ m, } 2046 \text{ m, } 2017 \text{ s, } 1998 \text{ sh, } 1994 \text{ vs, } 1985 \text{ sh, } 1974 \text{ s, } 1963 \text{ s, } 1955 \text{ s.}$ - ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆, 25°C): $\delta = 3.20$ [t, C(O)CH₂], 0.88 [t, CH₂Re(CO)₅].

C₂₂H₈Fe₂O₁₈Re₂ (1044.4) Ber. C 25.29 H 0.77
Gef. C 25.05 H 0.79

Röntgenstrukturanalyse von 1: Kristalldaten: C₂₂H₈O₁₈Fe₂Re₂, 1044.4 g/mol, orthorhombisch, Raumgruppe Pna₂1 (Nr. 33). $a = 19.148(4)$, $b = 22.498(6)$, $c = 6.991(1)$ Å, $V = 3011.5$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.303$ g/cm³, $\mu = 91.5$ cm⁻¹, $F(000) = 1944$. Ein Kristall (0.18 \times 0.19 \times 0.12 mm) wurde in ein Lindemann-Glasröhrchen luftdicht montiert. 5734 Reflexe bis $\Theta = 25^\circ$ wurden im Bereich $0 \leq h \leq 22$, $0 \leq k \leq 26$, $-8 \leq l \leq 8$ mit einem Siemens-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K α , Graphit-Monochromator) gemessen; davon sind 5267 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0331$) und 4617 mit $|F| > 3\sigma|F|$ als beobachtet eingestuft. Diese wurden zu den Berechnungen (SHELXTL-PLUS-Programmsystem) herangezogen. Absorptionseffekte wurden numerisch korrigiert. Strukturlösung mittels Direkter Methoden, Vollmatrix-least-squares-Verfeinerung mit anisotropen Verschiebungsparametern für alle Nichtwasserstoff-Atome, $R = 0.0409$, $R_w = 0.0287$. Wasserstoff-Atome wurden geometrisch positioniert. Die absolute Konfiguration wurde durch Verfeinerung des η -Parameters abgesichert. Gewichtung mit $1/\sigma^2|F|$. Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese $+2.02/-1.52 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54553, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 127063-69-8 / $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$; 66016-41-9 / $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$: 31911-27-7

- ¹⁾ Herrn Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet. — XVI. Mitteilung: W. Beck, W. Knauer, C. Robl, *Angew. Chem.* **102** (1990) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 318.
- ²⁾ Kristallstrukturanalyse.
- ³⁾ W. Beck, *Polyhedron* **7** (1988) 2255; W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* **372** (1989) 79.
- ⁴⁾ E. O. Fischer, V. Kiener, D. S. P. Bunbury, E. Frank, P. F. Lindley, O. S. Mills, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1379; P. F. Lindley, O. S. Mills, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1279; E. O. Fischer, V. Kiener, *J. Organomet. Chem.* **23** (1970) 215; **42** (1972) 447.
- ⁵⁾ C. E. Kampe, N. M. Boag, H. D. Kaesz, *J. Mol. Catal.* **21** (1983) 297; C. E. Kampe, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4646.
- ⁶⁾ ^{6a)} M. D. Johnson in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Bd. 4, S. 358, Pergamon Press, Oxford 1982. — ^{6b)} N. M. Boag, H. D. Kaesz in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Bd. 4, S. 228, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ⁷⁾ W. K. Wong, G. Wilkinson, A. M. Galas, M. B. Hursthouse, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2496.
- ⁸⁾ K. M. Motyl, J. R. Norton, C. K. Schauer, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7325; W. J. Carter, J. W. Kelland, S. J. Okrasinski, K. E. Warner, J. R. Norton, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3955.
- ⁹⁾ C. M. Jensen, Y. J. Chen, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4046; T. Adatia, K. Henrick, A. D. Horton, M. J. Mays, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1206.
- ¹⁰⁾ K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B* **38** (1983) 1466.
- ¹¹⁾ E. O. Fischer und K. Öfele, *Angew. Chem.* **74** (1962) 76.
- ¹²⁾ K. Farmery, M. Kilner, R. Greatrex, N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2339; Y. Takegami, Y. Watanabe, H. Masada, I. Kanaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40** (1967) 1456.

[99/90]