

*Journal of Organometallic Chemistry*, 152 (1978) 203–208  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in the Netherlands

**TRIAFULVENE ALS KOMPLEXLIGANDEN. REAKTION VON  
 1,2-DIMETHYL-4,4-DICYAN-TRIAFULVEN MIT  
 DODECACARBONYLTRIEISEN; STRUKTURAUFKLÄRUNG VON  
 TRICARBONYL-2,6-8- $\eta^2$ -[1-TRICARBONYLFERRA-3-OXA-4-AMINO-5-  
 CYAN-7,8-DIMETHYL-BICYCLO[3.3.0<sup>2,6</sup>]OCTA-2,4,7-TRIEN]EISEN(Fe—Fe)**

GERD DETTLAF, ULRICH BEHRENS, THEOPHIL EICHER und ERWIN WEISS\*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. Dezember 1977)

### Summary

1,2-Dimethyl-4,4-dicyanotriafulvene reacts with  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in toluene to give the title compound, which is formed by insertion of a  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  group into the three-membered ring system. Simultaneously one cyano group is converted to an amino group. An additional  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  group is coordinated to the ferracyclopentadiene moiety. The complex crystallized from acetonitrile contains one mole of the solvent. Its crystal structure (space group  $P\bar{1}$ ) has been determined by X-ray diffraction ( $R = 0.036$ ).

### Zusammenfassung

1,2-Dimethyl-4,4-dicyan-triafulven reagiert mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in Toluol zur Titelverbindung. Sie bildet sich durch Einschubung einer  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe in das dreigliedrige Ringsystem. Gleichzeitig entsteht aus einer Cyan-Gruppe eine Amino-Gruppe. Eine zusätzliche  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe ist an den Ferracyclopentadien-Teil koordiniert. Der aus Acetonitril kristallisierte Komplex enthält ein Mol des Lösungsmittels. Seine Kristallstruktur (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) wurde röntgenographisch bestimmt ( $R = 0.036$ ).

### Einführung

Das komplexchemische Verhalten von Penta- und Heptafulvenen speziell gegenüber Eisencarbonylen ist gut untersucht [1–4]. Im Gegensatz hierzu ist von den Triafulvenen bisher erst das 1,2-Diphenyl-4,4-diacetyl-triafulven mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  photochemisch umgesetzt worden, wobei sich unter Insertion einer  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe ein neuartiger, eisenhaltiger Bicyclus bildete [5]. 1,2-Dimethyl-

4,4-dicyan-triafulven reagiert unter gleichen Bedingungen nur zu in organischen Solventien unlöslichen Reaktionsprodukten. Dagegen erhält man bei der Reaktion mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in Toluol bei  $100^\circ\text{C}$  in geringer Ausbeute einen eisenhaltigen Bicyclus (Fig. 1). Bemerkenswert bei der Bildung dieses Komplexes ist die gleichzeitige Reduktion einer CN-Gruppe zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Es bleibt ungeklärt, ob der hierzu erforderliche Wasserstoff aus dem Lösungsmittel oder aus während der Reaktion gebildeten organischen Produkten stammt.

### Röntgenstrukturuntersuchung

Kristalldaten:  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{Fe}_2\text{N}_3\text{O}_7$ , Mol.-Gew. 480.99, triklin  $\overline{P1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a$  978.9(6),  $b$  825.2(5),  $c$  1237.1(8) pm,  $\alpha$  85.59(2),  $\beta$  103.26(3),  $\gamma$  90.45°,  $V$  970 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,

TABELLE 1

ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON  $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O})\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Fe(1)	0.2638(1)	0.2650(1)	0.8594(1)
Fe(2)	0.1690(1)	0.5401(1)	0.7767(1)
O(1)	0.4181(3)	0.4432(3)	0.6860(2)
O(5)	0.5515(4)	0.1419(5)	0.9038(3)
O(6)	0.1527(4)	-0.0033(4)	0.9808(3)
O(7)	0.3228(5)	0.4710(50)	1.0452(3)
O(8)	0.3793(4)	0.7971(5)	0.8252(4)
O(9)	0.0207(5)	0.6657(5)	0.5561(3)
O(10)	-0.0146(4)	0.6807(5)	0.9032(3)
N(12)	0.7133(6)	0.6403(6)	0.6497(4)
N(22)	0.5612(4)	0.3304(5)	0.5913(3)
N(23)	0.3411(5)	-0.0633(5)	0.5262(4)
C(1)	0.2925(4)	0.4097(5)	0.7194(3)
C(2)	0.2424(4)	0.2600(5)	0.6785(3)
C(3)	0.1148(4)	0.2116(5)	0.7065(3)
C(4)	0.0647(4)	0.3295(5)	0.7654(3)
C(5)	0.4393(5)	0.1889(6)	0.8887(4)
C(6)	0.1978(5)	0.1021(6)	0.9354(4)
C(7)	0.2924(5)	0.4043(6)	0.9651(4)
C(8)	0.2995(5)	0.6981(5)	0.8078(4)
C(9)	0.0780(5)	0.6184(5)	0.6434(4)
C(10)	0.0556(5)	0.6240(5)	0.8555(4)
C(11)	0.6828(7)	0.8928(8)	0.7513(5)
C(12)	0.6992(6)	0.7505(7)	0.6941(4)
C(21)	0.3425(5)	0.2014(5)	0.6210(3)
C(22)	0.447(5)	0.3183(5)	0.6277(3)
C(23)	0.3416(5)	0.0553(5)	0.5686(4)
C(31)	0.0426(5)	0.0549(5)	0.6716(4)
C(41)	-0.0756(5)	0.3013(6)	0.7953(4)
H(111)	0.645(8)	0.864(9)	0.808(6)
H(112)	0.779(7)	0.910(7)	0.804(5)
H(113)	0.644(8)	0.988(9)	0.699(6)
H(221)	0.615(5)	0.410(6)	0.607(4)
H(222)	0.578(5)	0.264(5)	0.561(3)
H(311)	0.099(5)	-0.013(6)	0.662(4)
H(312)	0.010(6)	-0.008(6)	0.734(4)
H(313)	-0.043(5)	0.085(6)	0.602(4)
H(411)	-0.092(6)	0.179(8)	0.819(5)
H(412)	-0.088(6)	0.338(7)	0.851(5)
H(413)	-0.162(5)	0.330(6)	0.725(4)

TABELLE 2

ATOMABSTANDE UND VALENZWINKEL VON  $(C_9H_8N_2O)Fe_2(CO)_6 \cdot CH_3CN$ 

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
<i>(a) Bindungsabstände der Eisenatome</i>			
Fe(1)—Fe(2)	251.0(3)	Fe(2)—C(1)	191.2(4)
Fe(1)—C(1)	209.9(3)	Fe(2)—C(4)	200.7(4)
Fe(1)—C(2)	220.3(3)	Fe(2)—C(7)	254.4(3)
Fe(1)—C(3)	218.0(4)	Fe(2)—C(8)	181.8(4)
Fe(1)—C(4)	207.7(3)	Fe(2)—C(9)	176.2(3)
Fe(1)—C(5)	178.2(4)	Fe(2)—C(10)	180.9(3)
Fe(1)—C(6)	178.3(4)		
Fe(1)—C(7)	178.0(3)		
<i>(b) Kohlenstoff—Sauerstoff-Abstände</i>			
C(1)—O(1)	140.3(6)	C(7)—O(7)	114.9(5)
C(22)—O(1)	136.2(5)	C(8)—O(8)	112.4(5)
C(5)—O(5)	113.6(5)	C(9)—O(9)	113.7(5)
C(6)—O(6)	114.0(5)	C(10)—O(10)	112.9(5)
<i>(c) Kohlenstoff—Stickstoff-Abstände</i>			
C(12)—N(12)	112.3(5)	C(23)—N(23)	114.5(5)
C(22)—N(22)	132.0(6)		
<i>(d) Kohlenstoff—Kohlenstoff-Abstände</i>			
C(1)—C(2)	141.3(6)	C(4)—C(41)	151.3(5)
C(2)—C(3)	141.7(6)	C(21)—C(22)	137.8(6)
C(2)—C(21)	144.2(6)	C(21)—C(23)	141.1(5)
C(3)—C(4)	141.4(5)	C(11)—C(12)	144.5(6)
C(3)—C(31)	151.3(6)		
<i>(e) Stickstoff—Wasserstoff-Abstände</i>			
N(22)—H(221)	84(5)	N(12)—H(221)	217(5)
N(22)—H(222)	73(4)	N(23)—H(222)	228(5)
<i>(f) Kohlenstoff—Wasserstoff-Abstände</i>			
C(11)—H(111)	88(8)	C(41)—H(411)	105(6)
C(11)—H(112)	103(7)	C(41)—H(412)	81(6)
C(11)—H(113)	100(8)	C(41)—H(413)	108(5)
C(31)—H(311)	82(5)		
C(31)—H(312)	101(5)		
C(31)—H(313)	107(5)		
Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
<i>(a) Winkel um die Eisenatome</i>			
C(5)—Fe(1)—C(6)	95.6(2)	C(4)—Fe(2)—C(8)	165.4(3)
C(5)—Fe(1)—C(7)	96.4(2)	C(4)—Fe(2)—C(9)	93.1(2)
C(6)—Fe(1)—C(7)	97.4(3)	C(4)—Fe(2)—C(10)	92.5(2)
C(1)—Fe(2)—C(4)	79.1(2)	C(8)—Fe(2)—C(9)	99.2(3)
C(1)—Fe(2)—C(8)	92.2(2)	C(8)—Fe(2)—C(10)	93.6(2)
C(1)—Fe(2)—C(9)	93.4(2)	C(9)—Fe(2)—C(10)	97.6(2)
C(1)—Fe(2)—C(10)	166.6(2)		
<i>(b) Winkel der Carbonylgruppen</i>			
Fe(1)—C(5)—O(5)	177.7(4)	Fe(2)—C(8)—O(8)	178.8(5)
Fe(1)—C(6)—O(6)	177.8(5)	Fe(2)—C(9)—O(9)	178.1(5)
Fe(1)—C(7)—O(7)	167.7(4)	Fe(2)—C(10)—O(10)	178.0(5)

TABELLE 2 (fortgesetzt)

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
<i>(c) Winkel in den Ringsystemen</i>			
Fe(2)—C(1)—C(2)	118.1(4)	C(3)—C(4)—C(41)	118.2(5)
Fe(2)—C(1)—O(1)	132.8(5)	C(11)—C(12)—N(12)	179.3(6)
C(2)—C(1)—O(1)	107.6(4)	C(2)—C(21)—C(22)	105.7(6)
C(1)—C(2)—C(3)	113.4(6)	C(2)—C(21)—C(23)	129.0(5)
C(1)—C(2)—C(21)	107.3(5)	C(21)—C(22)—O(1)	111.5(4)
C(3)—C(2)—C(21)	139.4(5)	C(21)—C(22)—N(22)	133.0(6)
C(2)—C(3)—C(4)	111.5(5)	N(22)—C(22)—O(1)	115.5(5)
C(2)—C(3)—C(31)	122.3(6)	C(21)—C(23)—N(23)	179.9(5)
Fe(2)—C(4)—C(3)	116.0(5)	C(1)—O(1)—C(22)	107.9(5)
C(12)—C(11)—H(111)	109(5)	C(4)—C(41)—H(411)	113(4)
C(12)—C(11)—H(112)	106(3)	C(4)—C(41)—H(412)	118(4)
C(12)—C(11)—H(113)	112(4)	C(4)—C(41)—H(413)	112(4)
C(3)—C(31)—H(311)	111(4)	C(22)—N(22)—H(221)	120(3)
C(3)—C(31)—H(312)	113(3)	C(22)—N(22)—H(222)	117(2)
C(3)—C(31)—H(315)	108(3)		

$\rho_{\text{röntg.}} 1.65 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) 15.77 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Verbindung kristallisiert aus Acetonitril in kleinen Tafeln und enthält ein Mol Kristall-Acetonitril. Vermessen wurde ein Kristall der Grösse  $0.3 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}$  auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-Strahlung), wobei 2628 symmetrieunabhängige, signifikante Reflexe ( $F > 3\sigma$ ) im Bereich  $2^\circ < \theta < 25^\circ$  registriert wurden. Die Datenreduktion und Lösung der Struktur geschah wie in [6] beschrieben. Der abschliessende  $R$ -Wert beträgt 0.036 (alle Nichtwasserstoffatome anisotrope, Wasserstoff isotrope Temperaturfaktoren).

Die Koordinaten der Atome sind in Tabelle 1, die interatomaren Abstände und Valenzwinkel in Tabelle 2 aufgeführt. Fig. 1 zeigt eine schematische Zeichnung des Komplexes, Fig. 2 eine ORTEP-Zeichnung des Moleküls und Fig. 3 ein ORTEP-Zeichnung, in der die H-Brückenbindungen zu erkennen sind.

Im Molekül liegen zwei kondensierte heterocyclische Fünfringe vor. Der eine Ring stellt ein Ferracyclopentadien-System mit einer koordinierten  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe dar. Dieses System liegt auch in den bereits längere Zeit bekannten und röntgenographisch untersuchten [7,8] Ferrolen vor. Der zweite Fünfring ist ein Furan-System.

Beide Ringe sind annähernd planar und nur wenig gegeneinander geneigt (Winkel zwischen den LSQ-Ebenen beider Ringe  $178.9^\circ$ ), so dass sich ein System konjugierter Doppelbindungen ausbilden kann. Die Bindungsabstände im Furanring entsprechen denen des unsubstituierten Furans [9]. Auch der Ferrol-Molekülteil zeigt ähnliche Bindungslängen wie der Grundkörper dieser Verbindungsklasse [8]. Die Fe—Fe-Bindung ist als Donorbindung  $\text{Fe}(1) \rightarrow \text{Fe}(2)$  aufzufassen; der Ausgleich der hierdurch resultierenden formalen Ladungen an den beiden benachbarten Metallatomen (Fe(1) positiv, Fe(2) negativ) geschieht durch Wechselwirkung geeigneter  $d$ -Orbitale des Fe(2) mit leeren  $\pi^*$ -Orbitalen der CO-Gruppe (7) am Fe(1), die hiermit zu einer "Semi-Brücken-Carbonylgruppe" (semi-bridging carbonyl group) [8,10] wird. Diese Bindungsverhältnisse werden in [8] ausführlich beschrieben.

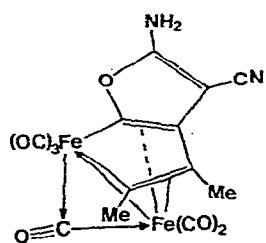


Fig. 1. Schematische Darstellung von  $(C_9H_8N_2O)Fe_2(CO)_6$ .

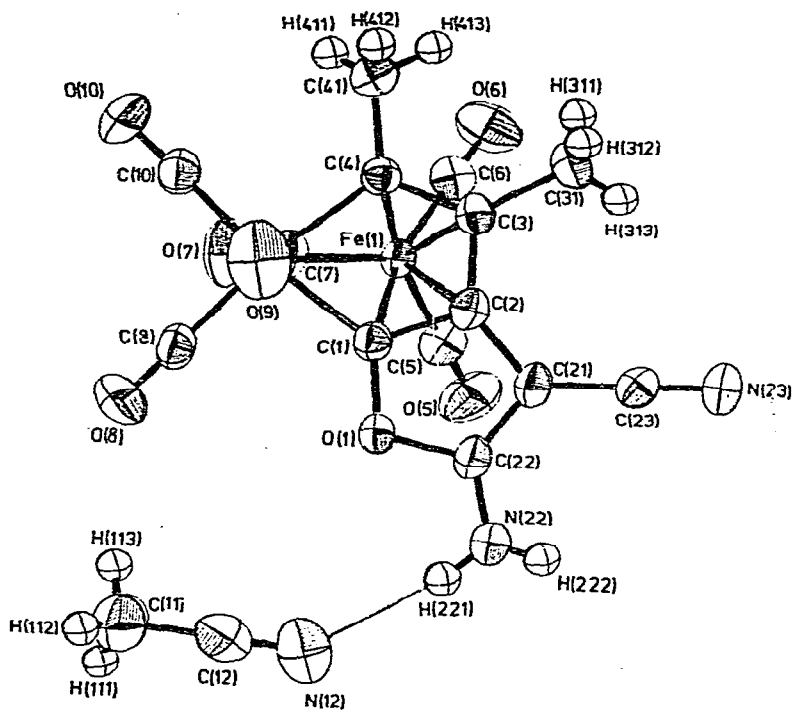


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung von  $(C_9H_8N_2O)Fe_2(CO)_6 \cdot CH_3CN$ . Die Atome Fe(2) und C(9) liegen verdeckt unter dem Atom O(9).

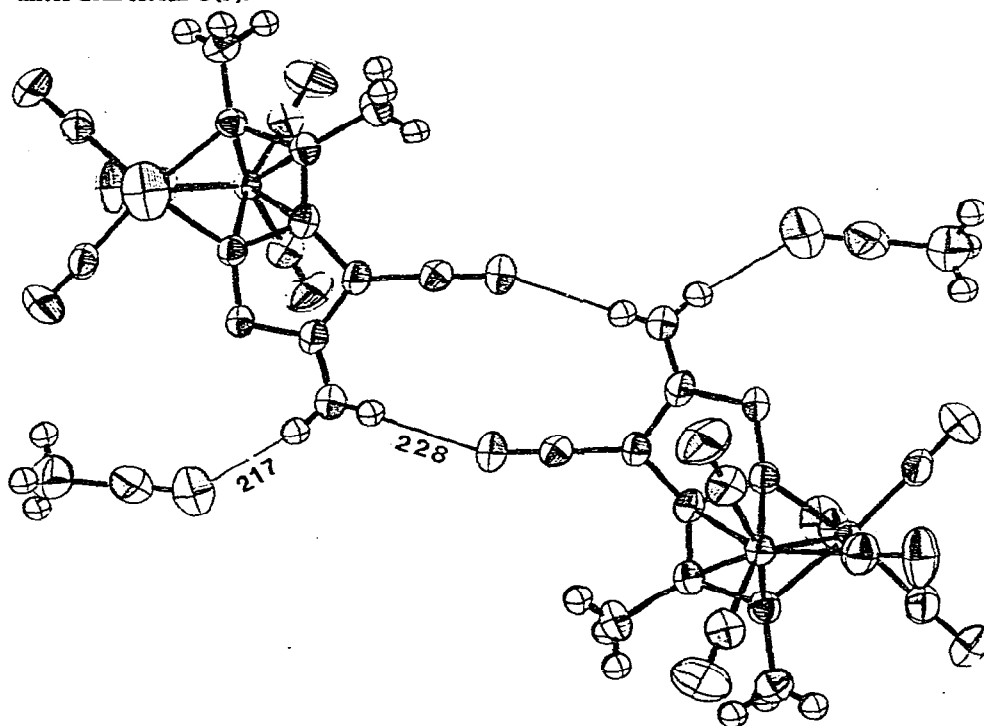


Fig. 3. ORTEP-Zeichnung von  $(C_9H_8N_2O)Fe_2(CO)_6 \cdot CH_3CN$ . Die Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen (dünne Linien) zwischen den H-Atomen der  $NH_2$ -Gruppen und den N-Atomen der CN-Gruppen des eingeschlossenen  $CH_3CN$  und der  $(C_9H_8N_2O)Fe_2(CO)_6$ -Moleküle sind in pm angegeben.

Anders als im Ferrol-Grunkörper sind in dem hier untersuchten Komplex die Bindungen Fe(2)—C(1) und Fe(2)—C(4) unterschiedlich lang. Die kürzere Bindung Fe(2)—C(1) (191 pm) hat stärkeren Doppelbindungscharakter als die längere Bindung Fe(2)—C(4) (201 pm). C(1) besitzt als Bindungspartner den elektronegativen Sauerstoff und ist somit besser als C(4) in der Lage, Elektronendichte aus besetzten *d*-Orbitalen des Fe(2) in leere  $\pi^*$ -Orbitale aufzunehmen (vergl. auch [8]).

Die H-Atome der an das Furan-System gebundenen NH<sub>2</sub>-Gruppe bilden H-Brückenbindungen zu den N-Atomen der CN-Gruppen des im Kristall eingeschlossenen Acetonitrils und des benachbarten (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Moleküls aus (vgl. Fig. 3).

### Präparativer Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas und in absolutierten, mit N<sub>2</sub> gesättigten Lösungsmitteln vorgenommen. 2.0 g (15.4 mmol) 1,2-Dimethyl-4,4'-dicyan-triafulven [11] und 8.0 g (16.0 mmol) Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> werden 30 Minuten bei 100°C in 100 ml Toluol gerührt. Nach Filtration und Eindampfen im Vakuum wird der Rückstand an 50 cm Kieselgel chromatographiert. Mit Hexan eluiert man zunächst Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, dann mit Hexan/Ether (1/1) die gelbe Titelverbindung. Sie wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Ausbeute 0.11 g (1.6% bezogen auf das eingesetzte Triäfulven).

Eigenschaften: Unlöslich in Hexan, Pentan; löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Ether, Aceton, Toluol, Benzol, mit CH<sub>3</sub>CN bildet sich ein 1/1 Addukt. Die feste Substanz ist luftstabil. Analyse (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>: Gef.: C, 40.75; H, 1.83; Fe, 25.40; N, 6.37, Mol.-Gew. 440 (massenspektrometrisch). C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ber.: C, 40.95; H, 1.83; Fe, 25.39; N, 6.37%; Mol.-Gew. 439.93. IR-Absorptionen in CCl<sub>4</sub>:  $\nu$ (CO) bei 2073, 2034, 2002 und 1993 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (CN) 2215 cm<sup>-1</sup> (schwach). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS intern) erscheinen die Methylprotonen als Singulets bei  $\delta$  2.31 und 2.40 ppm und die NH<sub>2</sub>-Protonen als breites Signal bei  $\delta$  5.9 ppm.

### Dank

Wir danken Herrn Dr. J. Kopf für die Vermessung des Kristalls auf dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft bereitgestellten Diffraktometer, der BASF für Fe(CO)<sub>5</sub> und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel,

### Literatur

- 1 E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber., 95 (1962) 1186.
- 2 U. Behrens und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 96 (1975) 399.
- 3 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle und G.L.P. Randall, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1971) 177.
- 4 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty and L. Lewis, J. Organometal. Chem., 39 (1972) 329.
- 5 G. Dettlaf, U. Behrens, T. Eicher und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 152 (1978) 197.
- 6 G. Dettlaf, U. Behrens und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 152 (1978) 95.
- 7 A.A. Hock und O.S. Mills, Acta Cryst., 14 (1961) 213.
- 8 G. Dettlaf und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 108 (1976) 213.
- 9 B. Bak, L. Hansen und J. Bastrup-Anderson, Disc. Faraday Soc., 19 (1955) 30.
- 10 F.A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 5070.
- 11 Dissertation N. Krüger, Würzburg 1976.