

JOM 23103

Zur Chemie des Dimesityleisens

VI *. Die Struktur von Tetramesityldieisen

Hardy Müller und Wolfgang Seidel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Str. 2, O-6900 Jena (Deutschland)

Helmar Görls

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO₂-Chemie" an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Lessingstr. 10, O-6900 Jena (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Juli 1992)

Abstract

The structure of dimesityliron was determined by X-ray diffraction. The unit cell contains two pairs of symmetrically independent dimer molecules $[\text{Fe}_2(\text{Mes})_2(\mu\text{-Mes})_2]$. The different bonding of Mes-ligands is also shown by the ¹H-NMR spectrum. The dimer structure breaks down in donor solvents.

Zusammenfassung

Die Struktur von Dimesityleisen wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt. Die Elementarzelle enthält je zwei symmetrieunabhängige dimere Moleküle $[\text{Fe}_2(\text{Mes})_2(\mu\text{-Mes})_2]$. Die unterschiedliche Bindung der Mes-Liganden wird auch im ¹H-NMR-Spektrum sichtbar. In Donorlösungsmitteln wird die Dimerstruktur aufgebrochen.

1. Einleitung

Homoleptische Organoübergangsmetallverbindungen niederer Oxydationsstufen sind selten. Sie werden am ehesten mit sterisch anspruchsvollen und H-eliminierungsstabilen Organylliganden erhalten. Die Mesitylgruppe (Mes = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂) wird diesen Anforderungen schon weitgehend gerecht, so daß es eine Gruppe von zweiwertigen Verbindungen M(Mes)₂ mit Chrom [1], Mangan [2], Eisen [3], Cobalt [4] und Zink [5] gibt und auch Vertreter des einwertigen Typs M(Mes) mit Kupfer [6], Silber [7] und Gold [8] bekannt sind. Bereits aus dem Verhalten des frühzeitig hergestellten Cr(Mes)₂(thf)₃, das beim THF-Verlust seine magnetischen Eigenschaften drastisch ändert [1], konnte geschlossen werden, daß bei diesem Vorgang

aus einer mononuklearen Spezies [9] eine mehrkernige Verbindung entsteht, in der die Koordinationszahl über Brückenliganden wieder erhöht wird. Strukturen dieser Art wurden inzwischen für Dimesitylmangan, $[\text{Mn}(\text{Mes})_2]_3$ [2], und Dimesitylcobalt, $[\text{Co}(\text{Mes})_2]_2$ [4], bestätigt. Auch die genannten Verbindungen des Kupfers, Silbers und des Golds sind in vergleichbarer Weise stabilisiert. Zinkdimesityl liegt dagegen in Benzol und Tetrahydrofuran monomer vor und kristallisiert auch aus Donorlösungsmitteln stets solvensfrei aus [5]. Aus diesen und anderen Hinweisen kann auf eine monomere lineare Struktur geschlossen werden, wie sie für das isoelektronische $[\text{Cu}(\text{Mes})_2]$ -Anion gefunden wurde [10]. Für Dimesityleisen, zwischen der trimeren Mangan- und der dimeren Cobaltverbindung einzuordnen, stand eine Strukturbestimmung bisher aus. Es war einerseits interessant zu klären, ob bei gleichem Bindungstyp ein Dimer oder Trimer vorliegt, oder ob andererseits mit Blick auf eine Mößbauer-Un-

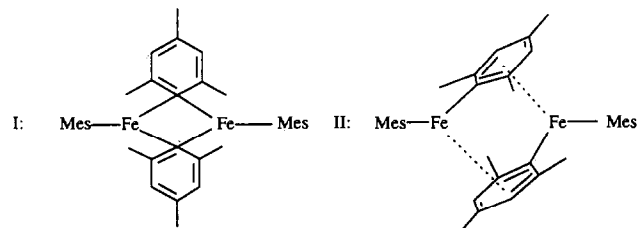
Correspondence to: Dr. W. Seidel.

* V. Mitteilung siehe Lit. 19.

tersuchung [3] eine π -Komplex-Wechselwirkung wie bei der Rhodiumverbindung $[\text{Rh}_2(\text{COMes})(\text{Mes})(\text{CO})_3]$ [11] die Oligomerisierung herbeiführt. Wir teilen hier die Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse mit.

2. Ergebnisse und Diskussion

Homoleptische Organoeisenverbindungen sind nicht häufig, und an nur wenigen wurden bisher Strukturuntersuchungen vorgenommen. Beispiele sind das planare $[\text{Fe}(\text{Ph})_4\{\text{Li}(\text{OEt}_2)_4\}]$ [12] und das verzerrt tetraedrische $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)_2\}_2\text{Fe}(\text{Naphthyl})_4]$ [13]. Für das überraschend beständige Dimesitylseisen ist, wie oben ausgeführt, eine komplexere Struktur anzunehmen. Sie bewirkt einerseits durch eine offensichtliche sterische Sättigung eine thermische Stabilität bis 120°C [1], wird aber andererseits durch typische N- und P-Donoren sowie at-Komplexbildung leicht aufgebrochen [14,15]. Auch in Tetrahydrofuran liegen Abbau- und Solvatisierungsgleichgewichte vor, wie an temperaturabhängigen Farbänderungen (20°C : braun; -70°C : farblos) leicht zu erkennen ist. Den gleichen Hinweis erhält man aus $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen, die trotz des Paramagnetismus der Verbindung auswertbare Spektren liefern. Messungen an Lösungen von Dimesitylseisen in Deuterobenzol bei Raumtemperatur lassen mit 6 Signalen bei 23,5 und 23,1 ppm (s, je 2H, H_{ar}); 21,3 und 17,8 ppm (s, je 3H, $p\text{-CH}_3$) sowie 10,3 und $-7,0$ ppm (s, je 6H, $o\text{-CH}_3$) zwei Arten von Mesitylliganden im Verhältnis 1:1 erkennen, die analog zu $[\text{Co}(\text{Mes})_2]_2$ [4] terminalen und brückenständigen Liganden zuzuordnen sind und auf ein Dimer hinweisen. Vermisst man dagegen $\text{Fe}(\text{Mes})_2$ in Deuterotetrahydrofuran, so erhält man drei verbreiterte Singulets, die bei tieferem Feld liegen und weit gespreizt sind: 109,6 ppm (s, 2H, H_{ar}); 83,2 ppm (s, H, $p\text{-CH}_3$); 60,0 ppm (s, 6H, $o\text{-CH}_3$). Dies deutet auf äquivalent gebundene Mesitylgruppen und high-spin-Charakter monomerer THF-Addukte hin. Ob im Dimer $[\text{Fe}(\text{Mes})_2]_2$ die Verbrückung über Elektronenmangelbindungen (I) oder eine π -Komplexbildung (II) erfolgt, konnte eine Röntgenstrukturanalyse klären.



Für eine derartige Untersuchung geeignete Kristalle wurden aus n-Pentan erhalten und bei 293 K vermessen. Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse sind in der Abb. 1 wiedergegeben.

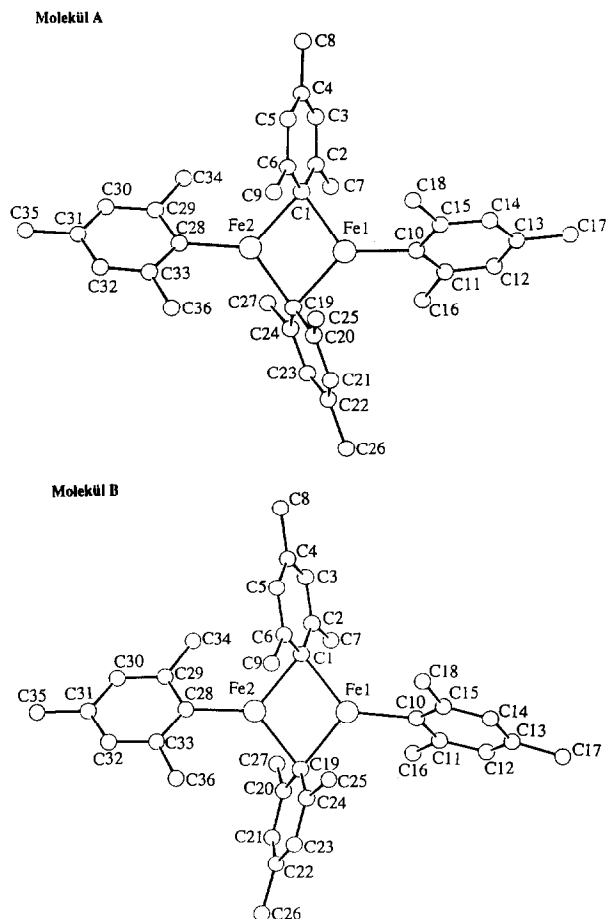


Abb. 1. Molekülstruktur von Molekül A (oben) und B (unten) im Kristall.

Die Elementarzelle enthält je zwei symmetrie-unabhängige dimere Moleküle (A,B), die sich in ihren Bindungs- und Torsionswinkeln z.T. signifikant unterscheiden. Die $\text{Fe}_2(\text{Mes})_4$ -Einheiten entsprechen dem Typ I und sind analog zum $\text{Co}_2(\text{Mes})_4$ [4] aufgebaut. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tab. 1 angegeben. Der zentrale Vierring Fe_2C_2 (A) erscheint nach seiner inneren Winkelsumme von $359,6^\circ$ nahezu planar, doch sind die durch die Atome C(1A)Fe(1A)C(19A) bzw. C(1A)Fe(2A)C(19A) definierten Ebenen leicht gegeneinander geneigt ($172,4^\circ$). Für B ergeben sich beide Werte zu $359,9^\circ$ und $175,2^\circ$. Die lokalen FeC_3 -Anordnungen sind ebenfalls planar mit den CFeC -Winkelsummen von $359,7^\circ$ (Fe1A), $359,9^\circ$ (Fe2A), $360,0^\circ$ (Fe1B) und $359,7^\circ$ (Fe2B). Die Atomabstände innerhalb der $\text{Fe}_2(\mu\text{-C})_2$ -Zentren sind in B gleich lang, in A aber deutlich alternierend. Die kürzeren Bindungslängen zu den terminalen Liganden sind nicht signifikant verschieden. Die Fe-Fe-Abstände ergeben sich zu $2,617(1)$ Å (A) und $2,612(1)$ Å (B) und schließen damit eine Wechselwirkung nicht aus. Die Fe- $\mu\text{-C}$ -Ab-

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)

Molekül A	Molekül B	
Fe1A-Fe2A	2,617 (1)	Fe1B-Fe2B 2,612 (1)
Fe1A-C1A	2,104 (5)	Fe1B-C1B 2,133 (5)
Fe1A-C10A	2,023 (5)	Fe1B-C10B 2,022 (6)
Fe1A-C19A	2,149 (5)	Fe1B-C19B 2,129 (5)
Fe2A-C1A	2,155 (5)	Fe2B-C1B 2,131 (5)
Fe2A-C19A	2,103 (5)	Fe2B-C19B 2,134 (5)
Fe2A-C28A	2,018 (6)	Fe2B-C28B 2,031 (5)
C1A-Fe1A-C10A	123,8 (2)	C1B-Fe1B-C10B 132,8 (2)
C1A-Fe1A-C19A	104,0 (2)	C1B-Fe1B-C19B 104,5 (2)
C10A-Fe1A-C19A	131,9 (2)	C10B-Fe1B-C19B 122,7 (2)
C1A-Fe2A-C19A	103,8 (2)	C1B-Fe2B-C19B 104,4 (2)
C1A-Fe2A-C28A	127,2 (2)	C1B-Fe2B-C28B 127,6 (2)
C1A-Fe2A-C28A	128,9 (2)	C19B-Fe2B-C28B 127,7 (2)

stände stimmen gut mit den Werten für das Anion $[\text{Fe}(\text{Naphthyl})_4]^-$ überein, in dem zusätzlich Bindungsbeziehungen zu Li-Kationen bestehen [13].

Entsprechend der Abnahme der Kovalenz- bzw. Ionenradien vom Mangan über Eisen zum Cobalt, verkürzen sich auch in den Mesitylverbindungen in dieser Reihenfolge sowohl die M-C(terminal)-als auch die M-(μ -C)-Abstände, was sich gleichermaßen auf die M-M-Distanzen auswirkt. Obwohl im $[\text{Mn}(\text{Mes})_2]_3$ der M-M-Abstand von 2,85 Å kaum für eine Metall-Metall-Bindung spricht, besitzt die Verbindung ein reduziertes magnetisches Moment von 3,65 B.M. [2], wie es auch in der Eisenverbindung vorliegt (2,69 B.M.) [3]. Die Unterschiede zwischen den beiden Molekülformen A und B im Kristallverband zeichnen sich besonders in der Verdrillung und Abwinkelung der Mesitylliganden gegenüber der zentralen Fe_2C_2 -Ebene ab. In A sind die Ebenen der Mes-Gruppen mit den Haftatomen C(1A), C(10A), C(19A), und C(28A) um 75, 50, 107 und 132° aus der $\text{Fe}_2(\mu\text{-C})_2$ -Ebene herausgedreht. Die beiden terminalen Liganden stehen fast senkrecht zueinander (82°), während die μ -Liganden nur schwach gegeneinander verdrillt sind (32°). In B ist dies vergleichbar. Hier sind die Mes-Ebenen mit den Haftatomen C(1B), C(10B), C(19B) und C(28B) um 109, 120, 74 und 44° verdreht. Die Winkel zwischen den terminalen Mesitylebenen einerseits und den brückenständigen andererseits sind etwas größer als in A. Dadurch wird ein besseres Ausweichen der *o*-Methylsubstituenten erreicht. Wohl mehr auf Packungseffekte sind die unterschiedlich großen und entgegengesetzt gerichteten Abknickungen der μ -Mes-Liganden an den C(19A)- und C(19B)-Atomen zurückzuführen. Die C-C-Abstände und die Winkel in den aromatischen Liganden selbst zeigen keine ungewöhnlichen Abweichungen, was insbesondere auch den Vergleich der terminalen und verbrückenden C-Haftatome betrifft.

Unter den eingangs genannten Mesitylverbindungen der 3d-Elemente ist die Struktur des dimeren Dimesityleisens völlig analog der des Tetramesityldicobalts. Unter den Eisenverbindungen selbst findet man enge Beziehungen zu den dimeren Eisen(II)amidverbindungen wie z.B. $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$ [16].

3. Experimentelle Angaben

Die kristallographische Strukturbestimmung erfolgte an einem dunkelroten quaderförmigen Kristall auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur. Röntgenintensitäten bis zu $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ wurden in ω - 2θ Abtastung gemessen. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht.

Die Pattersonsynthese (SHELXS-86 [17]) lieferte die Lagen der Schweratome und den größten Teil der Nichtwasserstoffatome. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop verfeinert (SHELX-76 [18] mit den darin angegebenen Quellen für die Atomformfaktoren). Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch idealisierten Lagen ($d(\text{C-H}) = 0.96$ Å) berechnet und in die Verfeinerung mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor von $U_{\text{iso}} = 0.07$ Å² einbezogen. Der abschließende R-Wert konvergierte bei 0.060 ($R_w = 0.046$).

TABELLE 2. Kristallographische Daten

Kristallmorphologie	dunkelroter Quader
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Fe}_2$
Molekulargewicht	$M_r = 588,4$ g mol ⁻¹
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 12,767$ (5) Å $b = 16,148$ (8) Å $c = 17,111$ (5) Å $\alpha = 69,48$ (3)° $\beta = 88,21$ (2)° $\gamma = 85,05$ (2)°
Elementarzellenvolumen	$V = 3291$ (2) Å ³
Dichte (ber.)	$D_c = 1,19$ g cm ⁻³
Formeleinheiten	$Z = 4$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 9,01$ cm ⁻¹ (Mo $K\alpha$)
θ_{max}	25°
symmetrieunabhängige Reflexe	15023 (aus 15516)
beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7198
R	0,060
R_w	0,046
Restelektronendichte	0,37 e Å ⁻³

In der Tab. 2 sind einige kristallographische Daten zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, W-7513 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56475, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse entstanden während des Aufenthaltes von H.G. am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim. Wir sind Herrn Prof. Dr. G. Wilke und Herrn Prof. Dr. C. Krüger vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim für die großzügige Förderung sehr dankbar.

Literatur

- 1 G. Stolze und J. Hähle, *J. Organomet. Chem.*, **7** (1967) 301.
- 2 (a) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1128; (b) H. Jahn, *Diplomarbeit*, Universität Jena, 1977.
- 3 B. Machelett, *Z. Chem.*, **16** (1976) 116.
- 4 K. H. Theopold, J. Silvestre, E. K. Byrne und D. S. Richeson, *Organometallics*, **8** (1989) 2001.
- 5 W. Seidel und I. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **473** (1981) 166.
- 6 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1156.
- 7 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1087.
- 8 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1304.
- 9 J. J. H. Edema, S. Gambarotta, F. v. Bulhuis, W. J. J. Smeets, A. L. Spek und M. Y. Chiang, *J. Organomet. Chem.*, **389** (1990) 47.
- 10 P. Leoni, M. Pasquali und C. A. Ghilardi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 240.
- 11 R. S. Hay-Motherwell, S. V. Koschmieder, G. Wilkinson, B. Hus-sain-Bates und M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 2821.
- 12 T. A. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. E. Shilov, A. K. Shilova, M. Gruselle, G. Leny und B. Tchoubar, *J. Organomet. Chem.*, **244** (1983) 265.
- 13 T. A. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. K. Shilova, M. Gruselle, G. Leny und E. Deschamps, *J. Organomet. Chem.*, **244** (1983) 375.
- 14 W. Seidel und K.-J. Lattermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **488** (1982) 69.
- 15 K.-J. Lattermann und W. Seidel, *Z. Chem.*, **23** (1983) 31.
- 16 M. M. Olmstead, P. P. Power und S. C. Shoner, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 2547.
- 17 G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Göttingen, 1980.
- 18 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976.
- 19 K.-H. Lattermann, W. Seidel und W. Schade, *Z. Chem.*, **24** (1984) 262.