

Journal of Organometallic Chemistry, 412 (1991) 143–155
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21820

Ein Charge-Transfer Komplex von Decaethylferrocen mit 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7',8,8'-tetracyano-*p*-chinodimethan

D. Stein, H. Sitzmann *

FB Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Straße, 6750 Kaiserslautern (Deutschland)

R. Boese

FB8 der Universität-GH Essen, Universitätsstraße 3–5, 4300 Essen (Deutschland)

E. Dormann und H. Winter

Physikalisches Institut der Universität, Universitätsstraße 30, 8580 Bayreuth (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Februar 1991)

Abstract

Reaction of decaethylferrocene and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7',8,8'-tetracyano-*p*-chinodimethane (TCNQ- F_4) gives a 1:1 charge-transfer complex **1** with dimeric anion, which crystallizes in monoclinic space group $P2$ ($a = 11.6886(8)$, $b = 11.9589(9)$, $c = 27.5723(27)$ Å, $\beta = 94.683(7)^\circ$) with two independent molecules and four formula units per unit cell. The magnetic susceptibility of **1** from 300 K to 1.7 K is consistent with the Curie-Weiß law without an indication of magnetic ordering.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Decaethylferrocen mit 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7',8,8'-tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ- F_4) ergibt einen 1:1 Charge-Transfer Komplex **1** mit dimerem Anion, welcher in der Raumgruppe $P2$ ($a = 11.6886(8)$, $b = 11.9589(9)$, $c = 27.5723(27)$ Å, $\beta = 94.683(7)^\circ$) mit zwei unabhängigen Molekülen und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Die magnetische Suszeptibilität von **1** im Bereich von 300 K bis 1.7 K entspricht dem Curie-Weiß-Gesetz ohne Anzeichen einer magnetischen Ordnung.

Einleitung

Komplexe mit Pentaethylcyclopentadienylliganden sind eine ausgesprochene Rarität. So kannte man bis vor kurzem unseres Wissens lediglich drei Vertreter, von denen $[(\eta^5-C_5Et_5)_2Fe]$ [1] und $[(\eta^5-C_5Et_5)Mn(CO)_3]$ [2] durch eine Folge von Acylierungs- und Reduktionsreaktionen, $[(\eta^5-C_5Et_5)W(OCMe_3)O_2]$ aus $[W(\eta^3-C_3Et_3)(OCMe_2CMe_2O)(OCMe_3)]$ und 3-Hexin [3a,b] hergestellt wurden.

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) mit isotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^a
Fe(1)	2309(1)	4266	3977(1)	152(2)
C(1)	522(4)	4307(4)	4003(2)	203(14)
C(2)	1042(4)	3687(4)	4413(2)	197(14)
C(3)	1643(4)	2761(4)	4226(2)	212(15)
C(4)	1506(4)	2809(4)	3708(2)	210(14)
C(5)	794(4)	3765(4)	3568(2)	212(14)
C(6)	2994(4)	5862(4)	4124(2)	193(14)
C(7)	3627(4)	5054(4)	4414(2)	201(14)
C(8)	4109(4)	4269(4)	4104(2)	190(13)
C(9)	3781(4)	4594(3)	3609(2)	185(14)
C(10)	3078(4)	5566(4)	3619(2)	195(14)
C(11)	-210(4)	5331(5)	4034(2)	308(17)
C(12)	-1468(4)	5049(5)	4091(2)	347(18)
C(13)	949(4)	3968(5)	4943(2)	335(18)
C(14)	25(5)	3303(5)	5162(2)	370(18)
C(15)	2285(4)	1897(4)	4526(2)	307(16)
C(16)	1578(5)	863(5)	4616(2)	433(20)
C(17)	1974(5)	1973(4)	3374(2)	343(18)
C(18)	1122(5)	1027(5)	3252(2)	429(20)
C(19)	373(5)	4068(5)	3062(2)	352(17)
C(20)	-795(5)	3559(5)	2911(2)	443(20)
C(21)	2387(4)	6869(4)	4306(2)	302(17)
C(22)	3211(5)	7835(4)	4412(2)	338(17)
C(23)	3783(4)	5042(4)	4968(2)	282(16)
C(24)	4966(5)	5457(5)	5155(2)	379(18)
C(25)	4804(4)	3255(4)	4259(2)	295(16)
C(26)	6095(4)	3394(5)	4226(2)	358(18)
C(27)	4207(4)	4061(5)	3172(2)	313(17)
C(28)	5278(5)	4655(5)	3012(2)	342(17)
C(29)	2515(4)	6163(4)	3180(2)	232(15)
C(30)	3160(4)	7206(4)	3043(2)	293(16)
Fe(2)	2774(1)	2327(1)	1006(1)	145(2)
C(31)	2706(4)	575(4)	1034(2)	204(15)
C(32)	2371(4)	1030(4)	1472(2)	189(14)
C(33)	1385(4)	1726(4)	1360(2)	195(14)
C(34)	1118(4)	1683(4)	845(2)	251(16)
C(35)	1933(4)	994(4)	639(2)	212(14)
C(36)	4284(4)	2863(4)	722(2)	219(15)
C(37)	4345(4)	3069(4)	1237(2)	176(14)
C(38)	3436(4)	3813(4)	1328(2)	190(14)
C(39)	2790(4)	4054(4)	875(2)	187(14)
C(40)	3331(4)	3475(4)	498(2)	197(14)
C(41)	3673(4)	-226(4)	973(2)	336(18)
C(42)	3293(5)	-1441(4)	1001(2)	328(18)
C(43)	2905(5)	789(4)	1978(2)	296(16)
C(44)	2404(5)	-220(5)	2204(2)	327(17)
C(45)	713(5)	2347(5)	1712(2)	396(19)
C(46)	-277(4)	1659(5)	1877(2)	368(18)
C(47)	126(4)	2271(5)	574(2)	412(19)
C(48)	-935(4)	1536(5)	510(2)	361(18)
C(49)	1987(5)	717(5)	111(2)	400(19)
C(50)	1303(5)	-302(5)	-63(2)	366(18)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	x	y	z	U_{eq}^a
C(51)	5104(4)	2163(4)	458(2)	273(16)
C(52)	6010(4)	2882(5)	246(2)	382(19)
C(53)	5225(4)	2586(4)	1608(2)	270(16)
C(54)	6342(4)	3222(5)	1657(2)	363(18)
C(55)	3218(5)	4332(5)	1806(2)	311(17)
C(56)	3935(5)	5385(5)	1893(2)	355(18)
C(57)	1733(4)	4777(4)	799(2)	288(16)
C(58)	2001(4)	6018(4)	782(2)	275(16)
C(59)	2972(5)	3506(4)	-40(2)	295(16)
C(60)	3398(5)	4545(4)	-286(2)	324(17)
C(61)	6972(4)	6828(4)	2064(2)	230(15)
C(62)	6070(4)	7606(4)	2062(2)	226(15)
C(63)	5758(4)	8151(4)	2468(2)	231(15)
C(64)	6298(3)	7971(4)	2936(2)	188(14)
C(65)	7208(4)	7211(4)	2937(2)	231(15)
C(66)	7529(4)	6673(4)	2537(2)	247(15)
C(67)	7282(4)	6264(4)	1639(2)	288(16)
C(68)	6644(5)	6354(4)	1183(2)	327(18)
C(69)	8192(5)	5456(5)	1639(2)	347(18)
C(70)	5966(4)	8501(4)	3359(2)	249(16)
C(71)	5067(4)	9312(5)	3367(2)	286(16)
C(72)	6400(5)	8168(5)	3839(2)	373(19)
N(1)	8871(4)	4786(4)	1598(2)	461(18)
N(2)	6138(5)	6356(5)	802(2)	536(20)
N(3)	4356(4)	9961(4)	3407(2)	434(17)
N(4)	6699(5)	7911(5)	4228(2)	569(21)
F(1)	8434(3)	5984(3)	2582(1)	371(10)
F(2)	7835(2)	6997(3)	3356(1)	382(10)
F(3)	4889(2)	8885(3)	2410(1)	366(10)
F(4)	5473(3)	7862(3)	1633(1)	370(10)
C(73)	9212(4)	8491(4)	2120(2)	212(14)
C(74)	8290(4)	9222(4)	2004(2)	240(14)
C(75)	7790(4)	9863(4)	2330(2)	245(15)
C(76)	8139(4)	9863(4)	2836(2)	259(16)
C(77)	9050(4)	9120(4)	2961(2)	248(15)
C(78)	9552(4)	8494(4)	2629(2)	219(15)
C(79)	9739(4)	7831(4)	1776(2)	259(15)
C(80)	10588(5)	7018(5)	1911(2)	319(17)
C(81)	9527(4)	7957(5)	1263(2)	311(18)
C(82)	7615(4)	10545(4)	3179(2)	290(16)
C(83)	6732(5)	11324(5)	3037(2)	379(19)
C(84)	8023(5)	10606(4)	3680(2)	351(19)
N(5)	6019(5)	11975(4)	2950(2)	586(21)
N(6)	8279(5)	10733(4)	4084(2)	499(19)
N(7)	9432(4)	8030(5)	848(2)	520(20)
N(8)	11279(4)	6343(5)	2007(2)	486(18)
F(5)	7867(2)	9280(3)	1532(1)	344(9)
F(6)	6909(3)	10515(3)	2162(1)	383(10)
F(7)	9438(3)	9017(2)	3429(1)	333(9)
F(8)	10431(2)	7822(3)	2795(1)	352(9)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tabelle 2

Bindungslängen (Å)

Fe(1)–C(1)	2.097(4)	Fe(1)–C(2)	2.100(5)
Fe(1)–C(3)	2.098(5)	Fe(1)–C(4)	2.086(4)
Fe(1)–C(5)	2.107(4)	Fe(1)–C(6)	2.096(4)
Fe(1)–C(7)	2.101(4)	Fe(1)–C(8)	2.104(4)
Fe(1)–C(9)	2.105(5)	Fe(1)–C(10)	2.085(5)
C(1)–C(2)	1.445(6)	C(1)–C(5)	1.423(6)
C(1)–C(11)	1.500(7)	C(2)–C(3)	1.430(6)
C(2)–C(13)	1.512(7)	C(3)–C(4)	1.425(7)
C(3)–C(15)	1.488(7)	C(4)–C(5)	1.448(6)
C(4)–C(17)	1.492(7)	C(5)–C(19)	1.485(7)
C(6)–C(7)	1.424(6)	C(6)–C(10)	1.447(7)
C(6)–C(21)	1.505(7)	C(7)–C(8)	1.418(6)
C(7)–C(23)	1.523(6)	C(8)–C(9)	1.441(6)
C(8)–C(25)	1.503(7)	C(9)–C(10)	1.425(6)
C(9)–C(27)	1.484(7)	C(10)–C(29)	1.507(6)
C(11)–C(12)	1.529(7)	C(13)–C(14)	1.507(8)
C(15)–C(16)	1.519(8)	C(17)–C(18)	1.527(8)
C(19)–C(20)	1.523(8)	C(21)–C(22)	1.517(7)
C(23)–C(24)	1.519(7)	C(25)–C(26)	1.528(7)
C(27)–C(28)	1.534(7)	C(29)–C(30)	1.521(7)
Fe(2)–C(31)	2.099(5)	Fe(2)–C(32)	2.093(5)
Fe(2)–C(33)	2.089(5)	Fe(2)–C(34)	2.097(4)
Fe(2)–C(35)	2.090(4)	Fe(2)–C(36)	2.089(5)
Fe(2)–C(37)	2.091(4)	Fe(2)–C(38)	2.106(4)
Fe(2)–C(39)	2.097(4)	Fe(2)–C(40)	2.102(5)
C(31)–C(32)	1.411(6)	C(31)–C(35)	1.445(6)
C(31)–C(41)	1.501(7)	C(32)–C(33)	1.434(6)
C(32)–C(43)	1.509(6)	C(33)–C(34)	1.427(7)
C(33)–C(45)	1.496(7)	C(34)–C(35)	1.413(7)
C(34)–C(47)	1.503(7)	C(35)–C(49)	1.501(7)
C(36)–C(37)	1.437(6)	C(36)–C(40)	1.430(6)
C(36)–C(51)	1.505(7)	C(37)–C(38)	1.423(6)
C(37)–C(53)	1.506(6)	C(38)–C(39)	1.436(6)
C(38)–C(55)	1.498(7)	C(39)–C(40)	1.437(7)
C(39)–C(57)	1.508(6)	C(40)–C(59)	1.509(7)
C(41)–C(42)	1.523(7)	C(43)–C(44)	1.499(7)
C(45)–C(46)	1.520(8)	C(47)–C(48)	1.519(7)
C(53)–C(54)	1.509(7)	C(55)–C(56)	1.520(8)
C(57)–C(58)	1.518(7)	C(59)–C(60)	1.519(7)
C(61)–C(62)	1.406(6)	C(61)–C(66)	1.419(7)
C(61)–C(67)	1.425(7)	C(62)–C(63)	1.370(7)
C(62)–F(4)	1.357(5)	C(63)–C(64)	1.408(6)
C(63)–F(3)	1.342(5)	C(64)–C(65)	1.398(6)
C(64)–C(70)	1.410(7)	C(65)–C(66)	1.357(7)
C(65)–F(2)	1.341(5)	C(66)–F(1)	1.340(5)
C(67)–C(68)	1.413(7)	C(67)–C(69)	1.437(8)
C(68)–N(2)	1.162(7)	C(69)–N(1)	1.139(8)
C(70)–C(71)	1.431(7)	C(70)–C(72)	1.433(7)
C(71)–N(3)	1.148(7)	C(72)–N(4)	1.142(8)
C(73)–C(74)	1.405(6)	C(73)–C(78)	1.428(6)
C(73)–C(79)	1.413(7)	C(74)–C(75)	1.349(7)
C(74)–F(5)	1.355(5)	C(75)–C(76)	1.423(7)
C(75)–F(6)	1.344(5)	C(76)–C(77)	1.408(7)
C(76)–C(82)	1.423(7)	C(77)–C(78)	1.351(7)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

C(77)-F(7)	1.340(5)	C(78)-F(8)	1.355(5)
C(79)-C(80)	1.416(7)	C(79)-C(81)	1.423(7)
C(80)-N(8)	1.157(8)	C(81)-N(7)	1.146(7)
C(82)-C(83)	1.422(8)	C(82)-C(84)	1.427(8)
C(83)-N(5)	1.150(8)		

Durch die von uns unlängst beschriebenen Synthesen von 1,2,3,4,5-Pentaethylcyclopentadien [4a,b] sind Pentaethylcyclopentadienylkomplexe, z.B. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Et}_5)_2\text{Fe}]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Et}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ [4a], inzwischen leicht zugänglich. Das rege Interesse an Charge-Transfer Komplexen von Ferrocenen, welches besonders durch die Entdeckung von metamagnetischen Eigenschaften beim $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}]^+ [\text{TCNQ}]^-$ und von Ferromagnetismus beim entsprechenden Tetracyanoethylenkomplex [5] stimuliert wurde, veranlaßte uns zu eigenen Experimenten mit Decaethylferrocen.

Ergebnisse

Setzt man Decaethylferrocen mit 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7',8,8'-tetracyano-chinodimethan (TCNQ-F₄) um, so erhält man eine tiefgrüne Lösung, aus der sich beim Abkühlen blauschwarze, metallisch glänzende Kristalle abscheiden. Die C,H,N-Analysenwerte entsprechen einem 1 : 1-Komplex 1.

Zur Strukturbestimmung wurden von einem $0.42 \times 0.36 \times 0.28$ mm großen Einkristall bei 103 K an einem Nicolet R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator im Winkelbereich von $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ nach Wyckoff 10028 unabhängige Reflexe abgetastet, davon 9161 mit $F_o \geq 4\sigma(F)$ als beobachtet eingestuft. Die Zellbestimmung erfolgte anhand von 50 Reflexen im Winkelbereich von $20 \leq 2\theta \leq 25^\circ$ und ergab eine monokline Zelle der Raumgruppe P2, $a = 11.6886(8)$, $b = 11.9589(9)$, $c = 27.5723(27)$ Å, $\beta = 94.683(7)^\circ$, $V = 3841.4(6)$ Å³, mit zwei unabhängigen Molekülen und vier Formeleinheiten pro

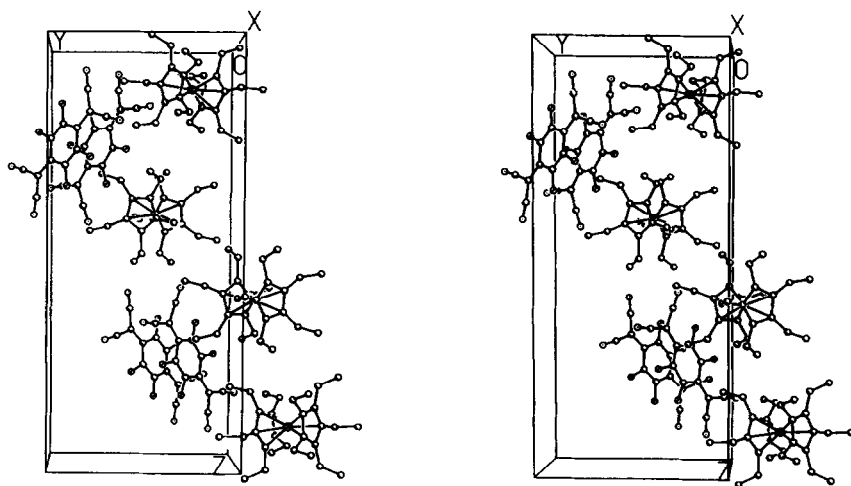


Fig. 1. Stereoprojektion der Elementarzelle von 1.

Tabelle 3

Bindungswinkel (°)

C(1)–Fe(1)–C(2)	40.3(2)	C(1)–Fe(1)–C(3)	67.2(2)
C(2)–Fe(1)–C(3)	39.8(2)	C(1)–Fe(1)–C(4)	67.1(2)
C(2)–Fe(1)–C(4)	67.1(2)	C(3)–Fe(1)–C(4)	39.8(2)
C(1)–Fe(1)–C(5)	39.6(2)	C(2)–Fe(1)–C(5)	67.2(2)
C(3)–Fe(1)–C(5)	67.3(2)	C(4)–Fe(1)–C(5)	40.4(2)
C(1)–Fe(1)–C(6)	109.8(2)	C(2)–Fe(1)–C(6)	117.8(2)
C(3)–Fe(1)–C(6)	149.8(2)	C(4)–Fe(1)–C(6)	169.3(2)
C(5)–Fe(1)–C(6)	130.8(2)	C(1)–Fe(1)–C(7)	131.0(2)
C(2)–Fe(1)–C(7)	109.8(2)	C(3)–Fe(1)–C(7)	118.1(2)
C(4)–Fe(1)–C(7)	150.0(2)	C(5)–Fe(1)–C(7)	168.4(2)
C(6)–Fe(1)–C(7)	39.7(2)	C(1)–Fe(1)–C(8)	168.4(2)
C(2)–Fe(1)–C(8)	130.4(2)	C(3)–Fe(1)–C(8)	109.9(2)
C(4)–Fe(1)–C(8)	118.4(2)	C(5)–Fe(1)–C(8)	151.0(2)
C(6)–Fe(1)–C(8)	66.7(2)	C(7)–Fe(1)–C(8)	39.4(2)
C(1)–Fe(1)–C(9)	150.2(2)	C(2)–Fe(1)–C(9)	168.6(2)
C(3)–Fe(1)–C(9)	131.1(2)	C(4)–Fe(1)–C(9)	110.2(2)
C(5)–Fe(1)–C(9)	118.6(2)	C(6)–Fe(1)–C(9)	67.0(2)
C(7)–Fe(1)–C(9)	66.6(2)	C(8)–Fe(1)–C(9)	40.0(2)
C(1)–Fe(1)–C(10)	117.9(2)	C(2)–Fe(1)–C(10)	150.3(2)
C(3)–Fe(1)–C(10)	168.7(2)	C(4)–Fe(1)–C(10)	130.8(2)
C(5)–Fe(1)–C(10)	109.5(2)	C(6)–Fe(1)–C(10)	40.5(2)
C(7)–Fe(1)–C(10)	67.2(2)	C(8)–Fe(1)–C(10)	67.3(2)
C(9)–Fe(1)–C(10)	39.8(2)	Fe(1)–C(1)–C(2)	70.0(2)
Fe(1)–C(1)–C(5)	70.6(2)	C(2)–C(1)–C(5)	108.5(4)
Fe(1)–C(1)–C(11)	126.6(3)	C(2)–C(1)–C(11)	125.4(4)
C(5)–C(1)–C(11)	126.1(4)	Fe(1)–C(2)–C(1)	69.7(3)
Fe(1)–C(2)–C(3)	70.0(3)	C(1)–C(2)–C(3)	107.6(4)
Fe(1)–C(2)–C(13)	126.1(3)	C(1)–C(2)–C(13)	125.7(4)
C(3)–C(2)–C(13)	126.6(4)	Fe(1)–C(3)–C(2)	70.1(3)
Fe(1)–C(3)–C(4)	69.9(3)	C(2)–C(3)–C(4)	108.2(4)
Fe(1)–C(3)–C(15)	126.4(3)	C(2)–C(3)–C(15)	125.3(4)
C(4)–C(3)–C(15)	126.5(4)	Fe(1)–C(4)–C(3)	70.6(3)
Fe(1)–C(4)–C(5)	70.6(3)	C(3)–C(4)–C(5)	108.4(4)
Fe(1)–C(4)–C(17)	127.0(3)	C(3)–C(4)–C(17)	125.1(4)
C(5)–C(4)–C(17)	126.5(4)	Fe(1)–C(5)–C(1)	69.8(2)
Fe(1)–C(5)–C(4)	69.0(2)	C(1)–C(5)–C(4)	107.3(4)
Fe(1)–C(5)–C(19)	129.3(3)	C(1)–C(5)–C(19)	126.9(4)
C(4)–C(5)–C(19)	125.7(4)	Fe(1)–C(6)–C(7)	70.3(2)
Fe(1)–C(6)–C(10)	69.3(3)	C(7)–C(6)–C(10)	107.7(4)
Fe(1)–C(6)–C(21)	127.6(3)	C(7)–C(6)–C(21)	126.3(4)
C(10)–C(6)–C(21)	125.9(4)	Fe(1)–C(7)–C(6)	70.0(2)
Fe(1)–C(7)–C(8)	70.4(2)	C(6)–C(7)–C(8)	108.8(4)
Fe(1)–C(7)–C(23)	126.4(3)	C(6)–C(7)–C(23)	125.8(4)
C(8)–C(7)–C(23)	125.3(4)	Fe(1)–C(8)–C(7)	70.2(2)
Fe(1)–C(8)–C(9)	70.0(2)	C(7)–C(8)–C(9)	107.8(4)
Fe(1)–C(8)–C(25)	123.8(3)	C(7)–C(8)–C(25)	126.5(4)
C(9)–C(8)–C(25)	125.7(4)	Fe(1)–C(9)–C(8)	70.0(2)
Fe(1)–C(9)–C(10)	69.4(3)	C(8)–C(9)–C(10)	108.1(4)
Fe(1)–C(9)–C(27)	130.8(3)	C(8)–C(9)–C(27)	124.9(4)
C(10)–C(9)–C(27)	126.8(4)	Fe(1)–C(10)–C(6)	70.2(3)
Fe(1)–C(10)–C(9)	70.9(3)	C(6)–C(10)–C(9)	107.6(4)
Fe(1)–C(10)–C(29)	123.8(3)	C(6)–C(10)–C(29)	126.6(4)
C(9)–C(10)–C(29)	125.8(4)	C(1)–C(11)–C(12)	112.6(4)
C(2)–C(13)–C(14)	112.4(4)	C(3)–C(15)–C(16)	113.5(4)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

C(4)–C(17)–C(18)	111.6(4)	C(5)–C(19)–C(20)	112.4(4)
C(6)–C(21)–C(22)	111.4(4)	C(7)–C(23)–C(24)	111.5(4)
C(8)–C(25)–C(26)	114.2(4)	C(9)–C(27)–C(28)	111.7(4)
C(10)–C(29)–C(30)	113.3(4)	C(31)–Fe(2)–C(32)	39.3(2)
C(31)–Fe(2)–C(33)	66.8(2)	C(32)–Fe(2)–C(33)	40.1(2)
C(31)–Fe(2)–C(34)	66.6(2)		
C(33)–Fe(2)–C(34)	39.9(2)	C(31)–Fe(2)–C(35)	40.4(2)
C(32)–Fe(2)–C(35)	67.1(2)	C(33)–Fe(2)–C(35)	67.1(2)
C(34)–Fe(2)–C(35)	39.4(2)	C(31)–Fe(2)–C(36)	110.9(2)
C(32)–Fe(2)–C(36)	134.2(2)	C(33)–Fe(2)–C(36)	173.3(2)
C(34)–Fe(2)–C(36)	145.8(2)	C(35)–Fe(2)–C(36)	115.6(2)
C(31)–Fe(2)–C(37)	116.6(2)	C(32)–Fe(2)–C(37)	111.3(2)
C(33)–Fe(2)–C(37)	134.5(2)	C(34)–Fe(2)–C(37)	173.0(2)
C(35)–Fe(2)–C(37)	146.9(2)	C(36)–Fe(2)–C(37)	40.2(2)
C(31)–Fe(2)–C(38)	147.3(2)	C(32)–Fe(2)–C(38)	117.4(2)
C(33)–Fe(2)–C(38)	111.5(2)	C(34)–Fe(2)–C(38)	134.5(2)
C(35)–Fe(2)–C(38)	171.9(2)	C(36)–Fe(2)–C(38)	66.8(2)
C(37)–Fe(2)–C(38)	39.6(2)	C(31)–Fe(2)–C(39)	172.1(2)
C(32)–Fe(2)–C(39)	147.3(2)	C(33)–Fe(2)–C(39)	116.0(2)
C(34)–Fe(2)–C(39)	110.3(2)	C(35)–Fe(2)–C(39)	132.7(2)
C(36)–Fe(2)–C(39)	67.3(2)	C(37)–Fe(2)–C(39)	67.3(2)
C(38)–Fe(2)–C(39)	40.0(2)	C(31)–Fe(2)–C(40)	133.7(2)
C(32)–Fe(2)–C(40)	172.2(2)	C(33)–Fe(2)–C(40)	146.2(2)
C(34)–Fe(2)–C(40)	115.5(2)	C(35)–Fe(2)–C(40)	109.6(2)
C(36)–Fe(2)–C(40)	39.9(2)	C(37)–Fe(2)–C(40)	67.3(2)
C(38)–Fe(2)–C(40)	66.8(2)	C(39)–Fe(2)–C(40)	40.0(2)
Fe(2)–C(31)–C(32)	70.1(3)	Fe(2)–C(31)–C(35)	69.5(3)
C(32)–C(31)–C(35)	108.1(4)	Fe(2)–C(31)–C(41)	127.0(3)
C(32)–C(31)–C(41)	127.2(4)	C(35)–C(31)–C(41)	124.6(4)
Fe(2)–C(32)–C(31)	70.5(3)	Fe(2)–C(32)–C(33)	69.8(3)
C(31)–C(32)–C(33)	108.2(4)	Fe(2)–C(32)–C(43)	127.8(3)
C(31)–C(32)–C(43)	126.6(4)	C(33)–C(32)–C(43)	125.1(4)
Fe(2)–C(33)–C(32)	70.1(3)	Fe(2)–C(33)–C(34)	70.4(3)
C(32)–C(33)–C(34)	107.5(4)	Fe(2)–C(33)–C(45)	127.0(3)
C(32)–C(33)–C(45)	127.1(4)	C(34)–C(33)–C(45)	125.3(4)
Fe(2)–C(34)–C(33)	69.8(3)	Fe(2)–C(34)–C(35)	70.0(3)
C(33)–C(34)–C(35)	108.7(4)	Fe(2)–C(34)–C(47)	126.5(3)
C(33)–C(34)–C(47)	125.1(4)	C(35)–C(34)–C(47)	126.2(5)
Fe(2)–C(35)–C(31)	70.1(2)	Fe(2)–C(35)–C(34)	70.5(3)
C(31)–C(35)–C(34)	107.5(4)	Fe(2)–C(35)–C(49)	125.6(4)
C(31)–C(35)–C(49)	125.5(4)	C(34)–C(35)–C(49)	127.1(4)
Fe(2)–C(36)–C(37)	70.0(3)	Fe(2)–C(36)–C(40)	70.5(3)
C(37)–C(36)–C(40)	108.3(4)	Fe(2)–C(36)–C(51)	127.0(3)
C(37)–C(36)–C(51)	126.3(4)	C(40)–C(36)–C(51)	125.4(4)
Fe(2)–C(37)–C(36)	69.8(2)	Fe(2)–C(37)–C(38)	70.7(2)
C(36)–C(37)–C(38)	107.7(4)	Fe(2)–C(37)–C(53)	125.3(3)
C(36)–C(37)–C(53)	125.6(4)	C(38)–C(37)–C(53)	126.7(4)
Fe(2)–C(38)–C(37)	69.6(2)	Fe(2)–C(38)–C(39)	69.7(2)
C(37)–C(38)–C(39)	108.6(4)	Fe(2)–C(38)–C(55)	129.6(3)
C(37)–C(38)–C(55)	126.7(4)	C(39)–C(38)–C(55)	124.6(4)
Fe(2)–C(39)–C(38)	70.4(2)	Fe(2)–C(39)–C(40)	70.2(2)
C(38)–C(39)–C(40)	107.5(4)	Fe(2)–C(39)–C(57)	124.7(3)
C(38)–C(39)–C(57)	127.0(4)	C(40)–C(39)–C(57)	125.5(4)
Fe(2)–C(40)–C(36)	69.5(3)	Fe(2)–C(40)–C(39)	69.8(3)
C(36)–C(40)–C(39)	107.9(4)	Fe(2)–C(40)–C(59)	126.5(3)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

C(36)–C(40)–C(59)	125.6(4)	C(39)–C(40)–C(59)	126.5(4)
C(31)–C(41)–C(42)	112.2(4)	C(32)–C(43)–C(44)	113.1(4)
C(33)–C(45)–C(46)	112.2(4)	C(34)–C(47)–C(48)	112.1(5)
C(35)–C(49)–C(50)	114.9(5)	C(36)–C(51)–C(52)	111.3(4)
C(37)–C(53)–C(54)	113.9(4)	C(38)–C(55)–C(56)	110.6(4)
C(39)–C(57)–C(58)	113.3(4)	C(40)–C(59)–C(60)	112.6(4)
C(62)–C(61)–C(66)	112.2(4)	C(62)–C(61)–C(67)	123.4(4)
C(66)–C(61)–C(67)	124.4(4)	C(61)–C(62)–C(63)	124.1(4)
C(61)–C(62)–F(4)	119.1(4)	C(63)–C(62)–F(4)	116.8(4)
C(62)–C(63)–C(64)	123.2(4)	C(62)–C(63)–F(3)	117.7(4)
C(64)–C(63)–F(3)	119.1(4)	C(63)–C(64)–C(65)	112.6(4)
C(63)–C(64)–C(70)	123.9(4)	C(65)–C(64)–C(70)	123.5(4)
C(64)–C(65)–C(66)	124.5(4)	C(64)–C(65)–F(2)	119.2(4)
C(66)–C(65)–F(2)	116.3(4)	C(61)–C(66)–C(65)	123.3(4)
C(61)–C(66)–F(1)	117.8(4)	C(65)–C(66)–F(1)	118.9(4)
C(61)–C(67)–C(68)	123.1(5)		
C(68)–C(67)–C(69)	112.8(4)	C(67)–C(68)–N(2)	175.6(6)
C(67)–C(69)–N(1)	173.8(6)	C(64)–C(70)–C(71)	124.7(4)
C(64)–C(70)–C(72)	122.5(4)	C(71)–C(70)–C(72)	112.3(4)
C(70)–C(71)–N(3)	175.4(5)	C(70)–C(72)–N(4)	177.0(6)
C(74)–C(73)–C(78)	111.6(4)	C(74)–C(73)–C(79)	124.3(4)
C(78)–C(73)–C(79)	124.1(4)	C(73)–C(74)–C(75)	124.6(4)
C(73)–C(74)–F(5)	117.6(4)	C(75)–C(74)–F(5)	117.8(4)
C(74)–C(75)–C(76)	123.3(4)	C(74)–C(75)–F(6)	117.5(4)
C(76)–C(75)–F(6)	119.2(4)	C(75)–C(76)–C(77)	112.8(4)
C(75)–C(76)–C(82)	123.2(4)	C(77)–C(76)–C(82)	123.9(4)
C(76)–C(77)–C(78)	123.1(4)	C(75)–C(77)–F(7)	118.8(4)
C(78)–C(77)–F(7)	118.1(4)	C(73)–C(78)–C(77)	124.5(4)
C(73)–C(78)–F(8)	118.2(4)	C(77)–C(78)–F(8)	117.3(4)
C(73)–C(79)–C(80)	122.8(4)	C(73)–C(79)–C(81)	123.8(4)
C(80)–C(79)–C(81)	113.3(4)	C(79)–C(80)–N(8)	178.0(5)
C(79)–C(81)–N(7)	175.2(5)	C(76)–C(82)–C(83)	122.4(5)
C(76)–C(82)–C(84)	123.0(5)	C(83)–C(82)–C(84)	114.2(5)
C(82)–C(83)–N(5)	176.1(6)	C(82)–C(84)–N(6)	173.7(6)

Elementarzelle. Die Struktur wurde mit Hilfe des Programms SHELXTL-PLUS gelöst, alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop, Wasserstoffatome als starre Gruppen ($C-H = 0.96 \text{ \AA}$, $C-C-H$ bzw. $H-C-H 109.5^\circ$) isotrop verfeinert, die Parameterzahl betrug 920, $R = 0.0461$, $R_w = 0.0537$. Die gefundenen Lageparameter mit Temperaturfaktoren, Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1–3 aufgeführt, eine Stereoprojektion der Elementarzelle von **1** zeigt Fig. 1.

An bis zu 1 mg schweren Kristallen wurden mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Während der Messungen befanden sich die Proben in einer Heliumunterdruckatmosphäre. Die Suszeptibilität wurde in einem Temperaturbereich von 1.7 bis 300 K für verschiedene magnetische Feldstärken bis zu 5 Tesla untersucht. Die Analyse der so gewonnenen Daten erfolgte mit einem Curie–Weiß-Gesetz, das um einen diamagnetischen Anteil erweitert ist, so daß insgesamt drei Parameter (die diamagnetische Suszeptibilität χ_{dia} , die Curie-Konstante C und die Curie-Temperatur Θ) optimiert werden müssen.

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + C/(T - \Theta) \quad (1)$$

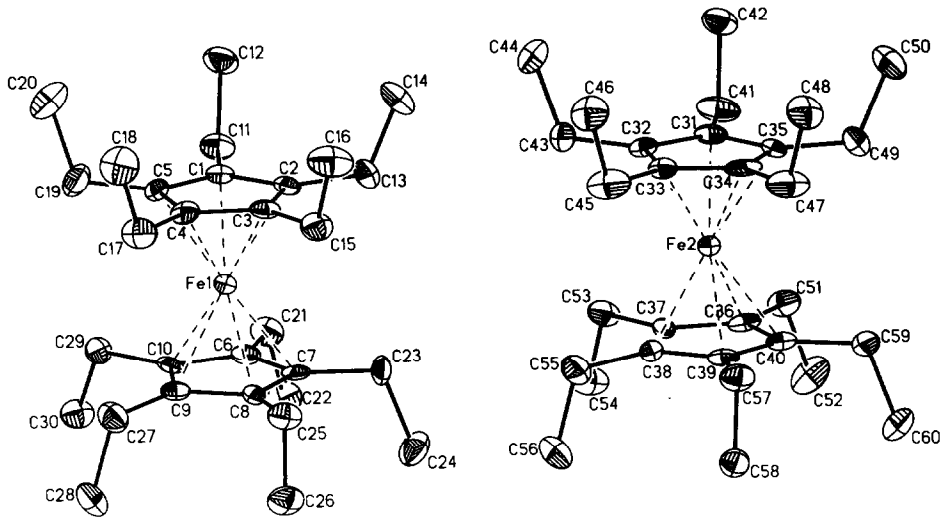


Fig. 2. Kationen 1 und 2 mit Atomnummerierung.

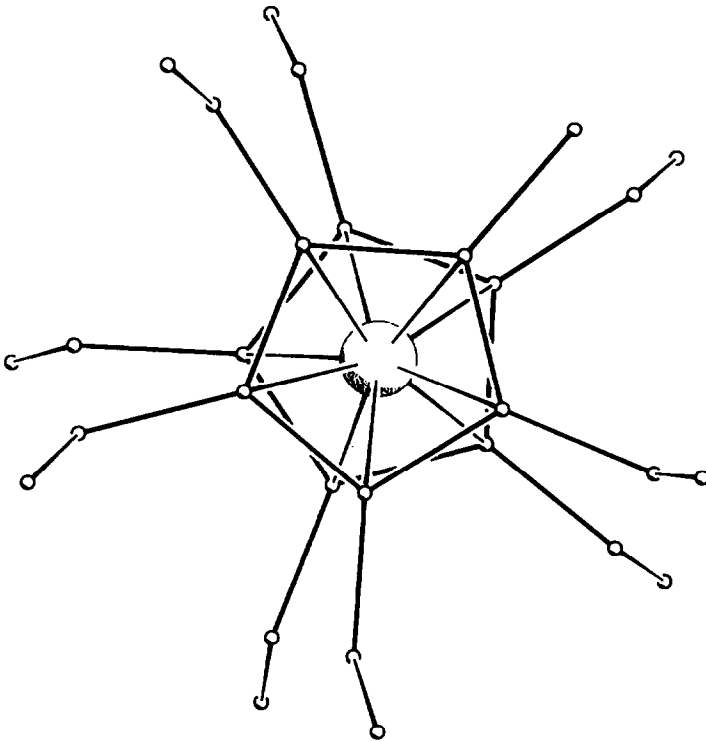


Fig. 3. Stafflung von Kation 1.

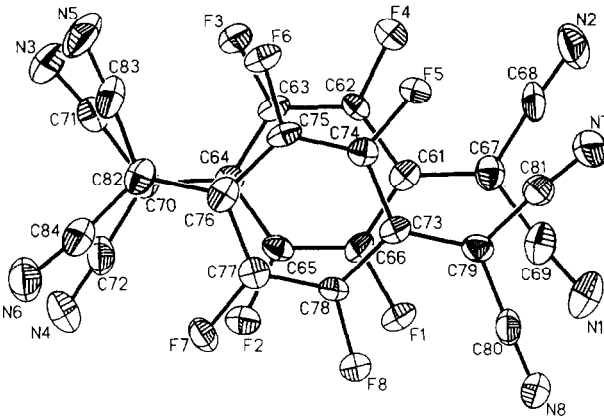


Fig. 4. Dimeres Anion mit Atomnumerierung.

Diskussion

Von ihrer Position im Kristallgitter abgesehen, unterscheiden sich die beiden unabhängigen Decaethylferriceniumkationen nur unwesentlich voneinander. Auffälligstes Merkmal ist die Abwinkelung aller Ethylgruppen nach außen, wie aus Fig. 2 ersichtlich wird. Diese sicherlich aus sterischen Gründen bevorzugte Konformation wurde ähnlich auch beim Decabenzylferrocen [6] beobachtet. NMR-Untersuchungen am ungeladenen Decaethylferrocen ergaben keine Hinweise auf eine gehinderte Rotation der Ethylgruppen in Lösung.

Die Staffelung der Fünfringe beträgt nur 15° (Fig. 3), wodurch die Symmetrie des Kations erniedrigt wird. Die C–C-Bindungslängen im Ring zeigen mit 1.411(6) bis 1.448(6) Å signifikante Unterschiede, wobei in beiden Kationen planare (Abweichungen aus der besten Ebene jeweils unter 0.01 Å) und parallele Fünfringe vorliegen. Die unterschiedlichen Bindungslängen in den Ringen sind vergleichbar mit der für low-spin d^5 -Metalloccene erwarteten und z.B. beim Decamethylmanganocen beobachteten [7] Jahn–Teller-Verzerrung (C–C-Abstände im Ring zwischen 1.409(2) und 1.434(2) Å bei Raumtemperatur bzw. 1.424(2) bis 1.434(2) Å in der Tieftemperaturphase bei 125 K [8]). Eine "slip distortion", wie sie beim De-

Tabelle 4

Auslenkung (Å) der Cyanogruppen aus der besten Sechsringe Ebene (negative Werte bezeichnen Auslenkung zum Zentrum des Dimeren, ohne Standardabweichung)

Anion 1		Anion 2	
C(68)	0.6141	C(80)	–0.1178
N(2)	0.3252	N(8)	–0.2274
C(69)	0.0490	C(81)	0.2263
N(1)	0.1035	N(7)	0.4346
C(71)	0.0097	C(83)	0.0974
N(3)	–0.0038	N(5)	0.1638
C(72)	0.2856	C(84)	0.1284
N(4)	0.5128	N(6)	0.2274

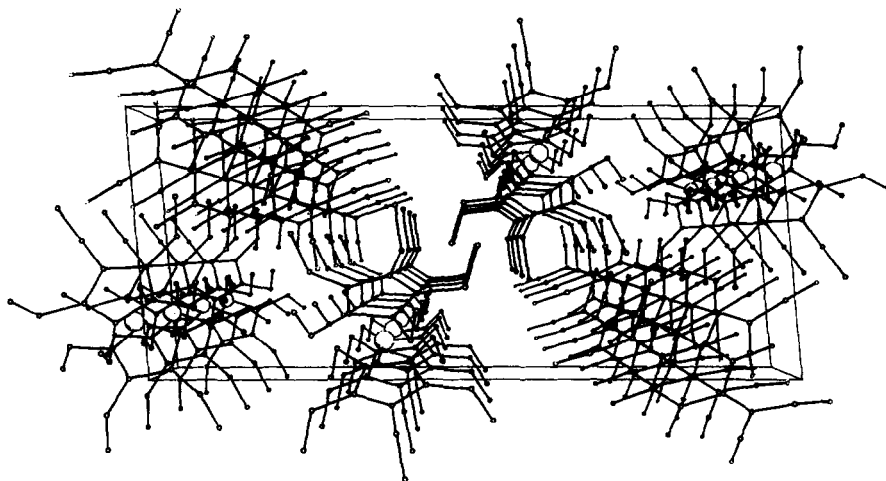


Fig. 5. Stapelung der Ionen, Projektion in y -Richtung.

camethylmanganocen auftritt, liegt allerdings bei den Decaethylferriceniumkationen von **1** nicht vor.

Die beiden unabhängigen Anionen bilden ein Dimer mit planaren und im Abstand von 3.129 Å parallel angeordneten TCNQ-F₄-Einheiten, deren Längsachsen scherenförmig auseinanderlaufen (Fig. 4). Im vergleichbaren TCNQ⁻-Dimer von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}]_2^+[(\text{TCNQ})_2]^{2-}$ liegen im interplanaren Abstand von 3.147 Å ebenfalls parallele TCNQ-Anionen vor, die entlang der kurzen Achse parallel-

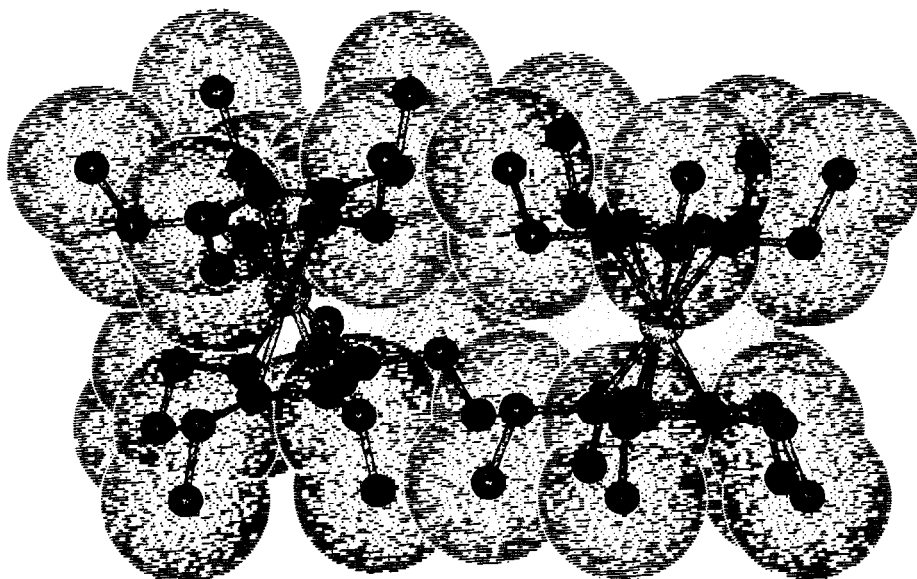


Fig. 6. Dichte Packung der Kationen **1** und **2**.

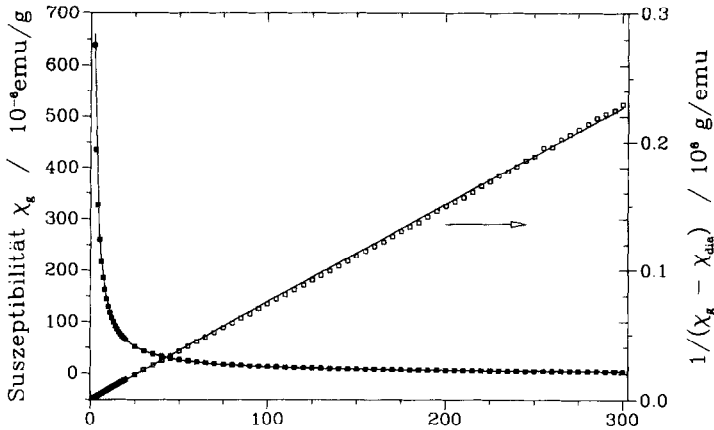


Fig. 7. Magnetische Suszeptibilität von 1.

verschoben sind. In beiden Fällen führt die π -Überlappung zur Abwinkelung der Cyanogruppen. Die Auslenkung der Cyanogruppen aus der jeweils besten Ebene verdeutlicht Tab. 4.

Im Kristall liegen diskrete Stapel von Kationen und dimeren Anionen vor (Fig. 5). Der Abstand zwischen Fe1 und Fe2 beträgt 8.574 Å und ist damit etwas kürzer als der kürzeste Fe-Fe-Abstand im metamagnetischen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}]^+[\text{TCNQ}]^-$ (8.628 Å) [5]. Die dichte Packung der beiden Kationen von 1 mit um ca. 17° gegeneinander geneigten Fünfringebenen zeigt Fig. 6.

Aus der Analyse der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ergab sich, daß die Gesamtsuszeptibilität im wesentlichen vom Paramagnetismus dominiert wird, da der Diamagnetismus nur einen geringen Beitrag liefert. Die Curie-Konstante (s. Gl. 1) wurde als

$$C = N \cdot (g_{\text{Fe}}^2 + g_{\text{TCNQ}}^2) \cdot \mu_B^2 \cdot S(S+1) / (3k_B) \quad (2)$$

angenommen. Die Anzahl N an molekularen Einheiten von Decaethylferrocen-TCNQ- F_4 (1) wurde aus der Probenmasse ermittelt. Gleichung 2 liegt weiterhin die Annahme zugrunde, daß sowohl die TCNQ- F_4^- als auch die Decaethylferriceniumionen einen ungepaarten Spin $S = 1/2$ tragen können.

Beispielhaft ist in Fig. 7 der mit Gl. 1 in Verbindung mit Gl. 2 angepaßte temperaturabhängige Verlauf der Suszeptibilität dargestellt (die spezifische Suszeptibilität ist in cgs-Einheiten aufgetragen). Darüberhinaus ist dort auch die inverse paramagnetische Suszeptibilität, also $1/(\chi - \chi_{\text{dia}}) = (T - \Theta)/C$ eingezeichnet. Aus dieser Darstellung läßt sich leicht erkennen, daß Abweichungen vom reinen Curie-Gesetz nicht auftreten, sonst würde in dieser Auftragung die Extrapolation der Suszeptibilität zu einer Temperatur von 0 K nicht durch den Ursprung verlaufen. Bei allen bisher untersuchten Kristallen war im Rahmen der Meß- und Fitgenauigkeit von $\Delta\Theta \leq 0.5$ K der Wert der asymptotischen Curie-Temperatur etwa gleich 0 K, das heißt, daß im Mittel keine Austauschwechselwirkung nachweisbar ist. Entsprechend konnte auch nicht der Eintritt einer magnetischen Ordnung beobachtet werden.

Aus den Daten kann man für die Curie-Konstante C schließen, daß jede Decaethylferrocen-Einheit und jede TCNQ- F_4 -Einheit einen Spin mit $S = 1/2$ trägt. Aus den Analysen von Epstein et al. [8] ist bekannt, daß bei dem dort untersuchten Charge-Transfer Komplex aus stäbchenförmigen Decamethylferriceniumkationen mit Tetracyanoethylenanionen die g -Faktoren der Ferrocen-Spins stark anisotrop ($g_{\parallel} = 4$, $g_{\perp} = 2$) sind, soweit für den g -Faktor des TCNE-Spins ein Wert von 2 angenommen wird.

Das Anlegen des Magnetfeldes für die drei ausgezeichneten Richtungen relativ zum äußeren Habitus läßt auch hier auf eine sehr starke Anisotropie schließen. Nimmt man für den g -Faktor von TCNQ- F_4^- den Wert 2 an, berechnet sich g_{Fe} zu 3.9 für eine der beiden möglichen Orientierungen, bei der die große Fläche des Plättchens parallel zum äußeren Feld ausgerichtet ist, die g_{Fe} -Faktoren der beiden anderen Richtungen lassen sich zu 2.5 bzw. 2.7 abschätzen, was in Übereinstimmung mit der Strukturbestimmung zeigt, daß die eine Kristallrichtung nur wenig von der Vorzugsachse der Decaethylferriceniumkationen abweicht.

Experimentelles

Alle Manipulationen wurden unter Inertgasatmosphäre ausgeführt.

90 mg (0.20 mmol) Decaethylferrocen wurden in 20 ml Acetonitril unter Erwärmen auf ca. 40 °C gelöst und mit 53 mg (0.20 mmol) TCNQ- F_4 , gelöst in 10 ml Acetonitril bei 40 °C, versetzt. Dabei entstand eine tief dunkelgrüne Lösung, die auf ca 1/5 des ursprünglichen Volumens eingeengt, dann langsam von 20 °C auf -40 °C abgekühlt wurde. Dabei schieden sich dunkelblaue Kristalle von metallischem Glanz ab, welche nach Abpipettieren der Mutterlauge dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 59 mg (0.08 mmol, 40%) I. Anal. Gef.: C, 67.80; H, 6.80; N, 7.70. $C_{42}H_{50}F_4FeN_4$ (752.74) ber.: C, 67.92; H, 6.79; N, 7.54%.

Dank

Unser herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr. O.J. Scherer für seine wohlwollende Unterstützung unserer Arbeiten. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für einen großzügigen Sachkostenzuschuß und der Friedrich Ebert-Stiftung für ein Stipendium (D.S.)

Literatur

- 1 K. Schlögl und M. Peterlik, *Monatsh. Chem.*, 93 (1962) 1328.
- 2 K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und I.B. Zlotina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1964) 1328.
- 3 (a) S.F. Pedersen, R.R. Schrock, M.R. Churchill, H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6808; (b) R.R. Schrock, S.F. Pedersen, M.R. Churchill und J.W. Ziller, *Organometallics*, 3 (1984) 1574.
- 4 (a) D. Stein, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) 249; (b) D. Stein, H. Sitzmann, *ibid.*, 402 (1991) C1.
- 5 J.S. Miller, J.H. Zhang, W.M. Reiff, D.A. Dixon, L.D. Preston, A.H. Reis, Jr., E. Gebert, M. Extine, J. Troup, A.J. Epstein und M.D. Ward, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4344.
- 6 H. Schumann, Ch. Janiak, R.D. Köhn, J. Loebel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 137.
- 7 D.P. Freyberg, J.L. Robbins, K.N. Raymond und J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 892.
- 8 z.B.S. Chittipeddi, K.R. Cromack, J.S. Miller und A.J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 2695.
- 9 M. Augart, R. Boese und G. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.