

Metallatomsynthese, Eigenschaften und Struktur von μ_2 -(η^3, η^3 -Toluol)bis[(η^6 -toluol)eisen](Fe–Fe)

Jörg J. Schneider^{*a†1}, Ullrich Specht^a, Richard Goddard^a, Carl Krüger^a, Jürgen Ensling^b und Philipp Gütllich^b

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Mainz^b,
Staudingerweg 9, 55099 Mainz, Germany

Received February 10, 1995

Key Words: Iron atoms / Metal atom synthesis / Iron arene complexes

Metal Atom Synthesis, Properties, and Structure of μ_2 -(η^3, η^3 -Toluene)bis[(η^6 -toluene)iron](Fe–Fe)

Metal atom cocondensation of iron atoms and toluene produces the mononuclear iron sandwich compound [(η^6 -toluene)(η^4 -toluene)Fe] **1**. Complex **1** reacts with a palette of *N*-containing ligands such as primary, secondary, and tertiary amines as well as pyridine, pyrrolidine, and tmeda to form highly reactive instable intermediates. In the temperature range from -80 to -30 °C, the proposed intermediates react with toluene to form the first homoleptic Fe/toluene complex μ_2 -(η^3, η^3 -toluene)-bis[(η^6 -toluene)iron](Fe–Fe) (**3**) regardless which *N*-containing ligand is used. Additionally, **3** is also formed when ethanol is used instead of *N*-containing base

ligands. Black thermolabile **3** was characterized by low-temperature ^1H -, ^{13}C -, and Mößbauer spectroscopy as well as by an X-ray structure analysis (-173 °C). The X-ray structure determination reveals a μ - η^3, η^3 -bridging toluene ligand capping two [(η^6 -toluene)Fe] units which are connected by an Fe–Fe bond [2.746(1) Å]. However, in solution up to -30 °C all three toluene ligands are fluxional according to ^1H - and ^{13}C -NMR data. At -10 °C **3** reacts with CO with decomposition to form Fe metal. With 2,2-bipyridine and ethene no reaction is observed up to room temperature.

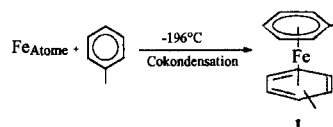
Präparativ nutzbare Reaktionen von Eisen-Atomen mit Arenen wie Benzol oder Toluol führen im Temperaturbereich zwischen -196 und -120 °C hauptsächlich zur Bildung von mononuklearen Sandwichverbindungen des Typs (Aren) $_2$ Fe^[1] (Schema 1). Diese sind jedoch oberhalb -40 °C nicht stabil und zerfallen rasch in Eisen-Metall und Aren. Geeignete Abfangreaktionen ermöglichen einen variantenreichen Zugang zur Synthesechemie dieser Spezies^[2]. Unterhalb -250 °C wird auf der Grundlage von Matrixisoliations-Experimenten das Vorliegen von Fe_xToluol_y-Mehrkernverbindungen in Cokondensaten aus Eisen-Atomen und Toluol angenommen^[1c]. Diese konnten bislang allerdings nicht in Substanz charakterisiert werden, so daß über deren Struktur keine Klarheit herrscht.

Ergebnisse und Diskussion

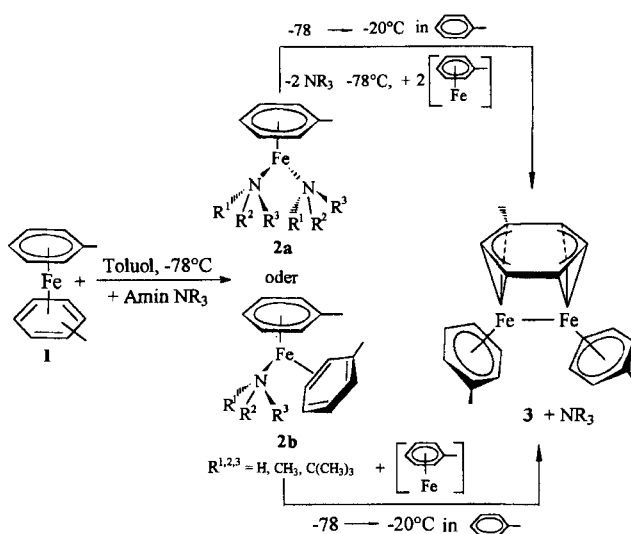
Wir berichten im folgenden über die Synthese und Charakterisierung des ersten homoleptischen Fe/Aren-Mehrkernkomplexes **3**, der über eine Cokondensationsreaktion von Eisen-Atomen und Toluol sowie anschließender Abfangreaktion des dabei gebildeten **1** mit Aminen in Toluol zugänglich ist (Schema 2). Entscheidend ist hierbei die hohe Reaktivität des gebildeten Primärproduktes **1** gegenüber z.B. NH₃, NH₂CH₃, NH₂C(CH₃)₃, NH(CH₃)₂, N(CH₃)₃ und Pyrrolidin im Temperaturbereich zwischen -78 und -20 °C.

[*] Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität/GH-Essen, Universitätsstraße 5–7, 45117 Essen.

Schema 1



Schema 2



3 entsteht in Form schwarzer luft- und temperaturempfindlicher Kristalle als Endprodukt der Umsetzungen von

Eisen-Atomen mit Toluol und den erwähnten Aminen in Ausbeuten von 67%, die weitgehend unabhängig vom jeweils verwendeten Amin sind. Kristallisiertes **3** zersetzt sich ab 0°C spontan, Lösungen in Toluol sind bis -20°C langzeitstabil. Im Massenspektrometer zersetzt sich **3** ebenfalls spontan. Neben Toluol lassen sich geringe Mengen 4,4'-Dimethylbiphenyl nachweisen. Komplex **3** konnte durch Elementaranalyse, NMR- (¹H, ¹³C) und Mößbauer-Spektrum sowie durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Im ¹H-NMR-Experiment (-30°C) ergeben nur hochreine, durch mehrmalige Umkristallisation gereinigte Proben von **3** Linienbreiten von <10 Hz^[3]. Hier beobachtet man die für zwei η⁶-Toluol- bzw. einen μ-η³:η³-metallverbrückenden Toluolliganden zu erwartenden Signale sowie Kopplungsmuster, wenn man von einer raschen Bewegung aller drei Toluolliganden verglichen mit der NMR-Zeitskala ausgeht. Für die beiden terminalen Toluolliganden ergibt sich jeweils ein AA'BB'MX₃-Spinsystem, das in seinem Erscheinungsbild weitestgehend durch Kopplungen pseudo-erster Ordnung bestimmt wird. Für die Protonen an den beiden *p*-ständigen Kohlenstoff-Atomen der beiden Arene wird eine „Triplettaufspaltung“, für die an den *o*-ständigen vier C-Atomen eine „Dublettaufspaltung“ (Intensitätsverhältnis 1:2) beobachtet. Entsprechende Kopplungen der Protonen der vier *m*-ständigen C-Atome mit den Protonen an den *o*- bzw. *p*-ständigen C-Atomen werden im Spektrum jedoch nicht mehr aufgelöst, so daß hier ein verbreitertes Singulett resultiert. Unter der Annahme schneller Rotation auch des μ-verbrückenden Toluolliganden oberhalb der beiden {(η⁶-Toluol)Fe}-Fragmente entspricht der Habitus der Resonanzsignale dieses Liganden (Triplet, Multiplett, Dublett, Singulett) auch hier den Erwartungen für einen η⁶-koordinierten Toluolliganden und ergibt ein AA'BB'MX₃-Spinsystem. Jedoch erscheint die Resonanz für die Protonen der *m*-ständigen C-Atome im Vergleich zu denen der beiden η⁶-gebundenen terminalen Toluolliganden als Multiplett höherer Ordnung. Für alle beobachteten Kopplungen im Spektrum gilt, daß sie Mittelwerte der H,H-Kopplungen in AA'BB'MX₃-Spinsystemen, die sowohl *o*-, *m*- als auch *p*-(H,H)-Kopplungen einschließen, darstellen. Alle Protonen der μ₂-überbrückenden Toluol-Einheit erfahren durch die Koordination zweier Metall-Ligandfragmente eine verstärkte Koordinationsverschiebung Δδ im Vergleich zu den Protonen der terminalen η⁶-gebundenen Arenliganden. Eine Erniedrigung der Meßtemperatur bis auf -80°C im ¹H-Experiment bewirkt offensichtlich kein Einfrieren der einzelnen Ringrotationen. Man beobachtet zwar ein deutliches Ansteigen der Linienbreiten aller Resonanzsignale, der Habitus des gesamten Spektrums bleibt aber unverändert, so daß sowohl für die überbrückenden als auch für die terminalen Arenliganden die einzelnen Signalgruppen vollständig erhalten bleiben, lediglich deren Aufspaltungen gehen verloren. In Einklang mit der Annahme einer raschen Rotation aller Toluolliganden in **3** steht auch das Auftreten von insgesamt zehn Resonanzsignalen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (-30°C), jeweils fünf für die terminalen sowie für den μ-verbrückenden Toluolliganden. Bei Erwärmen einer NMR-Probe von **3** bis

auf Raumtemperatur bewirkt vermutlich eine dadurch hervorgerufene geringfügige Zersetzung der Probe das Ansteigen der Linienbreiten im ¹H-NMR-Spektrum auf >200 Hz, so daß keine Aussage bezüglich einer möglichen Gerüstflexibilität der koordinierten Toluolliganden oberhalb -30°C mehr möglich ist. Für zu **3** vergleichbare Komplexe wie z.B. [{(η⁵-Cp)Rh}₂-μ-(η³:η³-benzol)] (**4**)^[4], [{(η⁵-Cp)VH}₂-μ-(η⁴:η⁴-C₆H₆)]^[5] und [{(η⁵-Cp)Fe}₂-μ-(η⁴:η⁴-C₆(CH₃)₆)]^[6] wurde fluktuierendes Verhalten des verbrückenden Arenliganden ab -10°C im ¹H-NMR-Experiment beobachtet.

3 ergibt im Mößbauer-Experiment^[7] ein symmetrisches Dublett [(Parameter s. Tab. 1)], was wir als Indiz auf symmetrieäquivalente Fe-Zentren für **3** im Festkörper deuten^[9]. Die Isomerieverschiebung δ_{IS} liegt im Bereich anderer Fe⁰- sowie Fe^{II}-Komplexe organischer π-Perimeter, hingegen ist die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q im Vergleich zu diesen auffällig klein (Tab. 1). ΔE_Q ist für **3** auch deutlich geringer als entsprechende Werte, die aus Mößbauer-Studien an matrixisolierten Fe/Benzol-Cokondensaten unterhalb -250°C ermittelt wurden^[10]. Interessanterweise wurde aber gerade auf der Grundlage dieser Messungen die Bildung zweikerniger Fe⁰-Benzol-Komplexe in solchen Reaktionen angenommen^[10]. Dies erscheint anhand der für kristallisiertes **3** ermittelten Mößbauer-Parameter, die von diesen Werten deutlich abweichen, jedoch fraglich.

Tab. 1. Mößbauer-Parameter von **3** sowie einiger Fe⁰-, Fe^I- sowie Fe^{II}-η⁶-Arenkomplexe zum Vergleich

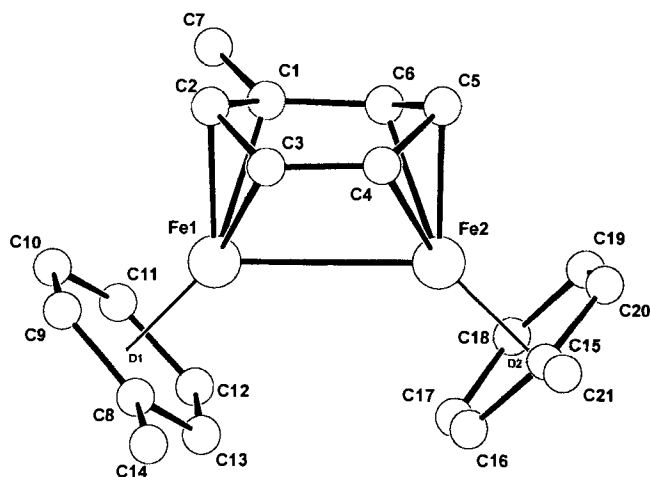
Verbindung	T(K)	δ _{IS} ^{a,b}	ΔE _Q ^a
[[{(η ⁶ -Toluol)Fe} ₂ -μ ₂ -(η ³ :η ³ -toluol)] 3	80	0.66	0.23
[(η ⁶ -C ₆ H ₆)Fe(η ⁴ -C ₆ H ₆)] ^[10]	7	0.64	1.04
[(η ⁶ -C ₆ H ₆)Fe(η ⁴ -C ₆ H ₆)] ^[10]	77	0.49	0.92
[(η ⁶ -{C ₆ (CH ₃) ₆ })Fe(η ⁶ -{C ₆ (CH ₃) ₆ })] ^[11]	100	1.06	-1.45
Ferrocen ^[12]	78	0.54	2.453
[(η ⁶ -C ₆ H ₆)Fe(η ⁴ -C ₆ H ₆)] ^[10]	7	1.22	1.84
[(η ⁶ -{C ₆ (CH ₃) ₆ })Fe(η ⁶ -{C ₆ (CH ₃) ₆ })] ^[11]	293	0.82	0.4
[(η ⁶ -{C ₆ (CH ₃) ₆ })Fe(η ⁶ -{C ₆ (CH ₃) ₆ })] ^[11]	77	0.56	2.00
[(η ⁶ -Mesitylen)Fe(η ⁶ -mesitylen)] ^[13]	77	0.59	1.95
Ferrocen ^[14]	78	0.52	0.2

[*relativ zu α-Eisen, ^aalle Angaben in mm/s⁻¹]

Die Molekülstruktur von **3** im Kristall^[15] konnte durch Röntgenbeugung bestimmt werden (Abb. 1). In **3** verbrückt ein Toluolligand synfacial μ-η³:η³ zwei [(η⁶-Toluol)Fe]-Fragmente. Diese Koordination eines Arenliganden an zwei Übergangsmetalle konnte jüngst auch für den zu **3** isoelektronischen Rhodiumkomplex **4**^[4a] und die dazu isostrukturellen, heterodinuklearen Co-Ir- und Rh-Ir-Komplexe^[4b] nachgewiesen werden. Der μ₂-Toluolligand in **3** ist wannenförmig angeordnet, wobei die Abwinkelung der beiden Enyl-Einheiten C1-C3 und C4-C6 aus der gemittelten Ebene durch die vier C-Atome C1, C3, C4 und C6 des verbrückenden Toluolliganden jeweils 27(1)° beträgt. Er kann in voller Analogie zu **4** als Bis(enyl)-Ligandsystem beschrieben werden. Die mit hohen Standardabweichungen behafteten C-C-Abstände des verbrückenden Liganden lassen

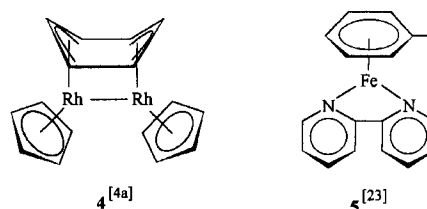
keine Aussage über die Bindungsordnung der einzelnen C-C-Bindungen innerhalb des μ_2 -verbrückenden Sechsringes zu. Die Fe-C-Abstände der η^3 -Enyl-Gruppen sind jedoch mit einer solchen Beschreibung im Einklang, wobei die zentralen Atome der beiden Enyl-Einheiten (C2 und C5) signifikant näher am jeweiligen Fe-Atom liegen als die äußeren C-Atome. Entsprechendes wird auch im Rhodiumkomplex **4** beobachtet^[4a]. Die Abwinkelungen der beiden η^6 -koordinierten Liganden von der Fe-Fe-Achse, D1-Fe1-Fe2 bzw. D2-Fe2-Fe1, betragen 133(1) bzw. 135(1)°. Unter Berücksichtigung der 18-VE-Regel und seines diamagnetischen Verhaltens ist **3** mit einer Fe-Fe-Bindung [2.746(1) Å] zu formulieren. Fe-Fe-Abstände vergleichbarer Größe finden sich z.B. in $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^3:\eta^3\text{-anthracen})]$ ^[16] [2.872(1) Å], $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^3:\eta^3\text{-tropon})]$ ^[17] (2.894 Å), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{-}\mu\text{-}(\eta^3:\eta^3\text{-acenaphthylen})]$ ^[18] (2.768 Å), $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^3:\eta^3\text{-cycloheptatrien})]$ ^[19] (2.87 Å) und $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3\text{-}\mu\text{-}(\text{tetramethyl-}\eta^4\text{-benzol})]$ ^[20] [2.942(1) Å]. Einzig in $[\{\eta^5\text{-Cp}^*\}(\eta^2\text{-ethen})\text{Fe}]_2$ ^[21] (2.433 Å) und $[\{\eta^5\text{-Cp}\}\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4:\eta^4\text{-C}_6(\text{CH}_3)_6)]$ ^[6] [2.424(4) Å] werden zwei deutlich kürzere Fe-Fe-Atomabstände als in **3** gefunden.

Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Darstellung ohne Wasserstoff-Atome an den Toluolliganden. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°]: Fe1-Fe2 2.746(1), Fe1-C1 2.138(7), Fe1-C2 1.990(7), Fe1-C3 2.118(7), Fe2-C4 2.117(7), Fe2-C5 1.985(7), Fe2-C6 2.136(7), C1-C2 1.41(1), C2-C3 1.43(1), C3-C4 1.43(1), C4-C5 1.45(1), C5-C6 1.43(1), Fe1-D1 1.56(1), Fe2-D2 1.57(1), D1-Fe1-Fe2 133(1), D2-Fe2-Fe1 135(1), C1-C2-C3-C4 33(1), C3-C4-C5-C6 30(1)



Eine Lösung von **3** in Toluol zersetzt sich mit CO bereits ab -10°C spontan. Dabei entfärbt sich die Reaktionslösung, und es scheidet sich augenblicklich elementares Eisen ab. Die Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird nicht beobachtet. Mit Ethen sowie 2,2'-Bipyridin (Bipy) reagiert **3** in Toluol bis 20°C nicht unter Bildung von $[(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}(\eta^2\text{-ethen})_2]$ ^[22] bzw. $[\{(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}(N,N'\text{-bipy})\}]$ (**5**)^[23]. In seiner Reaktivität gegenüber Bipy oder auch 1,3,5,7-Cyclooctatetraen zeigt **3** keine Labilität der η^6 -Aren-Liganden oder des μ - $\eta^3:\eta^3$ -verbrückenden Toluolliganden bis Raumtemperatur. Oberhalb Raumtemperatur tritt jedoch schnell Zersetzung der Reaktionslösungen unter Fe-Abscheidung ein.

Schema 3



Wie kann man nun die Synthese von **3** ausgehend von **1** erklären, und welche Hinweise gibt es für die Bildung von Intermediaten? Im folgenden sollen zwei mögliche Wege, die über die Ausbildung von Zwischenverbindungen des Typs **2** zur Darstellung von **3** führen, vorgestellt und diskutiert werden. Erstes Indiz dafür, daß Zwischenverbindungen vom Typ **2** (Schema 2) an der Bildung von **3** beteiligt sind, liefert die Reaktion von Eisen-Atomen mit Toluol ohne Amin-Basenzusatz. Bereits ab -50°C beginnt die Ausscheidung von elementarem Fe aus solchen Cokondensaten, die schon nach 30minütigem Rühren bei max. -20°C vollständig ist. Dabei wird keine Bildung von **3** beobachtet! Für die Bildung von **3** sind also offensichtlich Zwischenverbindungen, die die eingangs erwähnten N-Basenliganden enthalten, notwendig. Bekannt ist, daß die zu **2a** isoelektronischen Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}(\text{PR}_3)_2]$ (R = F^[24], CH₃^[25], OCH₃^[25], OC₂H₅^[25]) stabile, bei Raumtemperatur isolierbare Verbindungen darstellen. Daher erscheint es durchaus plausibel, ab ca. -80°C die Bildung von mononuklearem **2a**, ausgehend von **1**, als dem eigentlichen Primärprodukt der Metallatomreaktion anzunehmen. Dieses Intermediat **2a** zerfällt jedoch schon im Temperaturbereich zwischen -78 und -20°C rasch in Gegenwart von Toluol entweder a) unter sukzessiver Abspaltung beider N-Basenliganden und Bildung koordinativ ungesättigter 14-VE- $\{(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}\}$ - oder b) unter Abspaltung eines N-Basenliganden und Bildung von 16-VE- $\{(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}(\text{NR}_3)\}$ -Fragmenten. Diese beiden hochreaktiven Intermediate können in Folgereaktionen mit $\{(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}\}$ -Fragmenten sowie Toluol unter Bildung von **3** abgefangen werden. Bislang konnten wir mögliche Intermediate noch nicht isolieren, da sie sich aufgrund ihrer außerordentlichen Reaktivität bereits bei tiefer Temperatur in Gegenwart eines Überschusses von Toluol sehr schnell zu **3** umsetzen. Die Annahme eines solchen Intermediats vom Typ **2a** wird indirekt gestützt z.B. durch unabhängige Hinweise auf die Bildung homoleptischer $\{\text{Übergangsmetall}(0)/(\text{NH}_3)_2\}$ -Komplexe in Metallatomreaktionen^[26]. Diese Verbindungen sind hochgradig labil und nur unter Matrixisoliationsbedingungen inert^[26]. Mit **5** existiert überhaupt bislang der einzige stabile Vertreter eines Fe⁰-Arenkomplexes mit einem bidentaten N-haltigen Liganden. Dessen Stabilität wird dem besonderen Einfluß des bipy-Liganden zugeschrieben^[22]. Um zu überprüfen, ob zusätzlich zu einer elektronischen Stabilisierung durch $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Ladungstransfer auch noch ein Chelateffekt von N-Basenliganden für die Isolierung von Komplexen des Typs **2a** entscheidend sein kann, führten wir Umsetzungen von **1** mit Pyridin sowie N,N,N',N'-Tetramethylethylendi-

amin (TMEDA) als Chelatligand in Toluol im Temperaturbereich zwischen -78 und -20°C durch. In keinem der beiden Fälle kann ein zum $[(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}(\text{N},\text{N}'\text{-bipy})]$ -Komplex **5** analoger Komplex isoliert werden. Nach den bisherigen Befunden kommt es hier, wie auch schon bei den zuvor untersuchten acyclischen Aminen beobachtet, zur Bildung von **3** als Endprodukt. Diese Ergebnisse deuten auf die Notwendigkeit sowohl einer elektronischen σ/π - als auch einer zusätzlichen Chelatstabilisierung durch dafür geeignete N-Basenliganden hin, wenn man stabile Komplexe des Typs **2a** als mögliche Intermediate bei der Synthese von **3** isolieren möchte.

Alternativ zur Annahme einer Zwischenverbindung **2a** ist auch das direkte Durchlaufen eines hochreaktiven Intermediats **2b** ausgehend von **1**, in dem ein NR_3 -Ligand aufgenommen wird und der zweite, in **1** noch η^4 -koordinierte Toluolligand am Metallzentrum verbleibt, nun allerdings in einer η^2 -Koordination, möglich. Zerfall von **2b** im Temperaturbereich zwischen -78 und -20°C unter Abspaltung des Aminliganden und Eintritt eines neuen $\{(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}\}$ -Fragmentes in die Koordinationssphäre des gebildeten 16-VE- $\{(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}(\eta^2\text{-toluol})\}$ -Fragmentes würde dann zur Bildung von **3** führen. Bei diesem Reaktionsverlauf sollte der im Endprodukt **3** verbrückende Arenligand aus bereits in **1** gebundenem Toluol stammen und nicht vom Eintritt eines zusätzlichen Arens herrühren, wie dies jedoch im Falle der Annahme eines Intermediates **2a** der Fall sein sollte. Die Zugabe eines zusätzlichen Arens im zweiten Reaktionsschritt sollte somit vornehmlich nicht zum Einbau dieses neuen Arens als Brückenliganden führen, wenn **2b** die mögliche Zwischenstufe für die Bildung von **3** darstellt. Um eine solche Hypothese zu testen haben wir im zweiten Reaktionsschritt von Schema 2 aliquote Mischungen sowohl von a) *p*-Xylol als auch von b) Benzol, jeweils gelöst in Methylcyclohexan, der Reaktionsmischung hinzugefügt. Dabei stellten wir fest, daß in beiden Fällen drastische Ausbeute-Erniedrigungen auftraten. Die Reaktionslösungen behielten zwar ihr charakteristisches Aussehen, jedoch ließen sich daraus bislang keine zu **3** analogen Komplexe mit μ -verbrückendem *p*-Xylol- bzw. Benzolliganden kristallin isolieren. Auch die von den entsprechenden Rohprodukten erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit Linienbreiten >300 Hz lassen keine Aussagen über das Vorliegen dieser μ -Arenbrückenliganden zu. Hier sollen sich in Zukunft Untersuchungen mit weiteren Arenen anschließen, um die Frage der Herkunft des μ -Arenliganden und damit auch das Durchlaufen einer möglichen Zwischenstufe **2a** oder **2b** bei der Bildung von **3** endgültig beantworten zu können. Zusätzlich zu den bislang vorgestellten Ergebnissen fanden wir, daß sich **3** auch aus **1** bildet, wenn anstatt der erwähnten N-Basenliganden im zweiten Reaktionsschritt Ethanol zur Reaktionslösung von **1** in Toluol gegeben wird, und die weitere Aufarbeitung wie bereits beschrieben erfolgt. Ersetzt man jedoch Ethanol gegen THF oder auch 1:1-Mischungen von THF/ H_2O wird unter ansonsten gleichen Bedingungen keinerlei Bildung von **3** mehr beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß neben N- σ -Donor- auch bestimmte O- σ -Donorliganden zur Ausbildung möglicher

reaktiver Zwischenstufen, vergleichbar denen des Typs **2a** oder **2b**, wie wir sie für die N-Basenliganden vermuten, und die überhaupt erst die Synthese von **3** gestatten, befähigt sind.

J. J. S. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung eines Heisenbergstipendiums und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für zusätzliche finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. U. Zenneck sind wir für kritische Hinweise dankbar.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit Ausnahme der Metallatomreaktionen wurden in der üblichen Schlenck-Technik unter Argon als Schutzgas mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Das für die Verdampfung verwendete Eisen (Stabform) war $>99\%$ rein.

Metallatomsynthese von 3: 4.4 g (78.6 mmol) Eisen und 250 ml (2.2 mol) Toluol werden zusammen während 90 min bei 10^{-2} Pa und -196°C auf die gekühlte Wand eines statischen Metallatomreaktors^[27] cokondensiert. Danach läßt man bis zu der Temperatur, bei der das Cokondensat schmilzt, aufwärmen. Man sammelt die tiefbraune Lösung bei -78°C und filtriert bei dieser Temp. über ein 2 cm dickes Celitebett, um von überschüssigem Fe abzutrennen. Die so erhaltene klare grünbraune Lösung von **1** [Gehalt der Lösung an **1** zwischen 1.3 g (5.4 mmol) und 1.5 g (6.25 mmol), bestimmt durch Titration mit Titriplex III eines durch konz. HCl/ H_2O_2 zersetzten aliquoten Anteils] wird bei -78°C mit jeweils 0.5 mol des betreffenden N-haltigen Liganden [NH_3 , NH_2CH_3 , $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, Pyridin, Pyrrolidin oder TMEDA] oder Ethanol versetzt, wobei nur im Falle von NH_3 eine 1:1-Mischung aus 0.5 mol NH_3 und 0.3 mol THF verwendet wird. Alternativ dazu kann auch eine unfiltrierte Reaktionslösung aus Eisen-Atomen und Toluol zur Umsetzung mit den beschriebenen N-Basen verwendet werden. Dabei waren die Ausbeuten an isolierter Verbindung **3** jedoch nicht merklich höher (bezogen auf verdampftes Eisen). Hingegen wurde aber wiederholt keinerlei Bildung von **3** festgestellt, wenn so verfahren wurde. Offensichtlich findet hier eine Zersetzung von bereits gebildetem **3** an feinverteiltem Eisen statt. Nach unseren Erfahrungen empfiehlt sich daher vorheriges Filtrieren der Lösung. Unter Rühren läßt man die Reaktionslösungen über Nacht bis auf -20°C aufwärmen. Danach entfernt man bis -30°C alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und löst die jeweils verbliebenen schwarzen kristallisierten Rückstände in wenig Toluol bei -10°C , filtriert über Celite und überschichtet mit der doppelten Menge Pentan bei -78°C . Bei längerer Lagerung dieser Lösungen bei -78°C kann **3** in Ausbeuten von bis zu 0.7 g (1.8 mmol, 67%) in Form schwarzer, temperatur- und luftempfindlicher, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle erhalten werden. **3** ist selbstentzündlich und sollte in Substanz unterhalb -10°C gehandhabt werden. In Lösung ist Kurzzeitstabilität bis Raumtemperatur gegeben. Die allgemeine Probenmanipulation muß dieser erhöhten Empfindlichkeit Rechnung tragen. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, -80°C): $\delta = 5.37$ [t, $J(\text{H},\text{H}) = 5.3$ Hz, 2H], 5.13 (s, br, 4H), 4.54 [d, $J(\text{H},\text{H}) = 4.6$ Hz, 4H], 3.24 [t, $J(\text{H},\text{H}) = 5$ Hz, 2H], 3.20 [m, $J(\text{H},\text{H}) = 5.1$ Hz, 1H], 2.98 [d, $J(\text{H},\text{H}) = 4.4$ Hz, 2H], 1.83 (s, 6H), 1.74 (s, 3H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.3 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, -30°C , breitbandentkoppelt): $\delta = 19.4$ (μ_2 -Toluol), 24.3 (η^6 -Toluol), 46.6, 49.0, 52.8, 61.0 (alle μ_2 -Toluol), 83.40, 84.6, 84.70, 91.90 (alle η^6 -Toluol). – $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Fe}_2$ (388.1): ber. C 64.98, H 6.23, Fe 28.78; gef. C 64.75, H 5.55, Fe 29.91 (Tieftemperatureinwaage und Verbrennung mit V_2O_5).

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 3^[15]: Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Fe}_2$. Formelmass 388.1 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Kristallgröße $0.18 \times 0.32 \times 0.84$ mm, $a = 7.444(2)$, $b = 9.047(2)$, $c = 13.886(4)$ Å, $\alpha = 85.64(2)$,

$\beta = 75.08(2)$, $\gamma = 66.19(2)^\circ$, $V = 826.3 \text{ \AA}^3$, $T = 100 \text{ K}$, $d_{\text{ber.}} = 1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 17.52 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, 4171 gemessene Reflexe, davon 3766 unabhängige und 3543 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur, 208 verfeinerte Parameter, Schweratom-Methode, H-Atompositionen berechnet ($U_{\text{H}} = 0.05 \text{ \AA}^2$), $R = 0.059$, $R_w = 0.086$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 1.46 e\AA^{-3} .

- [1] [1a] L. K. Beard Jr., M. P. Silvon, P. S. Skell, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, 245. – [1b] G. A. Ozin, C. G. Francis, H. X. Huber, M. Andrews, L. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2453. – [1c] H. F. Effner, D. E. Tevault, W. B. Fox, R. R. Smardzowski, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, 45.
- [2] [2a] U. Zenneck, *Chem. Ums. Zeit* **1993**, 27, 208. – [2b] U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 126.
- [3] *NMR-Probenpräparation*: 20 mg kristallines **3** werden bei -78°C in ein auf -78°C vorgekühltes 5-mm-NMR-Rohr gefüllt. Bei $-196^\circ\text{C}/10^{-1} \text{ Pa}$ werden ca. 1.5 ml trockenes und entgastetes $[\text{D}_8]$ Toluol aufkondensiert, und das Röhrchen wird anschließend abgeschmolzen. Nach kurzzeitigem Auftauen auf 20°C , Lösen der Kristalle und sofortigem Abkühlen auf $<-20^\circ\text{C}$ können bei schnellem Transfer in das Spektrometer Linienbreiten unterhalb 10 Hz erzielt werden.
- [4] [4a] J. Müller, P. Escarpa Gaede, K. Qiao, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 33, 1697. – [4b] J. Müller, P. E. Gaede, K. Qiao, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 213.
- [5] K. Jonas, V. Wiskamp, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5480.
- [6] K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 620; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 920.
- [7] *Mößbauer-Untersuchung von 3*: Die Aufnahme des Mößbauer-Spektrums von 130 mg **3** in Pulverform (zur Vermeidung von Textureffekten) erfolgte mit einem Standardspektrometer ausgestattet mit einem Kryostaten Typ CF 500 (Oxford Instruments, England). Die Kalibrierung der Doppler-Geschwindigkeit der Mößbauer-Quelle (ca. 10 mCi ^{57}Co in Rh) wurde mit Hilfe der Hyperfeinaufspaltung von metallischem Eisen durchgeführt. Die Auswertung des Spektrums erfolgte mit dem Programm MOSFUN^[8].
- [8] E. W. Müller, *Mößbauer Eff. Ref. Data J.* **1981**, 4, 89.
- [9] R. Graetex, R. J. Harris, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 114, 199.
- [10] S. F. Parker, C. H. F. Peden, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 411.
- [11] P. Michaud, L. P. Mariot, F. Varret, D. Astruc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1383.
- [12] R. D. Ernst, D. R. Wilson, R. H. Herber, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1646.
- [13] W. H. Morrison, E. Y. Ho, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 500.
- [14] [14a] U. Zahn, P. Kienle, H. Eicher, *Z. Phys.* **1962**, 166, 220. – [14b] G. K. Wertheim, R. H. Herber, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2106. – [14c] T. Birchall, I. Drummond, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 399.
- [15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59015, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] M. J. Begdey, S. G. Puntebekar, A. H. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1251.
- [17] N. Morita, C. Kabuto, T. Asao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 1677.
- [18] M. R. Churchill, J. Wormald, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1597.
- [19] F. A. Cotton, B. G. De Boer, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5069.
- [20] L. Girard, A. Decken, A. Blecking, M. J. Mc Glinchey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6427.
- [21] K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1995**, 50, 394.
- [22] U. Zenneck, W. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 831.
- [23] L. J. Radonovich, M. W. Eyring, T. J. Groshens, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2816.
- [24] D. L. Williams-Smith, L. R. Wolf, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4042.
- [25] [25a] S. D. Ittel, C. A. Tolman, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 172, C47. – [25b] S. D. Ittel, C. A. Tolman, *Organometallics* **1982**, 1, 1432.
- [26] [26a] J. W. Kauffmann, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *High. Temp. Sci.* **1984**, 17, 237. – [26b] D. W. Ball, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *High. Temp. Sci.* **1988**, 25, 95. – [26c] D. W. Ball, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1599.
- [27] Eigenbau in Anlehnung an P. L. Timms, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 14, 132.

[95019]