

Journal of Organometallic Chemistry, 160 (1978) 255—262
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ÜBER DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON 1,3-CYCLOHEXADIEN-DICARBONYL-ETHYLISONITRIL-EISEN(0) *

HELMUT BEHRENS *, GERHARD THIELE, ALBERT PÜRZER, PETER WÜRSTL
 und MATTHIAS MOLL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, 8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 31. Mai 1978)

Summary

The X-ray structure of the monoclinic $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$ (space group $P2_1/c$) has been determined. The iron atom is pentacoordinated by a square pyramide in which the isonitrile ligand $CNEt$, the CO group and two C atoms of the diene part of the C_6H_8 -ring occupy the basal positions. The vibrational and ^{13}C NMR spectra indicate fluctional behaviour of this molecule in solution. The hydride abstraction from $C_6H_8Fe(CO)_2CNR$ ($R = Me, Et$) leads to the cation $[C_6H_7Fe(CO)_2CNR]^+$.

Zusammenfassung

Die Röntgenstrukturanalyse des monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisierenden $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$ zeigt, dass das Eisenatom in Form einer quadratischen Pyramide 5-fach koordiniert ist. Dabei besetzen der Isonitril-Ligand $CNEt$, eine CO-Gruppe und 2 C-Atome des Dienteiles des C_6H_8 -Ringes die basalen Positionen. Die Schwingungs- und ^{13}C -NMR-Spektren weisen darauf hin, dass das Molekül in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzt. Durch Hydrid-Abspaltung aus $C_6H_8Fe(CO)_2CNR$ ($R = Me, Et$) entsteht das Kation $[C_6H_7Fe(CO)_2CNR]^+$.

Einleitung

In früheren Arbeiten haben wir darüber berichtet, dass sich Olefin-eisencarbonyle $(olen)Fe(CO)_3$ ($olen =$ Butadien, 1,3-Cyclohexadien, Cyclooctatetraen) mit Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid im Sinne der von Wannagat und Seyffert [1] beschriebenen Reaktionsweise zu den betreffenden Natrium-olefin-mono-

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

cyano-dicarbonyl-ferraten $\text{Na}[(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$ umsetzen [2]. Diese Anionen lassen sich durch Trialkyloxonium-Salze zu den neutralen Isonitril-Komplexen $(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) alkylieren [3], deren IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bereits publiziert wurden [3]. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte speziell auch das 1,3-Cyclohexadien-dicarbonyl-ethylisonitrileisen(0) $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$ dargestellt werden, für das ebenso, wie für die übrigen $(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNR}$ -Komplexe, zwei Isomere mit apikal bzw. basal stehendem Isonitril-Liganden diskutiert wurden [3].

Nachdem uns nunmehr die Züchtung von Einkristallen des Cyclohexadien-Komplexes $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$ gelang, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von dieser Verbindung durchgeführt, zumal unseres Wissens bisher Strukturen des Typs $(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ unbekannt sind.

1. Kristallstruktur von $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$

Die Kristalle der Verbindung werden durch eine innenzentrierte Packung von isolierten 1,3-Cyclohexadien-dicarbonyl-ethylisonitril-eisen(0)-Molekülen aufgebaut.

Ein Vergleich der metrischen Verhältnisse (Kristalldaten siehe Tab. 1) zeigt eine starke Stauchung der idealisierten kubischen Zellen ($a_c = \frac{1}{2}(a + b)$; $b_c = \frac{1}{2}(a - b)$; $c_c = c$) in c -Richtung. Hierdurch wird die Zahl der Nachbarmoleküle innerhalb der Packung von acht auf zehn erhöht und eine wesentliche Verbesserung der Raumerfüllung erreicht.

Die wichtigsten intramolekularen Abstände und die Konformation der Moleküle sind den Fig. 1 bzw. 2 und Tab. 2 zu entnehmen.

Das Eisenatom ist in Form einer quadratischen Pyramide 5-fach koordiniert, wobei erwartungsgemäss zwei der Koordinationsstellen in der Basis der Pyramide vom Dienteil des Ringsystems belegt werden. Da die Isonitrilgruppe nicht die ausgezeichnete axiale Position besetzt (lokale Symmetrie am Eisen für diese Konformation wäre C_s) sind im Molekül keine Symmetrieelemente enthalten. Durch das Symmetriezentrum im Ursprung der Zelle wird das chirale Molekül der asymmetrischen Einheit in das Enantiomere überführt.

Ein Vergleich der Bindungslängen in den Diensystemen von $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2$ -

TABELLE 1
KRISTALLDATEN VON $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNEt}$

Raumgruppe	$P2_1/c - C_{2h}^2$ (Nr. 14 der Int. Tab.)
Zellkonstanten:	
a	1491.6(8) pm
b	949.3(3) pm
c	776.6(2) pm
β	91.78(9) ^a
Zellvolumen	$1099.1 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte: exp. ^a	1.40 g cm ⁻³
ber.	1.49 g cm ⁻³ für $Z = 4$

^a Pyknometrisch mit Wasser.

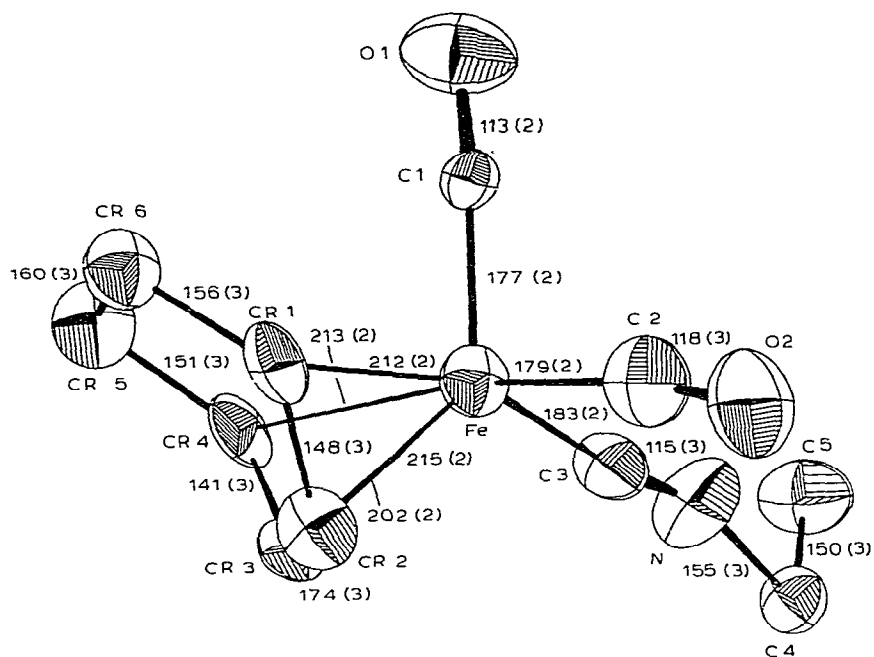


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$ (s. auch Fig. 2).

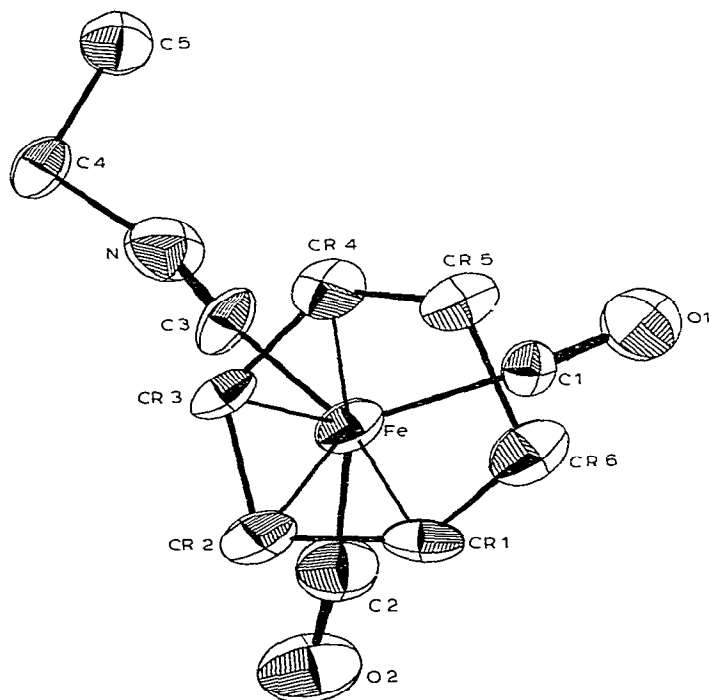


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung von $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$. In Fig. 1 und 2 sind die thermischen Ellipsoide entsprechend 30prozentiger Wahrscheinlichkeit mit Hilfe des ORTEP-Programmes [14] gezeichnet.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSWINKEL (°)^a

CR2—CR1—CR6	127(2)	CR1—Fe—C1	94.0(8)	C1—Fe—C2	99.8(9)
CR1—CR2—CR3	104(1.5)	CR1—Fe—C2	92.7(9)	C1—Fe—C3	104.2(9)
CR2—CR3—CR4	124(2)	CR1—Fe—C3	159.0(8)	C2—Fe—C3	94.3(10)
CR3—CR4—CR5	118(2)	CR2—Fe—C1	133.9(8)	Fe—C1—O1	175(2)
CR4—CR5—CR6	110(2)	CR2—Fe—C2	90.8(9)	Fe—C2—O2	170(2)
CR1—CR6—CR5	109(2)	CR2—Fe—C3	119.5(8)	Fe—C3—N	172(2)
CR2—Fe—CR1	40.6(7)	CR3—Fe—C1	131.6(8)	C3—N—C4	162(2)
CR3—Fe—CR1	68.4(7)	CR3—Fe—C2	124.7(9)	N—C4—C5	105(1.5)
CR3—Fe—CR2	41.1(7)	CR3—Fe—C3	91.5(9)		
CR4—Fe—CR1	76.9(8)	CR4—Fe—C1	93.6(8)		
CR4—Fe—CR2	73.1(7)	CR4—Fe—C2	163.6(9)		
CR4—Fe—CR3	39.7(7)	CR4—Fe—C3	91.5(9)		

^a Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale.

CNEt, $C_4H_6Fe(CO)_3$ [4], $(C_6H_8)_2FeCO$ [5] und $C_8H_8Fe(CO)_3$ [6] zeigt nur sehr geringe Unterschiede (Tab. 3).

Während die Abstände CR1—CR2 und CR3—CR4 in den Tricarbonylkomplexen und im $(C_6H_8)_2FeCO$ jeweils gleich lang sind (C_s -Symmetrie), sind sie beim $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$ verschieden. Diese Verzerrung des Ringes wird vermutlich durch die basale Anordnung des Isonitril-Liganden hervorgerufen.

Dies hat weiterhin zur Folge, dass die 3 Atomabstände Fe—CR1, Fe—CR2 und Fe—CR4 nahezu gleich sind, während der Fe—CR3-Abstand auffallend kürzer ist. Auch der Bindungswinkel $\angle CR1—CR2—CR3$ im Diensystem (Tab. 2) weicht mit 104° erheblich vom Idealwert für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff ab.

TABELLE 3

VERGLEICH AUSGEWÄHLTER BINDUNGSABSTÄNDE IN $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$, $C_4H_6Fe(CO)_3$, $(C_6H_8)_2FeCO$ und $C_8H_8Fe(CO)_3$ (pm)

Bindung	$C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$	$C_4H_6Fe(CO)_3$ [4]	$(C_6H_8)_2FeCO$ [5]		$C_8H_8Fe(CO)_3$ [6]
CR1—CR2	148	146	138	140	142
CR2—CR3	147	145	143	141	142
CR3—CR4	141	146	139	140	142
CR4—CR5	151		151	152	
CR5—CR6	160		153	151	
CR6—CR1	156		151	152	
Fe—CR1	212	214	213	212	218
Fe—CR2	215	206	204	204	205
Fe—CR3	202	206	204	203	205
Fe—CR4	213	214	212	212	218

TABELLE 4

¹³C-NMR-DATEN VON C₆H₈Fe(CO)₂CNEt (chemische Verschiebung in ppm, int. TMS; in Klammern ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten, in Hz)

CO	CN	C2, C3	C1, C4	C5, C6	-CH ₂ -	-CH ₃	T (°C)	Solvens
217.2	164.6	85.1 (169)	58.9 (154)	24.6 (130)	38.9 (144)	15.2 (127)	25	C ₆ D ₆
212.5 (br)	158.4	83.5 (br)	57.1 (br)	22.5	37.8	13.8	-79	CD ₂ Cl ₂ / (CD ₃) ₂ CO

Beim C₆H₈Fe(CO)₂CNEt liegen die C-Atome CR1 bis CR4 des Dien-Teiles exakt in einer Ebene (maximale Abweichung 0.05 pm), die mit der Ebene der übrigen C-Atome des Ringes, CR1, CR4 bis CR6, einen Winkel von 141° einschließt (Fig. 1). Ein Vergleich des entsprechenden Winkels bei ringsubstituierten Cyclohexadien-tricarbonyl-Komplexen zeigt gute Übereinstimmung [7,8].

Bei Isonitril-Komplexen sollte aufgrund bindungstheoretischer Überlegungen generell eine lineare C-N-R-Anordnung zu erwarten sein. Während der Winkel Fe-C-NEt mit 172(2)° nur wenig vom Idealwert abweicht, zeigt der Winkel C3-N-C4 eine stärkere Deformation (162(2)°). Diese erhebliche Abweichung dürfte durch Packungseffekte hervorgerufen werden.

2. Zur Struktur von C₆H₈Fe(CO)₂CNEt in Lösung

Von den beiden Komplexen C₆H₈Fe(CO)₃ bzw. C₆H₈Fe(CO)_{3-x}(PF₃)_x (x = 1-3) ist bekannt, dass sie in Lösung ein fluktuierendes Verhalten zeigen, das formal einer Rotation des Polyen-Fragments relativ zur Fe(CO)₃- bzw. Fe(CO)_{3-x}(PF₃)_x-Gruppierung entspricht [9,10]. Auch für das C₆H₈Fe(CO)₂CNEt wurde bereits aufgrund der lösungsmittel- und temperaturabhängigen IR-Spektren im ν(CO)-Bereich angenommen, dass in unpolaren Solvenzien zwei Isomere nebeneinander vorliegen*. So treten nämlich in den n-Hexan-Lösungsspektren mehr Banden auf, als gruppentheoretisch (lokale C_s-Symmetrie) zu erwarten sind (ν(CN): 2145m, 2120s(Sch); ν(CO): 1993st, 1980s(Sch), 1947st cm⁻¹). Wie im IR-Spektrum von C₆H₈Fe(CO)₂CNEt in CH₂Cl₂ [3] beobachtet man auch im Ramanspektrum nur eine ν(CN)- und zwei ν(CO)-Banden (2149sst, 1980m, 1924m cm⁻¹), wobei aber die Messung des Polarisationsverhaltens dieser Schwingungen wegen der lokalen C_s-Symmetrie des Fe(CO)₂CNEt-Fragments keine Aussage über die in polaren Solvenzien bevorzugte Konformation liefert.

Die ¹³C-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen zeigen zwar, dass es sich um ein fluktuierendes System handelt, was speziell aus der Linienverbreiterung des ¹³CO-Signals und der Signale der Dien-Kohlenstoffatome bei tiefer Temperatur hervorgeht, lassen jedoch nicht erkennen, welches Rotationsisomere hierbei bevorzugt ist (Tab. 4).

3. Hydrid-Abspaltung aus C₆H₈Fe(CO)₂CNR (R = Me, Et)

In Analogie zur Hydrid-Abspaltung aus C₆H₈Fe(CO)₃ mit [CPh₃]BF₄, die zur Bildung des Cyclohexadienyl-eisentricarbonyl-Kations [C₆H₇Fe(CO)₃]⁺ führt

* Siehe auch die jeweiligen Fig. 1 und Lit. [2,3].

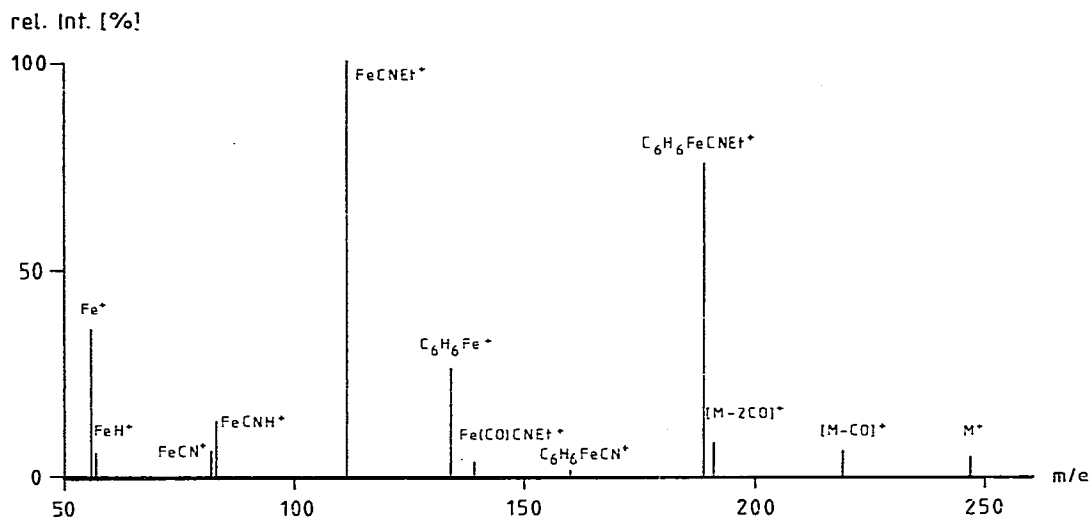
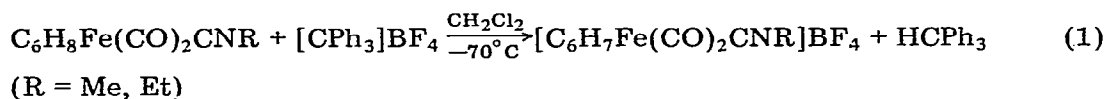


Fig. 3. Wichtigste Fragmentationen im Massenspektrum von $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$.

[11], lassen sich auch die von uns synthetisierten Isonitril-Derivate $C_6H_8Fe(CO)_2CNR$ ($R = Me, Et$) in die entsprechenden $[C_6H_7Fe(CO)_2CNR]^+$ -Kationen überführen (Gl. 1).



Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Massenspektren von $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$, aus denen ebenfalls die grosse Stabilität der Eisen—Isonitril-Bindung hervorgeht (Fig. 3).

Die Komplexe $[C_6H_7Fe(CO)_2CNR]BF_4$ lassen sich analytisch, IR- sowie NMR-spektroskopisch ($^1H, ^{13}C$) eindeutig charakterisieren, worüber in Kürze an anderer Stelle berichtet wird [12].

4. Experimentelles

Einkristalle von 1,3-Cyclohexadien-dicarbonyl-ethylisonitril-eisen(0) lassen sich durch Umkristallisation von polykristallinen Proben erhalten, die durch Ethylierung von $Na[C_6H_8Fe(CO)_2CN]$ dargestellt wurden [3]. Dazu wird eine 0.01 M Lösung von $C_6H_8Fe(CO)_2CNEt$ in n-Hexan auf $-30^\circ C$ gekühlt und die nach mehreren Tagen gebildeten nadelförmigen, gelben Kristalle in einer Kühlfritte bei der gleichen Temperatur abgesaugt. Analyse: Gef.: C, 53.46; H, 4.60; Fe, 22.88; N, 5.35. $C_{11}H_{13}FeNO_2$ ber.: C, 53.47; H, 5.30; Fe, 22.60; N, 5.67%. Massenspektrum *: Ausser dem Molekülion ($m/e = 247$) sind in Fig. 3 die wichtigsten Fragmentationen angegeben, wobei nahezu alle Fragmentierungsschritte durch metastabile Übergänge belegt werden können.

* Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir den Herren Dr. P. Merbach und E. Sepp.

Zur Röntgenstrukturanalyse wurde eine Kristallnadel mit den Abmessungen $0.35 \times 0.15 \times 0.12 \text{ mm}^3$ bei $-50(2)^\circ\text{C}$ am Einkristalldiffraktometer PW 1100 vermessen. Die Intensitätsmessung im ω -Scan lieferte im Bereich bis $\theta_{\text{max}} = 20^\circ$ unter Verwendung von Mo- K_α -Strahlung in der halben Reflexionskugel 1696 Reflexe. Eine trotz der Kühlung nicht zu vermeidende langsame Zersetzung des Kristalles während der Messung konnte über die Angleichung der Intensitäten von drei Testreflexen korrigiert werden. Zur Strukturbestimmung unter Verwendung von Fouriermethoden verblieb nach den üblichen Korrekturen und der Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe ein Satz von 861 unabhängigen Daten, davon 573 $I_0 > 2\sigma$. Die isotrope Verfeinerung der Parameter der 15 Schweratome führte zu einem R -Wert von 0.149 ($R = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|$). Nach der Einführung der anisotropen Temperaturfaktoren wurde $R = 0.089$ erreicht, wobei die 136 Parameter in zwei Blöcken verfeinert werden mussten. Die Parameter sind Tab. 5 zu entnehmen.

TABELLE 5

ATOMPARAMETER UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN ^{a, b}

Atom	x/a	y/b	z/c			
Fe	0.2422(2)	0.4946(4)	0.3004(4)			
O1	0.207(1)	0.502(2)	-0.068(2)			
O2	0.379(1)	0.714(2)	0.371(2)			
N	0.370(1)	0.255(2)	0.325(2)			
C1	0.223(1)	0.505(2)	0.075(2)			
C2	0.326(2)	0.628(2)	0.327(3)			
C3	0.321(2)	0.349(2)	0.329(2)			
C4	0.430(1)	0.129(2)	0.380(2)			
C5	0.430(1)	0.035(2)	0.226(2)			
CR1	0.138(2)	0.636(2)	0.356(2)			
CR2	0.173(2)	0.574(2)	0.519(2)			
CR3	0.166(1)	0.421(2)	0.491(2)			
CR4	0.131(2)	0.359(2)	0.338(2)			
CR5	0.046(2)	0.420(2)	0.257(3)			
CR6	0.052(2)	0.588(2)	0.251(3)			
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0.027(1)	0.021(1)	0.045(2)	0.004(2)	0.003(1)	-0.003(2)
O1	0.080(3)	0.055(3)	0.045(3)	-0.004(3)	0.005(3)	0.005(3)
O2	0.052(3)	0.052(3)	0.090(3)	-0.003(3)	0.010(3)	-0.016(3)
N	0.041(3)	0.051(3)	0.063(3)	-0.012(3)	-0.014(3)	0.005(3)
C1	0.018(3)	0.028(3)	0.028(3)	0.002(3)	0.002(3)	0.008(3)
C2	0.048(3)	0.045(3)	0.058(3)	-0.005(3)	0.004(3)	0.004(3)
C3	0.032(3)	0.031(3)	0.040(3)	0.011(3)	0.010(3)	0.014(3)
C4	0.027(3)	0.031(3)	0.040(3)	0.005(3)	0.002(3)	0.010(3)
C5	0.055(3)	0.044(3)	0.044(3)	-0.001(3)	0.002(3)	0.005(3)
CR1	0.029(3)	0.028(3)	0.037(3)	-0.015(3)	0.016(3)	0.001(3)
CR2	0.038(3)	0.023(3)	0.053(3)	-0.004(3)	0.015(3)	0.017(3)
CR3	0.032(3)	0.018(3)	0.038(3)	0.007(3)	0.007(3)	-0.002(3)
CR4	0.031(3)	0.037(3)	0.043(3)	0.008(3)	0.012(3)	-0.016(3)
CR5	0.045(3)	0.033(3)	0.058(3)	0.001(3)	0.005(3)	0.001(3)
CR6	0.036(3)	0.035(3)	0.059(3)	0.007(3)	0.007(3)	0.001(3)

^a Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $B = \exp[-2\pi^2/\lambda^2(a^{*2}U_{11}h^2 + \dots + 2a^*b^*U_{12}hk + \dots)]$. ^b Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale.

Auf Grund der mässigen Qualität des Datensatzes (hoher Streuuntergrund als Folge der Zersetzung) wurde auf eine Berücksichtigung der H-Atome verzichtet. Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76 [13] auf der Rechenanlage Cyber 172 des Regionalen Rechenzentrums Erlangen durchgeführt.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln, den Mitarbeitern des Regionalen Rechenzentrums Erlangen für die Unterstützung bei den Berechnungen.

Literatur

- 1 U. Wannagat und H. Seyffert, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 457.
- 2 H. Behrens und M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 416 (1975) 193.
- 3 H. Behrens, M. Moll und P. Würstl, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1917.
- 4 O.S. Mills und G. Robinson, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 758.
- 5 C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 250.
- 6 B. Dickens und W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 2084.
- 7 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 369.
- 8 B.F.G. Johnson, J. Lewis, D.G. Parker, P.R. Raithby und G.M. Sheldrick, *J. Organometal. Chem.*, 150 (1978) 115.
- 9 L. Kruczynski und J. Takats, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3140.
- 10 J.D. Warren, M.A. Busch und R.J. Clark, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 452.
- 11 E.O. Fischer und R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 919.
- 12 P. Würstl, *Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg* (1978).
- 13 Programmsystem SHELX 76 zur Röntgenstrukturanalyse; Autor: G. Sheldrick, Cambridge. Version Cyber 172 von G. Zoubek, Erlangen.
- 14 C.K. Johnson, *Oak Ridge National Laboratory, Report 3794, Oak Ridge Tennessee 1965, Upd. 1971; TR 440 - Version: W. Kehr, Universität Erlangen 1976.*