

CARBONYL-EISEN-KOMPLEXE VON PENTAFULVENEN

ULRICH BEHRENS und ERWIN WEISS*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6,
 D2 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. April 1975)

Summary

The structures and spectroscopic properties (IR, NMR) of coordination compounds formed by the reaction of diphenylfulvene, dimethylfulvene and diethylfulvene with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, are reported. Single-crystal X-ray diffraction studies of bis(dimethylfulvene)pentacarbonyldiiron and diphenylfulvenepentacarbonyldiiron have been made. The covalent single-bond radius of iron in the η -cyclopentadienyldicarbonyliron and η -allyltricarbonyliron group has been found to be 1.38 Å. Chemical bonding in diphenylfulvenepentacarbonyldiiron and 6-dimethylaminofulvenylfulvenepentacarbonyldiiron has been studied using the simple HMO-model.

Zusammenfassung

Es wird über die Strukturen und spektroskopischen Eigenschaften (IR, NMR) von Koordinationsverbindungen berichtet, die bei der Umsetzung von Diphenylfulven, Dimethylfulven und Diäthylfulven mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entstehen. Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen wurden am Bis(dimethylfulven)pentacarbonyl-eisen und am Diphenylfulven-pentacarbonyl-eisen durchgeführt. Der kovalente Einfachbindungsradius des Eisenatoms in einer η -Cyclopentadienyl- $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe und η -Allyl- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe wurde zu 1.38 Å ermittelt. Die Bindungsverhältnisse in den Komplexen Diphenylfulven-pentacarbonyl-eisen und 6-Dimethylaminofulvenylfulven-pentacarbonyl-eisen könnten durch Anwendung des einfachen HMO-Modells gedeutet werden.

Einleitung

Zur Deutung der Produkte bei der Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) mit Fulvenen nehmen Kerber und Ehntholt [1] das in Fig. 1

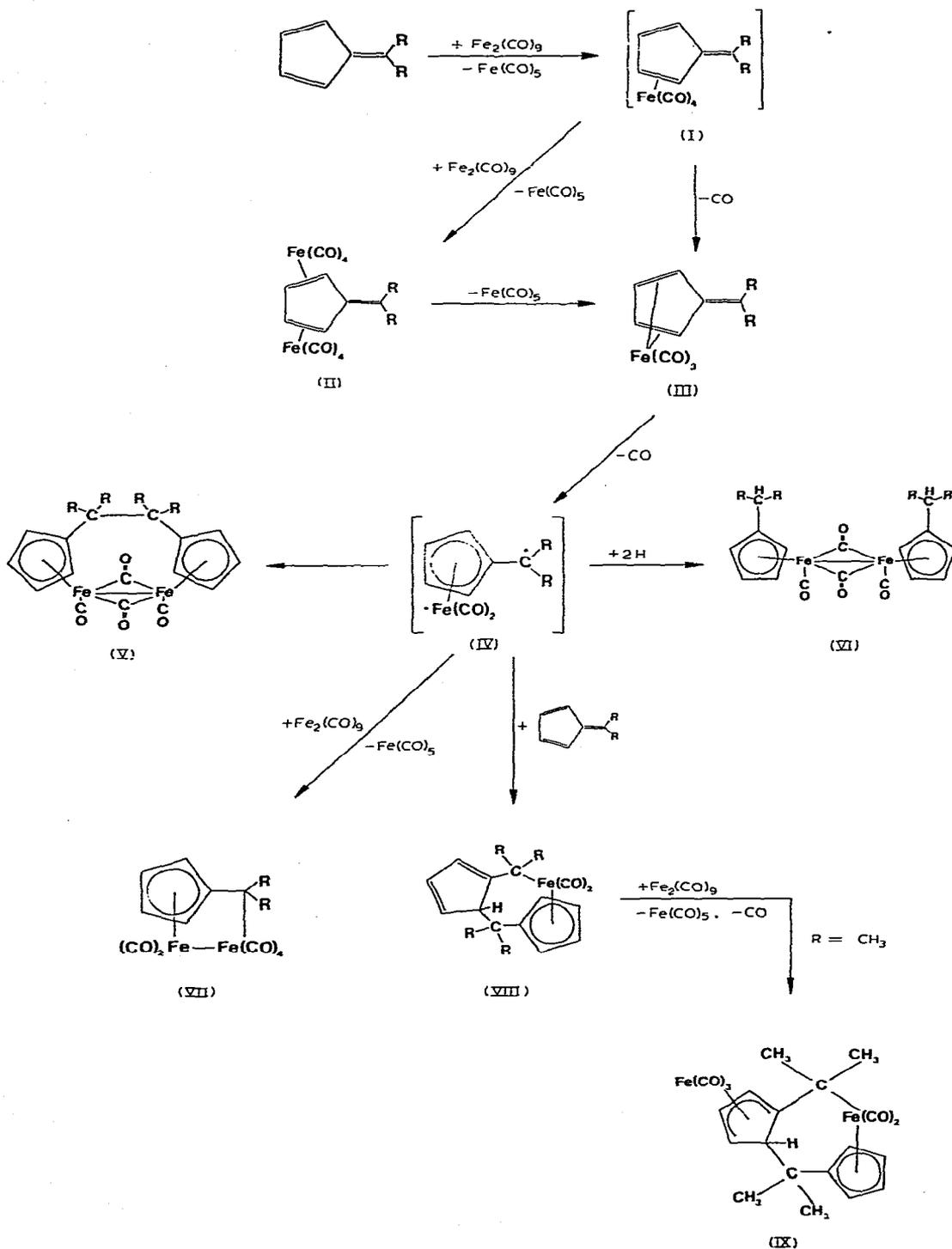


Fig. 1. Reaktion von Fulvenen mit Eisencarbonylen nach Kerber und Ehntholt [1].

abgebildete Reaktionsschema an. Hiernach entsteht aus dem Fulven und dem Eisencarbonyl zunächst der hypothetische Komplex (Fulven)Fe(CO)₄ (I), der mit weiterem Eisencarbonyl (Fulven)[Fe(CO)₄]₂ (II) liefert. Diese Verbindung ist im Falle des Diphenylfulvens und des Bis(*p*-chlorphenyl)fulvens [2] isolierbar.

Die Verbindung I (bzw. II) kann dann durch Verlust von Kohlenmonoxid bzw. Pentacarbonyl-eisen in (Fulven)Fe(CO)₃ (III) übergehen, dessen Struktur im Falle von Diphenylfulven-tricarbonyl-eisen NMR-spektroskopisch bewiesen wurde. Im Falle der Dialkylfulvene verliert III nach Kerber und Ehntholt Kohlenmonoxid unter Ausbildung des Diradikals IV, das bei kleinen Resten R zu V dimerisieren kann. Grössere Reste R führen unter Wasserstoffaufnahme zu VI [2]. Wird jedoch das unsubstituierte Fulven mit Fe₂(CO)₉ umgesetzt, so erhält man, wie eigene Untersuchungen zeigten, das bekannte Bis(methylcyclopentadienyl)tetracarbonyl-dieisen, das durch Wasserstoffanlagerung an das entsprechende Diradikal IV entsteht.

Die Struktur von V ist im Falle von R¹ = N(CH₃)₂, R² = H durch eine detaillierte NMR- und IR-Analyse gesichert [3]. Eine Verbindung vom Typ VII ist durch Röntgenstrukturanalyse (R = H) gesichert [4]. Die Substanz kann allerdings nur aus Acetylen und Fe₃(CO)₁₂ erhalten werden [5].

Schliesslich kann sich das Diradikal IV im Falle R = CH₃ durch Aufnahme von weiterem Dimethylfulven zu VIII stabilisieren und durch Aufnahme einer Fe(CO)₃-Gruppe in IX übergehen. Eigene präparative, spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen bestätigen und vervollständigen dieses Reaktionsschema. So waren z.B. NMR-spektroskopische Untersuchungen am Bis(dimethylfulven)Fe₂(CO)₅ mit der Formulierung IX zu vereinbaren. Die von uns durchgeführte Röntgenstrukturanalyse sicherte schliesslich diesen Vorschlag [6].

Eine weitere Röntgenstrukturbestimmung wurde am Diphenylfulven-pentacarbonyl-dieisen durchgeführt und die aus Fig. 2 ersichtliche Struktur ermittelt [6].

Das Diphenylfulven-pentacarbonyl-dieisen lässt sich leicht als Produkt XI dem Schema von Kerber und Ehntholt hinzufügen (Fig. 4). Es wurde weiterhin durch das Dimethylaminofulvenylfulven-pentacarbonyl-dieisen ergänzt, dessen Synthese und Molekülstruktur vor einiger Zeit von uns veröffentlicht worden ist [7].

Schliesslich muss das Reaktionsschema noch um einen zusätzlichen Typ XII erweitert werden. Die von uns durchgeführte Umsetzung des Diäthylfulvens

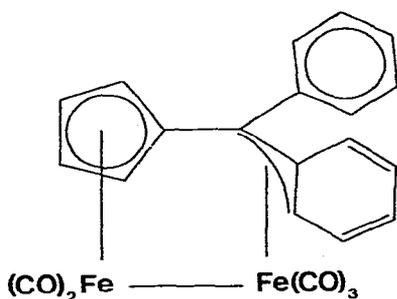


Fig. 2. (DPPF)Fe₂(CO)₅.

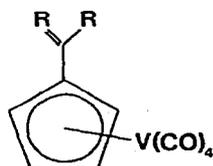


Fig. 3.

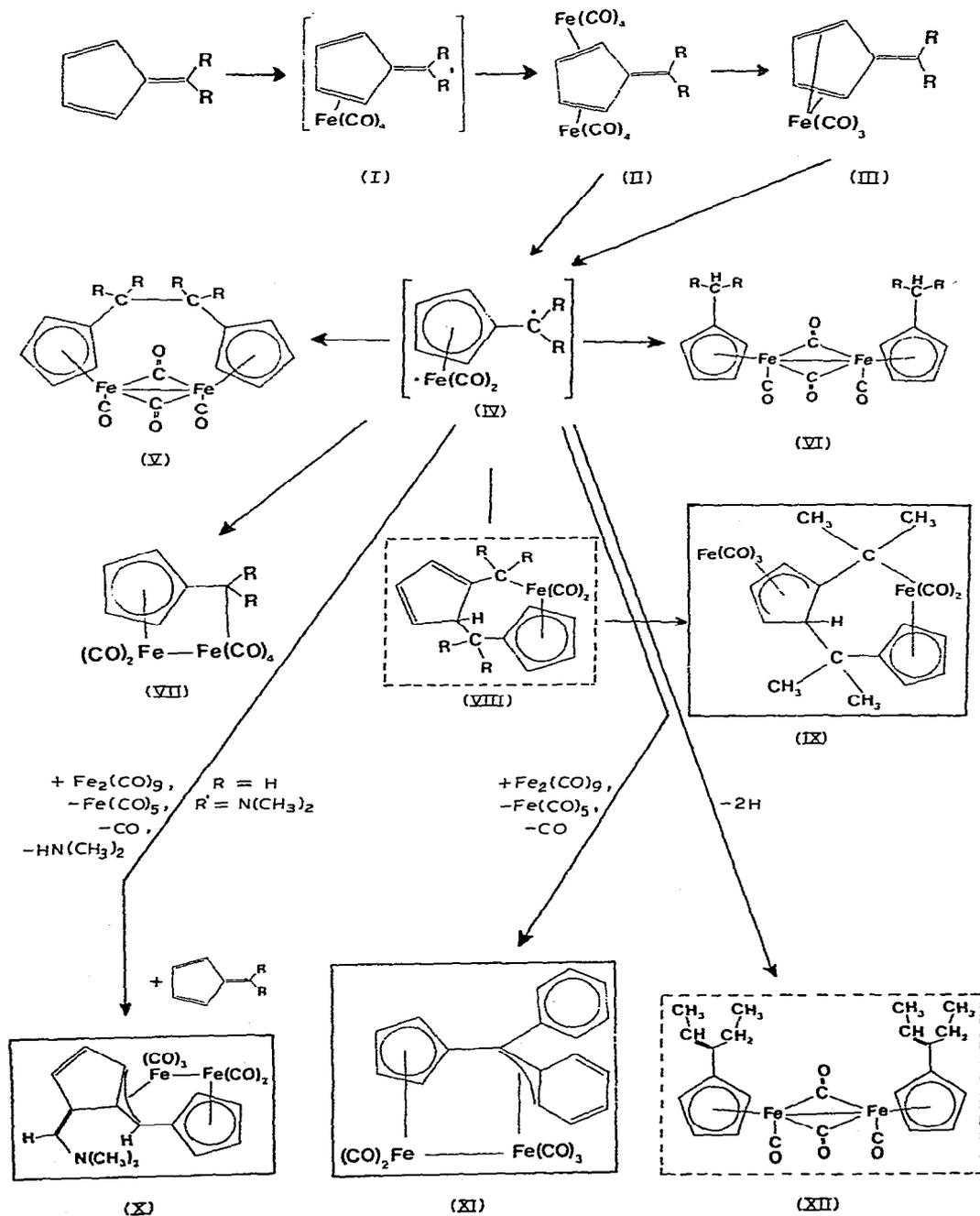


Fig. 4. Vervollständigtes Schema der Reaktion von Fulvenen mit Eisencarbonylen.

mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, ergab nämlich die Verbindungen $(\text{Diäthylfulven})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ (Typ VIII) und $(2\text{-Penten-3-yl-cyclopentadienyl})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ (Type XII). Bei der zweiten Verbindung liegt eine Dimerisierung des Diradikals IV unter Wasserstoffabspaltung vor. Eine solche Wasserstoffabspaltung wird auch stets bei der Umsetzung von 6-Alkylfulven mit $\text{V}(\text{CO})_6$ beobachtet [8] (Fig. 3).

Im ergänzten Schema (Fig. 4) sind Verbindungstypen, deren Strukturen röntgenographisch bestimmt wurden, durchgezogen umrandet. Strukturen, die sich auf NMR-spektroskopische Untersuchungen stützen, sind gestrichelt umrandet.

Röntgenographische Untersuchungen*

(a) Bis(dimethylfulven)pentacarbonyl-dieisen, $(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$

Experimentelles

Der Komplex kristallisiert aus einer kaltgesättigten Benzol/Hexan-Lösung beim Abkühlen in Form von kleinen Säulen. Zur Vermessung kam ein Kristall mit den Abmessungen $0.2 \times 0.3 \times 0.4$ mm. Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben vorläufige Zellparameter. Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurden 22 Reflexe auf einem automatischen Vierkreis-Einkristall-diffraktometer unter Verwendung von monochromatisierter (Graphit-Monochromator) Mo-Strahlung genau vermessen und als Basis für eine Verfeinerung der Zellkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zur Sammlung der Intensitätsdaten wurde der Kristall bis zu einem Beugungswinkel von $\theta = 22^\circ$ nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik vermessen. Insgesamt wurden 2379 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten (gemessen wurden je zwei der vier symmetrieverwandten Reflexe und danach gemittelt). 1773 Reflexe hatten $|F| > 3\sigma(|F|)$.

Die Umwandlung der Intensitäten in Strukturfaktoren und deren Sortierung geschah mit den Programmen DATRED und SORDAT**. Dabei wurden

TABELLE 1

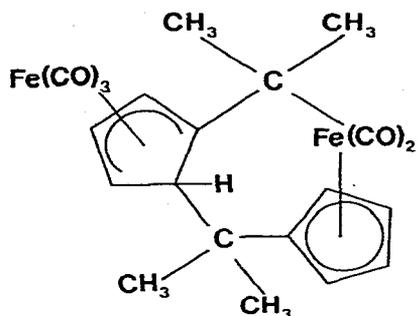
KRISTALLDATEN FÜR $(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_5$
Molgewicht	464.09 g/Mol
Raumgruppe	$P2_1/c$
Moleküle/Zelle	4
Berechnete Dichte	1.60 g/cm ³
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	15.4 cm ⁻¹
Zellkonstanten ^a : a	16.039(3) Å, b 7.935(3) Å, c 16.057(6) Å
	β 109.82(2)°
Zellvolumen	1922.5(8) Å ³

^a Messtemperatur 18°C. Mo-K α , $\lambda = 0.70926$ Å.

* Liste der gemessenen und berechneten Strukturfaktoren: U. Behrens, Dissertation, Universität Hamburg, 1974.

** Wir danken den Herren Ka. Hoffmann, Dr. Kl. Hoffmann und Dr. J. Kopf für das Überlassen von Rechenprogrammen.

Fig. 5. $(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$.

die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines idealen Graphitmonochromators durchgeführt. Es war keine Absorptionskorrektur nötig, denn bei $\mu = 15.4 \text{ cm}^{-1}$ und einem grössten Kristalldurchmesser von 0.04 cm beträgt μR nur 0.3 .

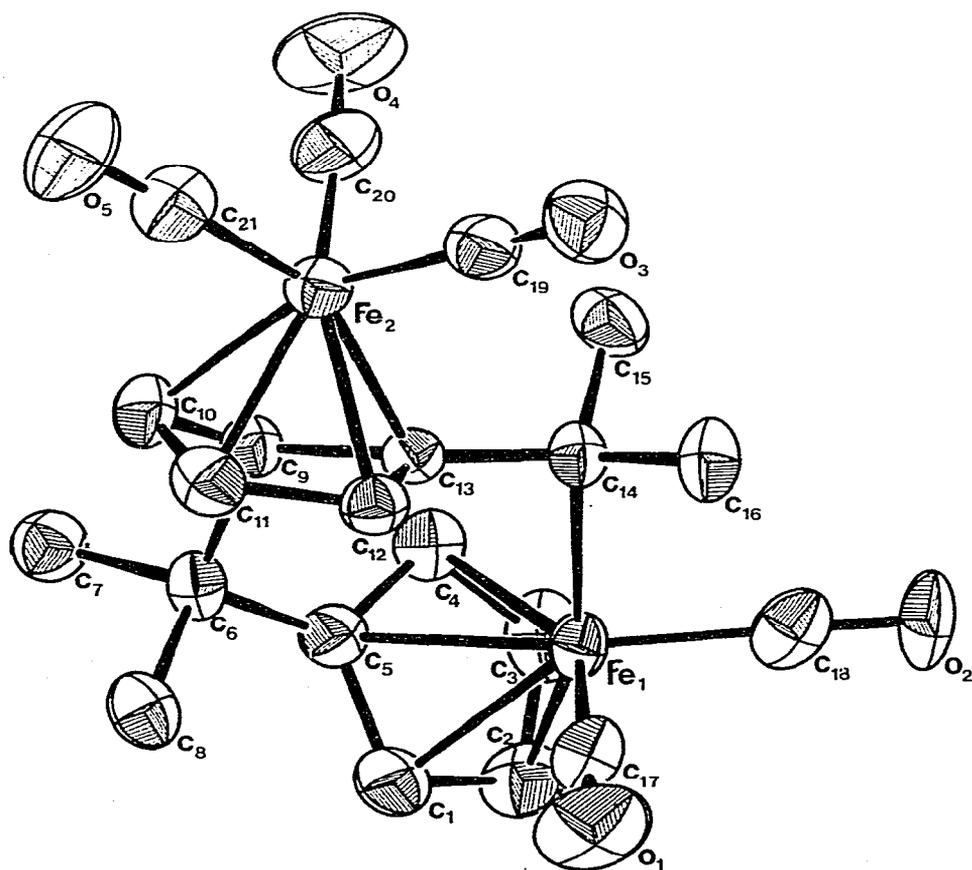


Fig. 6. Molekülstruktur vom $(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Atomlagen wurden über dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthesen (Programm FOUR) ermittelt. Verfeinerungsrechnungen der Koordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren (Programm OR FLS) senkten den *R*-Wert auf 6.2%. Eine Differenz-Fouriersynthese zeigte nun auch die Lagen aller

TABELLE 2

ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN VOM (DMF)₂Fe₂(CO)₅

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.38113(4)	0.42681(8)	0.85689(4)
Fe(2)	0.14131(4)	0.70826(9)	0.59631(4)
C(1)	0.3287(3)	0.1976(6)	0.7908(3)
C(2)	0.4102(3)	0.1663(6)	0.8590(4)
C(3)	0.4031(3)	0.2127(7)	0.9414(4)
C(4)	0.3161(3)	0.2759(6)	0.9237(3)
C(5)	0.2691(3)	0.2697(6)	0.8303(3)
C(6)	0.1751(3)	0.3235(6)	0.7818(3)
C(7)	0.1390(3)	0.4184(7)	0.8450(4)
C(8)	0.1174(4)	0.1665(7)	0.7488(4)
C(9)	0.1727(3)	0.4300(6)	0.6990(3)
C(10)	0.0883(3)	0.5315(6)	0.6600(3)
C(11)	0.1012(3)	0.6920(6)	0.7018(3)
C(12)	0.1933(3)	0.7221(6)	0.7340(3)
C(13)	0.2373(3)	0.5790(6)	0.7156(3)
C(14)	0.3346(3)	0.5655(6)	0.7347(3)
C(15)	0.3578(4)	0.4702(8)	0.6625(4)
C(16)	0.3781(3)	0.7388(7)	0.7447(4)
C(17)	0.4902(3)	0.4900(6)	0.8670(3)
C(18)	0.3632(3)	0.6027(6)	0.9140(3)
C(19)	0.1964(3)	0.8968(7)	0.5819(3)
C(20)	0.1646(3)	0.5659(7)	0.5202(3)
C(21)	0.0364(3)	0.7784(7)	0.5261(3)
O(1)	0.5599(2)	0.5307(5)	0.8749(3)
O(2)	0.3517(3)	0.7164(5)	0.9528(3)
O(3)	0.2296(2)	1.0198(5)	0.5724(2)
O(4)	0.1742(3)	0.4775(6)	0.4686(3)
O(5)	0.9667(2)	0.8174(5)	0.4814(3)
H(1)	0.314(3)	0.181(5)	0.722(3)
H(2)	0.465(3)	0.115(7)	0.849(3)
H(3)	0.450(3)	0.210(6)	0.004(3)
H(4)	0.294(3)	0.317(6)	0.970(3)
H(9)	0.183(3)	0.345(5)	0.655(3)
H(10)	0.028(3)	0.472(5)	0.628(3)
H(11)	0.055(3)	0.769(5)	0.710(3)
H(12)	0.219(2)	0.817(5)	0.762(2)
H(7a)	0.137(3)	0.347(6)	0.892(3)
H(7b)	0.082(3)	0.455(6)	0.817(3)
H(7c)	0.171(3)	0.527(6)	0.872(3)
H(8a)	0.136(3)	0.112(6)	0.711(3)
H(8b)	0.120(3)	0.086(7)	0.806(3)
H(8c)	0.048(3)	0.205(6)	0.703(3)
H(15a)	0.322(3)	0.372(6)	0.638(3)
H(15b)	0.419(3)	0.431(6)	0.687(3)
H(15c)	0.649(3)	0.462(6)	0.385(3)
H(16a)	0.559(3)	0.231(6)	0.746(3)
H(16b)	0.628(2)	0.311(5)	0.710(3)
H(16c)	0.647(3)	0.300(6)	0.812(3)

20 Wasserstoffatome. Ihre Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren wurden zusätzlich verfeinert (abschliessender R -Wert 2.71% für 1773 signifikante Reflexe).

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Molekülstruktur ist in Fig. 5 und 6 dargestellt. Die Koordinaten der Atome, interatomare Abstände, Bindungswinkel und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 2-5 aufgeführt.

Ein Eisenatom Fe(1) ist symmetrisch an die 5 Kohlenstoffatome C(1),

TABELLE 3

TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VOM $(DMF)_2Fe_2(CO)_5$

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})] \times 10^{-4}$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe(1)	22(1)	99(1)	33(1)	3(1)	8(1)	-2(1)
Fe(2)	27(1)	99(1)	31(1)	6(1)	8(1)	4(1)
C(1)	34(2)	94(9)	42(3)	3(4)	13(2)	1(4)
C(2)	36(3)	105(10)	62(3)	12(4)	16(3)	6(5)
C(3)	39(3)	159(11)	44(3)	8(5)	7(2)	22(5)
C(4)	40(3)	113(9)	40(3)	0(4)	17(2)	14(4)
C(5)	32(2)	79(8)	33(2)	-4(4)	13(2)	-2(4)
C(6)	27(2)	97(9)	37(2)	-4(3)	13(2)	-5(4)
C(7)	31(2)	146(9)	45(3)	6(4)	20(2)	3(4)
C(8)	40(3)	128(10)	43(3)	14(4)	16(2)	-11(4)
C(9)	21(2)	107(8)	30(2)	4(4)	9(2)	3(4)
C(10)	22(2)	119(10)	42(3)	4(4)	8(2)	6(4)
C(11)	31(2)	121(10)	40(2)	18(4)	15(2)	8(4)
C(12)	29(2)	90(8)	33(2)	5(4)	11(2)	7(4)
C(13)	25(2)	97(8)	26(2)	-1(4)	10(2)	1(4)
C(14)	22(2)	113(8)	39(2)	-1(4)	10(2)	8(4)
C(15)	32(2)	186(11)	43(3)	12(4)	20(2)	15(4)
C(16)	29(2)	127(10)	63(3)	12(4)	12(2)	9(5)
C(17)	36(3)	102(9)	43(3)	4(4)	7(2)	16(4)
C(18)	34(2)	135(10)	42(3)	-2(4)	9(2)	-3(4)
C(19)	30(2)	171(10)	31(2)	16(4)	9(2)	11(4)
C(20)	43(3)	161(11)	40(3)	5(5)	7(2)	4(5)
C(21)	45(3)	121(9)	42(3)	-1(4)	9(2)	12(4)
O(1)	23(2)	231(9)	76(2)	-12(3)	14(2)	-18(4)
O(2)	74(2)	170(7)	65(2)	12(4)	24(2)	-41(4)
O(3)	50(2)	180(8)	53(2)	-16(3)	17(2)	31(3)
O(4)	86(3)	280(11)	56(2)	27(4)	22(2)	-59(4)
O(5)	43(2)	215(9)	68(2)	22(3)	-9(2)	13(4)

Die isotropen Temperaturfaktoren (H-Atome) haben die Form: $T = \exp[-B(\sin^2\theta)/\lambda^2]$

Atom	B	Atom	B	Atom	B
H(1)	0.8(0.9)	H(12)	-0.4(0.7)	H(15a)	2.0(1.0)
H(2)	2.9(1.2)	H(7a)	1.1(0.9)	H(15b)	1.0(0.9)
H(3)	0.6(0.8)	H(7b)	0.9(0.9)	H(15c)	2.0(1.0)
H(4)	1.5(1.0)	H(7c)	1.0(0.9)	H(16a)	2.7(1.1)
H(9)	0.3(0.8)	H(8a)	0.2(0.8)	H(16b)	-0.2(0.8)
H(10)	0.0(0.8)	H(8b)	2.3(1.1)	H(16c)	1.9(1.0)
H(11)	0.5(0.8)	H(8c)	2.0(1.0)		

TABELLE 4

BINDUNGSABSTÄNDE IM $(DMF)_2Fe_2(CO)_5$ (siehe auch Fig. 7)

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
<i>(a) Eisen—Ligand-Abstände</i>			
Fe(1)—C(1)	2.129(5)	Fe(2)—C(10)	2.079(4)
Fe(1)—C(2)	2.117(5)	Fe(2)—C(11)	2.010(4)
Fe(1)—C(3)	2.128(6)	Fe(2)—C(12)	2.086(5)
Fe(1)—C(4)	2.105(4)	Fe(2)—C(13)	2.257(4)
Fe(1)—C(5)	2.108(5)	Fe(1)—C(14)	2.150(5)
<i>(b) Kohlenstoff—Kohlenstoff-Abstände im Liganden</i>			
C(1)—C(2)	1.414(6)	C(9)—C(10)	1.516(6)
C(2)—C(3)	1.416(8)	C(9)—C(13)	1.534(6)
C(3)—C(4)	1.418(7)	C(10)—C(11)	1.422(7)
C(4)—C(5)	1.432(6)	C(11)—C(12)	1.411(6)
C(5)—C(1)	1.434(5)	C(12)—C(13)	1.420(6)
C(5)—C(6)	1.505(6)	C(13)—C(14)	1.489(6)
C(6)—C(7)	1.527(6)	C(14)—C(15)	1.532(7)
C(6)—C(8)	1.536(7)	C(14)—C(16)	1.525(7)
C(6)—C(9)	1.566(7)		
<i>(c) Das Eisen—Carbonylssystem</i>			
Fe(1)—C(17)	1.774(5)	C(17)—O(1)	1.128(6)
Fe(1)—C(18)	1.747(5)	C(18)—O(2)	1.146(6)
Fe(2)—C(19)	1.792(5)	C(19)—O(3)	1.147(6)
Fe(2)—C(20)	1.794(5)	C(20)—O(4)	1.135(7)
Fe(2)—C(21)	1.768(5)	C(21)—O(5)	1.147(6)
<i>(d) Kohlenstoff—Wasserstoff-Abstände</i>			
C(1)—H(1)	1.06(5)	C(7)—H(7c)	1.03(5)
C(2)—H(2)	1.03(5)	C(8)—H(8a)	0.88(4)
C(3)—H(3)	1.04(4)	C(8)—H(8b)	1.11(5)
C(4)—H(4)	0.99(4)	C(8)—H(8c)	1.14(5)
C(9)—H(9)	1.03(4)	C(15)—H(15a)	0.96(5)
C(10)—H(10)	1.03(4)	C(15)—H(15b)	0.99(4)
C(11)—H(11)	1.01(4)	C(15)—H(15c)	0.91(5)
C(12)—H(12)	0.91(4)	C(16)—H(16a)	0.96(6)
C(7)—H(7a)	0.95(5)	C(16)—H(16b)	0.96(4)
C(7)—H(7b)	0.91(4)	C(16)—H(16c)	1.00(5)

C(2), C(3), C(4), C(5) des η -Cyclopentadienylringes gebunden. Letztere liegen praktisch in einer Ebene (Abweichungen von der LSQ-Ebene kleiner als 0.01 Å, Tabelle 6); das Eisenatom Fe(1) befindet sich 1.737 Å darüber. Die an den η -Cyclopentadienylring gebundenen Atome C(6), H(1), H(2), H(3), H(4) zeigen keine signifikanten Abweichungen von dieser Ebene. Die Atome des Cyclopentadienylrings bilden jedoch kein exakt symmetrisches Fünfeck. Die Bindungen, die vom Kohlenstoffatom C(5) ausgehen, sind mit 1.433 Å etwas länger als die übrigen Bindungen des Ringes, Mittelwert: 1.416 Å. Die Abstände der vier an den Cyclopentadienylring gebundenen Wasserstoffatome variieren innerhalb der Fehlergrenzen zwischen 0.99 und 1.06 Å, Mittelwert: 1.03(2) Å.

Der η -Cyclopentadienylring ist über das Kohlenstoffatom C(5) mit dem Kohlenstoffatom C(6) verbunden, das seinerseits mit zwei Methylgruppen und

TABELLE 5

BINDUNGSWINKEL IM (DMF)₂Fe₂(CO)₅

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
<i>(a) η-Cyclopentadienylsystem</i>			
C(5)—C(1)—C(2)	108.0(5)	C(5)—C(1)—H(1)	124(3)
C(1)—C(2)—C(3)	109.4(5)	H(1)—C(1)—C(2)	127(3)
C(2)—C(3)—C(4)	106.9(5)	C(1)—C(2)—H(2)	125(3)
C(3)—C(4)—C(5)	109.3(5)	H(2)—C(2)—C(3)	126(3)
C(4)—C(5)—C(1)	106.5(4)	C(2)—C(3)—H(3)	130(3)
C(1)—Fe(1)—C(2)	38.9(2)	H(3)—C(3)—C(4)	123(3)
C(2)—Fe(1)—C(3)	39.0(2)	C(3)—C(4)—H(4)	123(3)
C(3)—Fe(1)—C(4)	39.1(2)	H(4)—C(4)—C(5)	128(3)
C(4)—Fe(1)—C(5)	39.7(2)	C(4)—C(5)—C(6)	127.7(4)
C(5)—Fe(1)—C(1)	39.6(2)	C(6)—C(5)—C(1)	124.9(3)
<i>(b) η-Butadiensystem</i>			
C(9)—C(10)—C(11)	108.3(4)	C(9)—C(10)—H(10)	121(3)
C(10)—C(11)—C(12)	106.9(5)	H(10)—C(10)—C(11)	127(3)
C(11)—C(12)—C(13)	108.7(4)	C(10)—C(11)—H(11)	128(3)
C(12)—C(13)—C(9)	107.4(4)	H(11)—C(11)—C(12)	125(3)
C(10)—Fe(2)—C(11)	40.6(2)	C(11)—C(12)—H(12)	125(3)
C(11)—Fe(2)—C(12)	40.2(2)	H(12)—C(12)—C(13)	127(3)
C(12)—Fe(2)—C(13)	37.9(2)	C(12)—C(13)—C(14)	125.1(4)
C(10)—Fe(2)—C(13)	63.3(2)	C(14)—C(13)—C(9)	125.4(4)
<i>(c) Restlicher Ligand</i>			
C(5)—C(6)—C(7)	109.6(4)	C(15)—C(14)—C(16)	107.8(5)
C(5)—C(6)—C(8)	109.2(4)	C(15)—C(14)—Fe(1)	109.8(4)
C(5)—C(6)—C(9)	108.9(4)	C(16)—C(14)—Fe(1)	111.2(4)
C(7)—C(6)—C(8)	108.0(4)	C(6)—C(9)—C(10)	113.5(4)
C(7)—C(6)—C(9)	113.2(4)	C(6)—C(9)—C(13)	116.6(4)
C(8)—C(6)—C(9)	107.8(4)	C(6)—C(9)—H(9)	106(3)
C(13)—C(14)—C(15)	112.7(4)	C(10)—C(9)—C(13)	96.8(4)
C(13)—C(14)—C(16)	111.5(5)	C(10)—C(9)—H(9)	114(3)
C(13)—C(14)—Fe(1)	103.9(3)	C(13)—C(9)—H(9)	111(3)
<i>(d) Methylgruppen</i>			
C(7)—C(7)—H(7a)	111(3)	C(14)—C(15)—H(15a)	117(3)
C(6)—C(7)—H(7b)	112(3)	C(14)—C(15)—H(15b)	108(3)
C(6)—C(7)—H(7c)	117(3)	C(14)—C(15)—H(15c)	110(4)
H(7a)—C(7)—H(7b)	107(4)	H(15a)—C(15)—H(15b)	107(4)
H(7a)—C(7)—H(7c)	107(4)	H(15a)—C(15)—H(15c)	104(5)
H(7b)—C(7)—H(7c)	102(4)	H(15b)—C(15)—H(15c)	110(5)
C(6)—C(8)—H(8a)	109(3)	C(14)—C(16)—H(16a)	112(4)
C(6)—C(8)—H(8b)	109(3)	C(14)—C(16)—H(16b)	117(3)
C(6)—C(8)—H(8c)	110(3)	C(14)—C(16)—H(16c)	109(3)
H(8a)—C(8)—H(8b)	112(4)	H(16a)—C(16)—H(16b)	108(4)
H(8a)—C(8)—H(8c)	101(4)	H(16a)—C(16)—H(16c)	104(5)
H(8b)—C(8)—H(8c)	116(4)	H(16b)—C(16)—H(16c)	107(4)
<i>(e) Carbonylgruppen</i>			
C(17)—Fe(1)—C(18)	93.4(3)	Fe(1)—C(17)—O(1)	178.9(5)
C(17)—Fe(1)—C(14)	88.0(2)	Fe(1)—C(18)—O(2)	178.8(5)
C(18)—Fe(1)—C(14)	90.1(2)	Fe(2)—C(19)—O(3)	178.1(5)
C(19)—Fe(2)—C(20)	102.2(3)	Fe(2)—C(20)—O(4)	175.8(5)
C(19)—Fe(2)—C(21)	93.4(3)	Fe(2)—C(21)—O(5)	177.0(5)
C(20)—Fe(2)—C(21)	97.9(3)		

TABELLE 6

GLEICHUNGEN DER LSQ-EBENEN VOM $(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, ABWEICHUNGEN ($\text{\AA} \times 10^{-3}$) DER ATOME VON DEN EBENEN UND WINKEL ZWISCHEN DEN EBENEN

Die Gleichungen beziehen sich auf ein orthogonales Koordinatensystem x' , y' , z' , wobei x' parallel zu a , y' in der ab -Ebene und z' parallel zu c^* liegen. Die die jeweilige LSQ-Ebene definierenden Atome sind mit * markiert

$$\begin{aligned} -0.3790x' - 0.9191y' + 0.1072z' + 0.2441 &= 0 & (1) \\ -0.2662x' - 0.4196y' + 0.8678z' - 0.3038 &= 0 & (2) \\ -0.2444x' - 0.4343y' + 0.8670z' - 0.2929 &= 0 & (3) \end{aligned}$$

1		2		3	
C(1)	9*	C(10)	-8*	C(10)	0*
C(2)	-7*	C(11)	12*	C(11)	0*
C(3)	2*	C(12)	-12*	C(12)	0*
C(4)	4*	C(13)	8*	C(13)	54
C(5)	-8*	C(9)	538	C(9)	581
C(6)	-8	H(10)	-17	H(10)	-19
H(1)	-37	H(11)	76	H(11)	38
H(2)	-7	H(12)	-23	H(12)	-17
H(3)	-35	C(14)	-84	C(14)	-5
H(4)	7	Fe(2)	-1750	Fe(2)	-1736
Fe(1)	-1737				

$\chi^2 = 8.7$, d.h.

$p = 0.02$ (Wahrscheinlich keine exakte Ebene.

Die Abweichungen sind jedoch sehr klein (weniger als 0.01 \AA .)

Winkel zwischen den Ebenen in Grad

1-2 54.6, 1-3 54.2

$\chi^2 = 16$, d.h.

$p < 0.01$
(Es liegt keine Ebene vor.)

Drei Atome bilden stets eine exakte Ebene.

einem weiteren Fünfring verbunden ist. Dieser Ring ist ein Cyclopentadienring, an dessen zwei konjugierten Doppelbindungen eine Eisentricarbonylgruppe koordiniert ist. Die drei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände der Butadiengruppierung sind etwa gleich lang (1.42 \AA), wie es stets bei $(\text{Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen beobachtet wird. Die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe ist nicht symmetrisch gebunden. Der Eisen-Kohlenstoffabstand $\text{Fe}(2)-\text{C}(13)$ ist mit $2.257(4) \text{ \AA}$ sehr viel grösser als die anderen Eisen-Kohlenstoffabstände ($2.079(4)$, $2.010(4)$, $2.086(5) \text{ \AA}$). Hierfür können nicht nur sterische Effekte verantwortlich gemacht werden, denn als nichtgebundenes Atom kommt nur das Kohlenstoffatom C(9) (Abstand zum Eisen $2.699(5) \text{ \AA}$) dem Eisenatom nahe. Deshalb ist dieses Kohlenstoffatom auch um 0.54 \AA aus der Ebene der Kohlenstoffatome des Butadiensystems herausgedrückt. Dieser sterische Effekt müsste jedoch den Abstand $\text{Fe}(2)-\text{C}(10)$ genauso wie den Abstand $\text{Fe}(2)-\text{C}(13)$ beeinflussen, was nicht der Fall ist. Eine Erklärung bietet die Tatsache, dass Kohlenstoffatom C(13) mit einem weiteren Kohlenstoffatom C(14) verbunden ist, das seinerseits eine reine σ -Bindung zum Eisenatom Fe(1) ausbildet. Kohlenstoffatom C(14) ist demnach negativiert, was sich auch auf C(13) auswirken kann, so dass C(13) weniger gut für die Rückbindung des Eisenatoms in Frage kommt als die anderen Kohlenstoffatome der

Butadiengruppierung, woraus eine schwächere und damit längere Bindung resultiert.

Die vier Kohlenstoffatome des Butadiensystems C(10), C(11), C(12), C(13) bilden keine exakte Ebene (Tabelle 6). Das Kohlenstoffatom C(13) liegt 0.05 Å ausserhalb der Ebene, die durch C(10), C(11) und C(12) gebildet wird. Die C—H-Abstände des Cyclopentadienrings variieren innerhalb der Fehlergrenzen zwischen 0.91 und 1.03 Å, Mittelwert: 1.00(3) Å.

Das Kohlenstoffatom C(14) ist mit dem Cyclopentadienring, zwei Methylgruppen und, wie schon erwähnt, einem Eisenatom verbunden. Da somit am Kohlenstoffatom C(14) sp^3 -Hybridisierung vorliegt, ist die Bindung C(14)—Fe(1) eine reine Einfachbindung. Es ergibt sich somit die Möglichkeit, den kovalenten Einfachbindungsradius des Eisenatoms einer π -Cyclopentadienyl-Fe(CO)₂-Gruppe zu berechnen, indem man vom Abstand Fe(1)—C(14) (2.150(5) Å) den kovalenten Radius eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms (0.77 Å) abzieht. Der resultierende Fe-Radius beträgt 1.38 Å. Einen ähnlichen Wert sollte man für das Eisenatom einer η -Allyl-Fe(CO)₃-Gruppierung erwarten, da η -Cyclopentadienyl- und η -Allyl-Gruppen ein ähnliches Hin- und Rückbindungsverhalten zeigen. Der Eisen—Eisenabstand zwischen zwei solchen Gruppierungen sollte demnach 2.76 Å betragen. Verbindungen dieser Art sind z.B. Diphenylfulven-pentacarbonyl-dieisen (Fe)Fe = 2.765(2) Å (siehe *b*), 6-Dimethylaminofulvenylfulven-pentacarbonyl-dieisen (Fe—Fe = 2.739(3) Å) [7] und Azulen-pentacarbonyl-dieisen (Fe—Fe = 2.782 Å) [9].

Die Kohlenstoffatome C(6) und C(14) sind mit je zwei Methylgruppen verbunden. Die mittlere Bindungslänge beträgt 1.530(4) Å. Die Wasserstoffatome sind im Mittel 0.98(3) Å von den Methylkohlenstoffatomen entfernt. Der Mittelwert der Bindungswinkel beträgt 109.5(1)°. Es ergibt sich also genau der Tetraederwinkel.

Da der Einfachbindungsradius des Eisenatoms 1.38 Å beträgt, lässt sich die Verkürzung der Metall—Carbonyl-Bindung, wie sie durch den Doppelbindungsanteil hervorgerufen wird, ermitteln. Der kovalente Einfachbindungsradius eines sp -hybridisierten C-Atoms beträgt 0.70 Å. Somit ergibt sich eine Einfachbindungslänge Fe—CO von 2.08 Å. Da Fe—CO-Längen von 1.76 Å gemessen wurden, beträgt die Bindungsverkürzung 0.32 Å. Es liegt folglich ein erheblicher Doppelbindungsanteil vor.

(b) Diphenylfulven-pentacarbonyl-dieisen, (DPF)Fe₂(CO)₅

Experimentelles, Lösung und Verfeinerung der Struktur

Der Komplex kristallisiert aus einer kalt-gesättigten Benzol/Hexan-Lösung beim Abkühlen in Form von kleinen Säulen. Zur Vermessung kam ein säulenförmiger Kristall mit den Abmessungen 1.8 × 0.2 × 0.3 mm. Er wurde, wie beim Bis(dimethylfulven)pentacarbonyl-dieisen beschrieben, auf dem Diffraktometer vermessen. Die Kristalldaten sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Insgesamt wurden 2687 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten, davon 2040 Reflexe mit $|F| > 3\sigma(|F|)$.

Die Umwandlung der Intensitäten in Strukturfaktoren erfolgte wie beim (DMF)₂Fe₂(CO)₅.

Die Lösung und Verfeinerung der Struktur geschah, wie bei der Substanz *(a)* beschrieben (abschliessender *R*-Wert 3.97% für die 2040 signifikanten Reflexe).

TABELLE 7

KRISTALLDATEN FÜR (DPF)Fe₂(CO)₅

Summenformel	C ₂₃ H ₁₄ Fe ₂ O ₅
Molgewicht	402,07 g/Mol
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Moleküle/Zelle	4
Berechnete Dichte	1,60 g/cm ³
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	15,2 cm ⁻¹
Zellkonstanten: a	7,473(2) Å, b 15,156(7) Å, c 17,710(13) Å
	β 94,30(7) ^o
Zellvolumen	2000,2 Å ³

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Molekülstruktur ist in Fig. 2 und 8 dargestellt. Das Molekül enthält eine Fe₂(CO)₅-Gruppierung, die über eine η -Cyclopentadienyl- und eine η -Allylgruppe an das Diphenylfulvenmolekül gebunden wird. Es liegen ähnliche Bindungsverhältnisse vor wie im 6-Dimethylaminofulvenylfulvenpentacarbonyldi-eisen [7] bzw. Acenophthylenpentacarbonyldi-eisen [10]. Eine analoge Rutheniumverbindung ist ebenfalls bekannt [11].

Die Koordinaten der Atome, interatomare Abstände, Bindungswinkel und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 8-11 aufgeführt.

Ein Eisenatom Fe(1) ist symmetrisch an die fünf Kohlenstoffatome C(1), C(2), C(3), C(4), C(5) des Cyclopentadienylrings gebunden. Letztere liegen in einer Ebene und bilden ein symmetrisches Fünfeck; das Eisenatom Fe(1) befindet sich 1,708 Å darüber (siehe Tabelle 12). Die vier Wasserstoffatome H(1), H(2), H(3), H(4) zeigen ebenfalls keine signifikanten Abweichungen von dieser Ebene, während das Kohlenstoffatom C(6), das mit C(5) verbunden ist, um 0,06 Å aus der Ebene in Richtung auf das Eisenatom Fe(1) herausgeklappt ist. Die Abstände der vier an den Cyclopentadienylring gebundenen Wasserstoffatome variieren innerhalb der Fehlergrenzen zwischen 0,92 und 1,07 Å; Mittelwert: 1,00(4) Å. Das Eisenatom Fe(1) ist mit zwei Carbonylgruppen verbunden.

Fe(2) trägt drei Carbonylliganden und ist ausserdem mit den Kohlenstoffatomen C(6), C(7) und C(8) verbunden. Die Abstände betragen: Fe(2)—C(6) 2,111(6), Fe(2)—C(7) 2,164(6), Fe(2)—C(8) 2,223(6) Å. Diese η -Allylgruppe ist also unsymmetrisch an das Eisenatom gebunden. Interessant ist, dass sich eine Doppelbindung des einen Phenylrings vom Diphenylfulven an der Bildung der η -Allylgruppe beteiligt. Dabei wird der aromatische Charakter des Phenylrings gestört; hierbei bildet sich aus den verbleibenden beiden Doppelbindungen ein konjugiertes Diensystem mit alternierenden Bindungslängen aus: C(9)—C(10) 1,340(10), C(10)—C(11) 2,399(9), C(11)—C(12) 1,357(9) Å (Vergleich Butadien: 1,36, 1,45, 1,36 Å). Ein analoges Verhalten ist z.B. beim η -Cyclopentadienyl-*p*-methylbenzyl-dicarbonyl-molybdän bekannt [12]. Bemerkenswert an der Allylgruppe ist die Lage des Wasserstoffatoms H(8), das eigentlich koplunar zu den Kohlenstoffatomen des Phenylrings sein sollte. Jedoch würde sich dann ein H(8)—Fe(2)-Abstand von nur 2,2 bis 2,3 Å ergeben, also wesentlich weniger als die Summe der Van der Waalsschen Radien. Das führt dazu, dass H(8) um 0,4 Å aus der Ebene des Phenylrings bis zu einem H(8)—Fe(2)-

TABELLE 8

ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN VOM (DPF)Fe₂(CO)₅

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.14742(11)	0.04714(6)	0.37007(5)
Fe(2)	0.21660(10)	0.14069(6)	0.24140(4)
C(1)	0.9921(8)	0.9578(4)	0.3041(4)
C(2)	0.0282(10)	0.9223(5)	0.3771(4)
C(3)	0.2159(10)	0.9144(5)	0.3930(4)
C(4)	0.2952(9)	0.9448(4)	0.3273(4)
C(5)	0.1583(7)	0.9719(4)	0.2715(3)
C(6)	0.1941(7)	0.0110(4)	0.1980(3)
C(7)	0.0655(7)	0.0641(4)	0.1553(3)
C(8)	0.9386(7)	0.1161(4)	0.1921(3)
C(9)	0.8353(8)	0.1785(5)	0.1487(4)
C(10)	0.8491(9)	0.1899(5)	0.0743(4)
C(11)	0.9653(9)	0.1358(5)	0.0367(4)
C(12)	0.0723(7)	0.0765(4)	0.0758(3)
C(13)	0.3373(7)	0.9640(4)	0.1577(3)
C(14)	0.3252(9)	0.8735(4)	0.1475(4)
C(15)	0.4413(9)	0.8276(4)	0.1053(4)
C(16)	0.5782(8)	0.8730(4)	0.0740(4)
C(17)	0.5969(9)	0.9613(5)	0.0846(4)
C(18)	0.4784(9)	0.0070(5)	0.1266(4)
C(19)	0.3075(9)	0.0928(5)	0.4347(4)
C(20)	0.9742(9)	0.1118(5)	0.4059(4)
C(21)	0.1414(7)	0.2244(4)	0.3015(4)
C(22)	0.2872(9)	0.2136(5)	0.1716(4)
C(23)	0.4392(8)	0.1262(4)	0.2810(3)
O(1)	0.4140(7)	0.1201(4)	0.4797(3)
O(2)	0.8690(7)	0.1514(4)	0.4329(3)
O(3)	0.0933(6)	0.2846(4)	0.3356(3)
O(4)	0.3391(8)	0.2641(4)	0.1293(3)
O(5)	0.5861(5)	0.1168(4)	0.3023(3)
H(1)	0.875(7)	0.971(4)	0.275(3)
H(2)	0.953(8)	0.905(4)	0.413(3)
H(3)	0.275(9)	0.892(5)	0.446(3)
H(4)	0.433(9)	0.945(4)	0.329(4)
H(8)	0.897(7)	0.092(4)	0.236(3)
H(9)	0.765(9)	0.211(5)	0.170(4)
H(10)	0.770(8)	0.226(4)	0.042(3)
H(11)	0.964(7)	0.137(3)	0.982(3)
H(12)	0.139(7)	0.043(4)	0.048(3)
H(14)	0.231(9)	0.848(4)	0.166(3)
H(15)	0.422(10)	0.762(5)	0.095(4)
H(16)	0.653(12)	0.845(6)	0.038(5)
H(17)	0.711(9)	0.995(5)	0.057(4)
H(18)	0.497(7)	0.064(4)	0.130(3)

Abstand von 2.49(5) Å herausgerückt wird. Der gleiche Effekt wird auch beim 6-Dimethylaminofulvenylfulven-pentacarbonyl-dieisen [7] und beim analogen Diphenylfulven-pentacarbonyl-diruthenium beobachtet [11].

Der Fe(1)—Fe(2)-Abstand von 2.765(2) Å entspricht einer Eisen—Eisen-Einfachbindung (der kovalente Radius für Eisenatome dieser Art beträgt, wie an früherer Stelle berechnet, 1.38 Å, woraus sich eine Bindungslänge von 2.76 Å ergeben sollte). Auf diese Weise erhält jedes Eisenatom Edelgaskonfiguration.

TABELLE 9

TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VOM (DPF)Fe₂(CO)₅

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})] \times 10^{-4}$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe(1)	129(2)	47(1)	24(1)	3(1)	12(1)	1(1)
Fe(2)	79(2)	35(1)	27(1)	-4(1)	9(1)	-2(1)
C(1)	116(12)	50(3)	33(2)	-13(5)	16(4)	1(2)
C(2)	261(19)	54(4)	35(3)	-17(7)	38(6)	10(3)
C(3)	240(18)	50(4)	34(3)	2(7)	13(5)	10(3)
C(4)	157(13)	41(3)	35(2)	9(5)	8(5)	4(2)
C(5)	78(10)	32(3)	36(3)	-1(4)	10(4)	-1(2)
C(6)	82(10)	37(3)	25(2)	-9(5)	10(4)	-2(2)
C(7)	65(10)	37(3)	27(2)	-15(4)	7(4)	-1(2)
C(8)	116(12)	36(3)	28(2)	-6(5)	11(4)	0(2)
C(9)	104(12)	44(4)	44(3)	0(5)	4(5)	-4(3)
C(10)	178(14)	49(4)	33(3)	6(6)	-11(4)	6(3)
C(11)	214(15)	52(4)	25(2)	-11(6)	0(5)	3(2)
C(12)	85(11)	48(3)	29(2)	-9(5)	7(4)	-5(2)
C(13)	97(11)	39(3)	26(2)	1(5)	7(4)	-1(2)
C(14)	137(13)	41(3)	40(3)	-2(5)	24(5)	-1(2)
C(15)	216(16)	40(4)	44(3)	17(6)	15(6)	-3(3)
C(16)	124(13)	61(4)	39(3)	28(6)	14(5)	-4(3)
C(17)	144(13)	60(4)	41(3)	1(6)	32(5)	-7(3)
C(18)	178(13)	40(4)	39(3)	-17(6)	35(5)	-7(3)
C(19)	171(14)	68(4)	28(2)	14(6)	0(5)	-4(3)
C(20)	193(15)	70(4)	28(2)	4(7)	7(5)	-5(3)
C(21)	78(11)	62(4)	40(3)	-9(5)	-2(4)	-10(3)
C(22)	174(14)	44(4)	40(3)	-1(6)	5(5)	2(3)
C(23)	151(13)	47(4)	29(2)	-8(5)	8(4)	-4(2)
O(1)	235(12)	106(4)	47(2)	-4(6)	-17(4)	-14(3)
O(2)	261(13)	111(4)	45(2)	64(6)	31(4)	-17(3)
O(3)	192(11)	68(3)	65(3)	17(5)	17(4)	-29(3)
O(4)	313(14)	74(4)	67(3)	-39(6)	26(5)	29(3)
O(5)	97(9)	83(4)	47(3)	8(6)	-1(5)	-5(3)

Die isotropen Temperaturfaktoren (H-Atome) haben die Form: $T = \exp[-B(\sin^2\theta)/\lambda^2]$

Atom	B	Atom	B	Atom	B
H(1)	1.8(1.1)	H(9)	4.1(1.5)	H(15)	5.3(1.5)
H(2)	2.9(1.3)	H(10)	3.2(1.4)	H(16)	5.1(1.7)
H(3)	4.3(1.6)	H(11)	1.6(1.0)	H(17)	5.1(1.7)
H(4)	4.1(1.5)	H(12)	1.6(1.1)	H(18)	1.7(1.1)
H(8)	1.3(1.0)	H(14)	3.6(1.4)		

Der zweite Phenylring des Diphenylfulvenliganden ist mit dem Kohlenstoffatom C(6) verbunden (Bindungslänge: 1.509(7) Å) und ist praktisch eben (siehe Tabelle 12). Der mittlere C—C-Abstand beträgt 1.379(5) Å* mit Valenzwinkeln zwischen 117.2 und 123.5°. Die Kohlenstoff—Wasserstoff-Abstände variieren innerhalb der Fehlergrenzen zwischen 0.88 und 1.13 Å; Mittelwert: 0.97(5) Å.

(Fortsetzung s. S. 416)

* Dieser Abstand erscheint, verglichen mit Benzol (Abstand 1.396 Å), etwas zu kurz. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Eingabe von Wasserstoffatomen in die Verfeinerung die C—C-Abstände um gut 0.01 Å verkürzt.

TABELLE 10

BINDUNGSÄBSTÄNDE IM (DPF)Fe₂(CO)₅

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
<i>(a) Eisen-Eisen-Bindung</i>			
Fe(1)—Fe(2)	2.765(2)		
<i>(b) Eisen-Ligand-Abstände</i>			
Fe(1)—C(1)	2.084(7)	Fe(1)—C(5)	2.091(6)
Fe(1)—C(2)	2.098(8)	Fe(2)—C(6)	2.111(6)
Fe(1)—C(3)	2.108(8)	Fe(2)—C(7)	2.164(6)
Fe(1)—C(4)	2.078(7)	Fe(2)—C(8)	2.233(6)
<i>(c) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände</i>			
C(1)—C(2)	1.408(10)	C(9)—C(10)	1.340(10)
C(2)—C(3)	1.415(11)	C(10)—C(11)	1.399(9)
C(3)—C(4)	1.422(9)	C(11)—C(12)	1.357(9)
C(4)—C(5)	1.428(8)	C(12)—C(7)	1.426(8)
C(5)—C(1)	1.423(8)	C(13)—C(14)	1.384(9)
C(5)—C(6)	1.474(8)	C(14)—C(15)	1.376(9)
C(6)—C(7)	1.426(8)	C(15)—C(16)	1.383(9)
C(6)—C(13)	1.509(7)	C(16)—C(17)	1.357(11)
C(7)—C(8)	1.428(8)	C(17)—C(18)	1.395(9)
C(8)—C(9)	1.411(9)	C(18)—C(13)	1.389(8)
<i>(d) Das Eisen-Carbonylsystem</i>			
Fe(1)—C(19)	1.738(7)	C(19)—O(1)	1.159(9)
Fe(1)—C(20)	1.779(7)	C(20)—O(2)	1.123(9)
Fe(2)—C(21)	1.766(7)	C(21)—O(3)	1.166(9)
Fe(2)—C(22)	1.768(7)	C(22)—O(4)	1.159(9)
Fe(2)—C(23)	1.771(6)	C(23)—O(5)	1.142(8)
<i>(e) Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstände</i>			
C(1)—H(1)	1.00(6)	C(11)—H(11)	0.95(5)
C(2)—H(2)	0.92(6)	C(12)—H(12)	0.88(5)
C(3)—H(3)	1.07(7)	C(14)—H(14)	0.88(6)
C(4)—H(4)	1.03(7)	C(15)—H(15)	1.01(8)
C(8)—H(8)	0.94(5)	C(16)—H(16)	0.97(8)
C(9)—H(9)	0.85(7)	C(17)—H(17)	1.13(7)
C(10)—H(10)	0.96(6)	C(18)—H(18)	0.88(6)

TABELLE 11

BINDUNGSWINKEL IM (DPF)Fe₂(CO)₅

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
<i>(a) η-Cyclopentadienylsystem</i>			
C(5)—C(1)—C(2)	108.4(6)	C(5)—C(1)—H(1)	121(3)
C(1)—C(2)—C(3)	109.5(7)	H(1)—C(1)—C(2)	130(3)
C(2)—C(3)—C(4)	106.1(7)	C(1)—C(2)—H(2)	132(4)
C(3)—C(4)—C(5)	109.8(6)	H(2)—C(2)—C(3)	119(4)
C(4)—C(5)—C(1)	106.2(6)	C(2)—C(3)—H(3)	123(4)
C(1)—Fe(1)—C(2)	39.4(3)	H(3)—C(3)—C(4)	131(4)
C(2)—Fe(1)—C(3)	39.3(3)	C(3)—C(4)—H(4)	117(4)
C(3)—Fe(1)—C(4)	39.7(3)	H(4)—C(4)—C(5)	133(4)
C(4)—Fe(1)—C(5)	40.1(3)	C(4)—C(5)—C(6)	124.0(6)
C(5)—Fe(1)—C(1)	39.9(3)	C(6)—C(5)—C(1)	129.8(6)

fortgesetzt

TABELLE 11 (Fortsetzung)

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
<i>(b) η-Allylsystem einschliesslich des restlichen Phenylringes</i>			
C(5)—C(6)—C(7)	122.4(5)	C(9)—C(10)—C(11)	119.3(7)
C(5)—C(6)—C(13)	114.2(5)	C(9)—C(10)—H(10)	124(4)
C(7)—C(6)—C(13)	119.3(5)	H(10)—C(10)—C(11)	116(4)
C(7)—C(8)—C(9)	120.9(5)	C(10)—C(11)—C(12)	120.6(7)
C(6)—C(7)—C(8)	121.6(6)	C(10)—C(11)—H(11)	120(3)
C(8)—C(7)—C(12)	116.7(6)	H(11)—C(11)—C(12)	119(3)
C(7)—C(8)—C(9)	118.5(6)	C(11)—C(12)—C(7)	121.9(6)
C(7)—C(8)—H(8)	116(4)	C(11)—C(12)—H(12)	116(4)
H(8)—C(8)—C(9)	121(4)	H(12)—C(12)—C(7)	122(4)
C(8)—C(9)—C(10)	122.8(7)	C(6)—Fe(2)—C(7)	38.9(3)
C(8)—C(9)—H(9)	119(5)	C(7)—Fe(2)—C(8)	38.0(2)
H(9)—C(9)—C(10)	118(5)	C(6)—Fe(2)—C(8)	69.8(3)
<i>(c) Zweiter Phenylring</i>			
C(18)—C(13)—C(14)	117.2(6)	H(14)—C(14)—C(15)	123(4)
C(13)—C(14)—C(15)	122.3(7)	C(14)—C(15)—H(15)	120(5)
C(14)—C(15)—C(16)	118.8(7)	H(15)—C(15)—C(16)	121(5)
C(15)—C(16)—C(17)	120.4(7)	C(15)—C(16)—H(16)	122(6)
C(16)—C(17)—C(18)	120.3(7)	H(16)—C(16)—C(17)	117(6)
C(17)—C(18)—C(13)	120.9(7)	C(16)—C(17)—H(17)	117(4)
C(6)—C(13)—C(14)	119.2(6)	H(17)—C(17)—C(18)	122(4)
C(6)—C(13)—C(18)	123.5(6)	C(17)—C(18)—H(18)	115(4)
C(13)—C(14)—H(14)	115(4)	H(18)—C(18)—C(13)	124(4)
<i>(d) Carbonylgruppen</i>			
Fe(2)—Fe(1)—C(19)	100.2(3)	C(21)—Fe(2)—C(23)	100.4(3)
Fe(2)—Fe(1)—C(20)	101.4(3)	C(22)—Fe(2)—C(23)	91.9(3)
C(19)—Fe(1)—C(20)	91.6(4)	Fe(1)—C(19)—O(1)	177.1(7)
Fe(1)—Fe(2)—C(21)	77.6(3)	Fe(1)—C(20)—O(2)	175.8(8)
Fe(1)—Fe(2)—C(22)	168.7(3)	Fe(2)—C(21)—O(3)	173.9(7)
Fe(1)—Fe(2)—C(23)	80.7(2)	Fe(2)—C(22)—O(4)	176.0(7)
C(21)—Fe(2)—C(22)	95.5(4)	Fe(2)—C(23)—O(5)	175.9(6)

TABELLE 12

GLEICHUNGEN DER LSQ-EBENEN VOM (DPF)Fe₂(CO)₅, ABWEICHUNGEN (Å × 10⁻³) DER ATOME VON DEN EBENEN UND WINKEL ZWISCHEN DEN EBENEN

Die Gleichungen beziehen sich auf ein orthogonales Koordinatensystem x', y', z', wobei x' parallel zu a, y' in der ab-Ebene und z' parallel zu c* liegen. Die die jeweilige LSQ-Ebene definierenden Atome sind mit * markiert.

$$\begin{aligned}
 -0.0097x' - 0.9260y' - 0.3774z' + 0.0742 &= 0 & (1) \\
 0.5328x' - 0.1599y' + 0.8310z' - 0.3544 &= 0 & (2) \\
 0.6992x' + 0.6918y' + 0.1803z' - 0.0764 &= 0 & (3) \\
 0.6397x' + 0.7669y' + 0.0513z' - 0.1005 &= 0 & (4)
 \end{aligned}$$

1		2		3		4	
C(1)	-4*	C(13)	-16*	C(7)	17*	C(6)	0*
C(2)	4*	C(14)	13*	C(8)	-18*	C(7)	0*
C(3)	-3*	C(15)	-3*	C(9)	-2*	C(8)	0*
C(4)	0*	C(16)	-6*	C(10)	22*	C(13)	135
C(5)	2*	C(17)	3*	C(11)	-23*	C(12)	172
C(6)	-61	C(18)	8*	C(12)	3*	H(8)	-472

fortgesetzt

TABELLE 12 (Fortsetzung)

1		2		3		4	
H(1)	3	C(6)	-137	C(6)	229	Fe(2)	1617
H(2)	3	H(14)	-40	H(8)	-383		
H(3)	-49	H(15)	-60	H(9)	31		
H(4)	-26	H(16)	-131	H(10)	-84		
Fe(1)	-1708	H(17)	0	H(11)	-129		
		H(18)	-2	H(12)	-60		
				Fe(2)	1803		
$\chi^2 = 1.0$, d.h. $p = 0.6$. Die Annahme der Planarität ist gerechtfertigt.		$\chi^2 = 11$, d.h. $p = 0.01$. (Wahr- scheinlich keine Ebene. Die Abweichun- gen sind jedoch klein (weniger als 0.02 Å).)		$\chi^2 = 33$, d.h. $p < 0.01$. Es liegt keine Ebene vor.		Drei Atome bilden stets eine exakte Ebene.	
Winkel zwischen den Ebenen in Grad							
1-2 80.2, 1-3 44.3, 2-3 65.7							

Abstände und Winkel im $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ -Teil des Komplexes sind in den Tabellen 8-11 angegeben.

Eine Diskussion der C—C-Bindungslängen im koordinierten Diphenylfulvenliganden findet sich im nächsten Kapitel.

HMO-Betrachtungen

Allgemeines

Die Bindungsverhältnisse in dem röntgenographisch untersuchten Komplex Diphenylfulven-pentacarbonyl-dieisen (Fig. 8 und 9) und in dem von uns vor einiger Zeit veröffentlichten Dimethylaminofulvenyl-fulven-pentacarbonyl-dieisen (DMAFF) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (Fig. 10 und 11) [7] wurden mit Hilfe des MO-Verfahrens von Hückel diskutiert.

Dazu wurde allen Coulomb-Integralen α_μ von Kohlenstoffatomen der gleiche Wert α_c erteilt. Das Coulomb-Integral für das Stickstoffatom bekam den Wert $\alpha_N = \alpha_c + 1.5 \beta$, das für die Eisenatome den Wert $\alpha_{\text{Fe}} = \alpha_c - 0.7 \beta$. Der Wert α_N ist der Literatur [13] entnommen. Der Wert α_{Fe} lässt sich aus den Orbitalenergien des Kohlenstoff- $2p_z$ - und des Eisen- $3d$ -Orbitals [14] abschätzen, wenn man bedenkt, dass β einer Energie von 22000 cm^{-1} entspricht [15] (Energie- $\text{C-}2p_z = 86000$, $\text{Fe-}3d = 70000 \text{ cm}^{-1}$).

Die Wechselwirkungsenergien $\beta_{\mu\nu}$ zwischen verbundenen Atomen haben alle den gleichen Wert β . Bei den im Folgenden beschriebenen Rechnungen zeigte sich, dass eine Variation der Coulomb- bzw. Resonanzintegrale des Eisens um $\pm 0.1 \beta$ die berechneten Grössen, wie Orbitalenergien und Bindungsordnungen, um weniger als 4% verändert. Eine Ungenauigkeit in diesen Integrale macht sich daher praktisch nicht bemerkbar. Ausserdem ist noch zu beachten, dass nicht alle Zentren in einer Ebene liegen. Die Wechselwirkung nimmt dann mit dem Kosinus des Verdrillungswinkels ab.

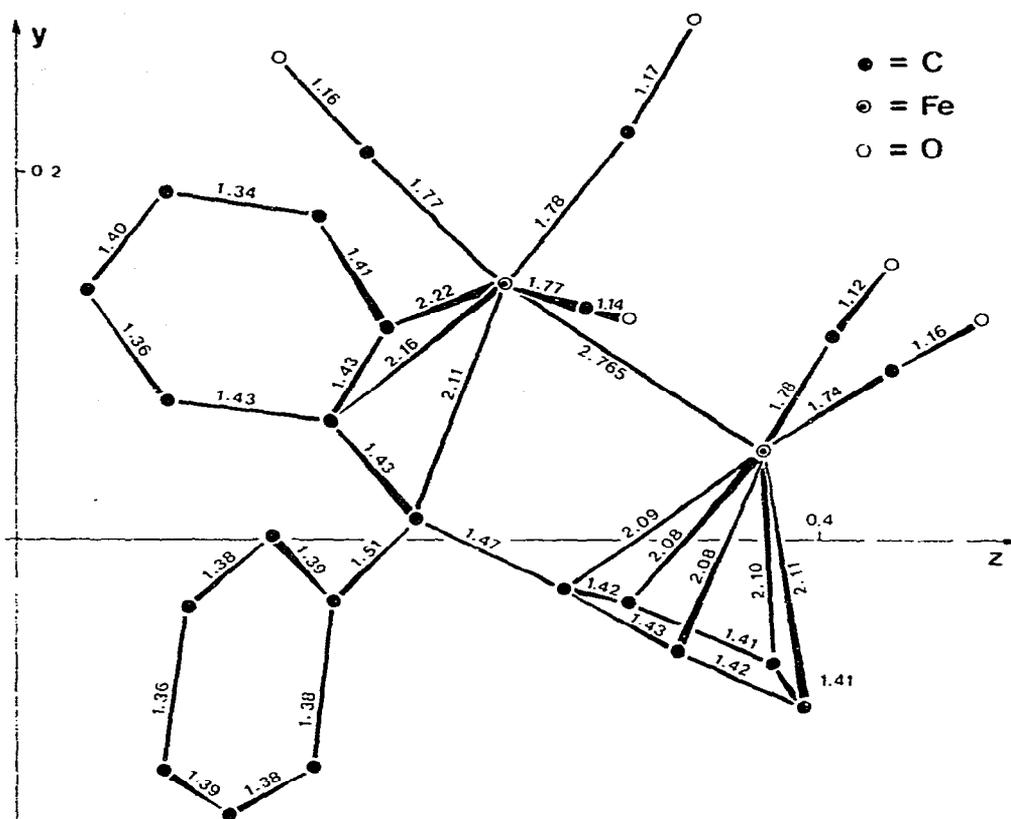


Fig. 9. Bindungsabstände in $(DPF)Fe_2(CO)_5$.

Besondere Beachtung verdient die Wechselwirkung der Metallatome mit den daran gebundenen Kohlenstoffatomen. In den hier behandelten Komplexen kommen η -Cyclopentadienyl und η -Allylsysteme vor. Im Falle des Cyclopentadienylrings liegt das Metallatom senkrecht über dem Mittelpunkt des Fünfecks (Fig. 13) und beim Allylsystem senkrecht über einem Punkt ausserhalb der Dreiecksfläche (Fig. 12). Diese Anordnung des Metallatoms kommt der tatsächlichen Geometrie recht nahe. Die Verbindungslinie vom Metallatom zum Mittelpunkt der Fläche, die die C-Atome bilden, sei als z -Achse bezeichnet. Es ist nun zu überlegen, welche Orbitale am Metallatom dann für die Wechselwirkung in Frage kommen und wie gross die Wechselwirkungen sind.

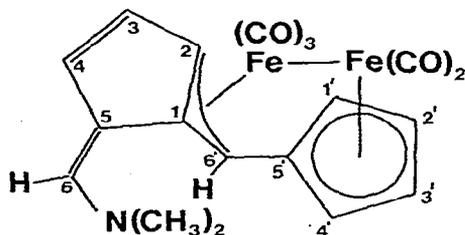


Fig. 10. $(DMAFF)Fe_2(CO)_5$.

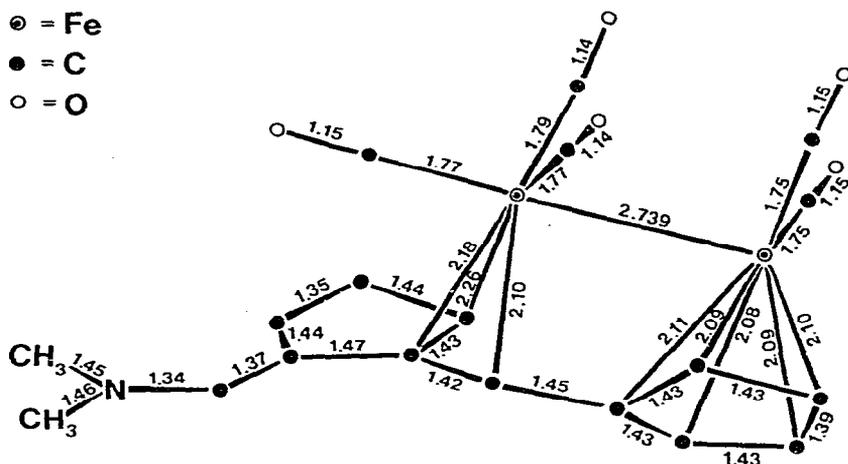


Fig. 11. Bindungsabstände (Å) vom (DMAFF)Fe₂(CO)₅.

Bei der η -Allyl-Fe(CO)₃-Einheit werde vom Allyl-Anion ausgegangen. Das Eisen(+1) besitzt dann 7 Elektronen und 9 Valenzorbitale. Drei leere Orbitale werden für die Bindung der CO-Gruppen benötigt, ein mit einem Elektron besetztes Orbital für die Metall–Metall-Bindung. Es bleiben also 5 Orbitale am Eisen übrig. Folglich stehen nur 2 leere Orbitale für Bindungen zum Allyl-Anion zur Verfügung. Eine Rückbindung mit vollen Metallorbitalen zum negativen Allyl-Anion wird nicht berücksichtigt. Als leere Orbitale werden die d -Orbitale mit einer z -Komponente genommen. Da nur 2 Orbitale zur Verfügung stehen, werden diejenigen gewählt, die die beste Wechselwirkung mit den Allylzentren zeigen. Es sind dies das d_{xz} -Orbital (Zentrum 1+3) und eine Linearkombination aus d_{z^2} - und d_{yz} -Orbital, die voll mit Zentrum 2 wechselwirken kann. Die Wechselwirkungsenergien in β -Einheiten sind: $d_{xz} = 1.00$ (Zentrum 1), 0 (Zentrum 2), -1.00 (Zentrum 3), bzw. $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{z^2} - d_{yz}) = 0.65, 1.31$ und 0.65 .

Bei der η -Cyclopentadienyl-Fe(CO)₂-Einheit werde ebenfalls vom Cyclopentadienyl-Anion ausgegangen. Das Eisen(+1) besitzt wieder 7 Elektronen und 9 Valenzorbitale, wovon 1 Elektron und 3 Orbitale für die Metall–Metall-Bindung und zwei CO-Gruppen benötigt werden. Folglich bleiben 6 Orbitale und 6 Elektronen am Eisen übrig, so dass drei leere Orbitale für die Bindung des Cyclopentadienylanions verbleiben (Rückbindungen bleiben unberücksichtigt).

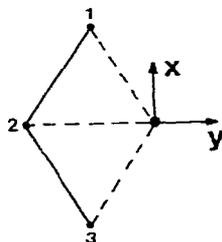


Fig. 12.

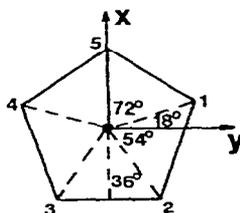


Fig. 13.

Als leere Metall-Orbitale werden wiederum die d -Orbitale mit einer z -Komponente gewählt. Die Wechselwirkungsenergien in β -Einheiten sind:

	1	2	3	4	5
d_{z^2}	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
d_{xz}	0.31	-0.81	-0.81	0.31	1.00
d_{yz}	0.95	0.59	-0.59	-0.95	0

Mit den so festgelegten Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungsenergien, zusammen mit den Wechselwirkungsenergien der C-C-Kontakte (stets gleich β , sofern keine Verdrillung zwischen den Zentren vorhanden ist), wurde die HMO-Rechnung mit Hilfe eines Programms [16] durchgeführt. Mit diesen Werten, der sog. Hückel-Matrix, werden das MO-Schema und die Bindungsordnungen berechnet. Nach der HMO-Theorie besteht in erster Näherung ein linearer Zusammenhang [17] zwischen der π -Bindungsordnung und dem C-C-Abstand, gemäss: $R = 1.51 - 0.18 \times p$ (R = Abstand in Å, p = π -Bindungsordnung). Hierbei ist 1.51 Å der Einfachbindungsabstand ($p = 0$) zwischen sp^2 -hybridisierten C-Atomen. Der Faktor -0.18 ergibt sich aus der Verkürzung des C-C-Abstandes im Äthylen ($p = 1$), der 1.33 Å beträgt [18].

Ergebnisse der HMO-Rechnungen

Diphenylfulven und (Diphenylfulven) $Fe_2(CO)_5$, (DPF) $Fe_2(CO)_5$

Die HMO-Rechnung des Diphenylfulvens wurde unter der Annahme durchgeführt, dass die gleiche Konfiguration vorliegt wie im Komplex. Die Fig. 14a und 14b zeigen die berechneten HMO-Schemata für den freien und koordinierten Fulven-Liganden; in Fig. 15a und 15b sind die entsprechenden π -Bindungsordnungen aufgeführt.

Während der freie Ligand am besten durch die mesomere Grenzform der Fig. 16a dargestellt wird, berechnen sich für den Liganden im Komplex π -Bindungsordnungen, die am besten mit der Formulierung gemäss Fig. 16b wiedergegeben werden. Es bildet sich also ein π -Cyclopentadienyl- und ein π -Allyl-Sys-

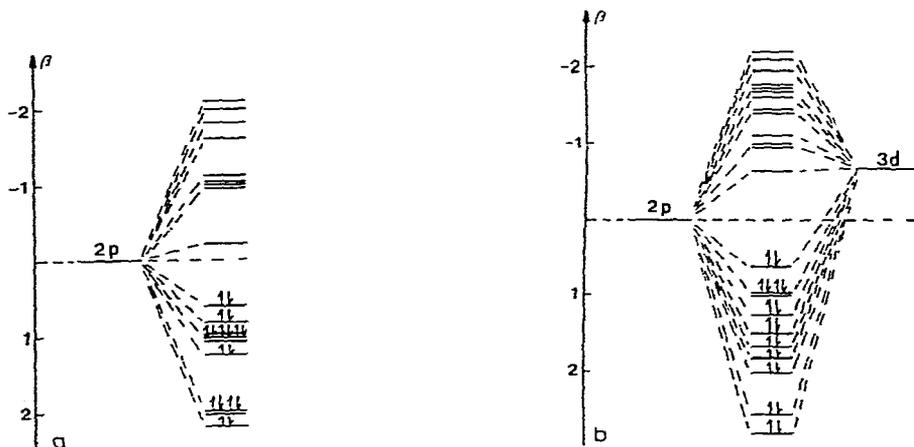


Fig. 14. (a) HMO-Schema (Diphenylfulven); (b) HMO-Schema (DPF) $Fe_2(CO)_5$.

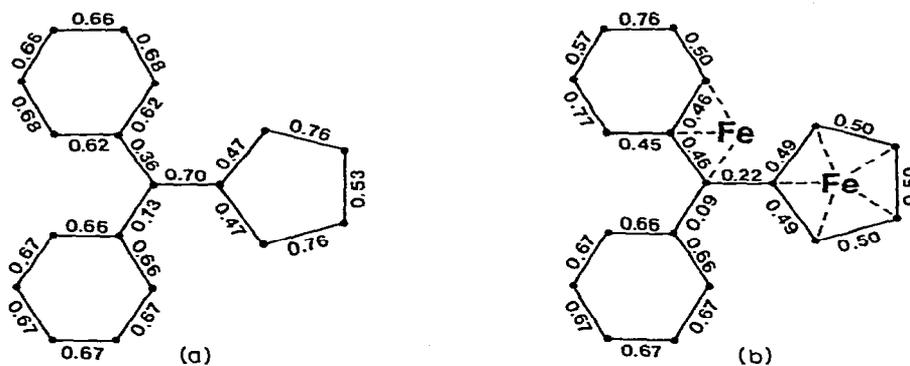


Fig. 15. (a) π -Bindungsordnungen (Diphenylfulven); (b) π -Bindungsordnungen $(DPF)Fe_2(CO)_5$.



Fig. 16. (a) Mesomere Grenzform des freien Ligandes; (b) π -Bindungsordnungen des Ligandes im Komplex.

TABELLE 13

$(DPF)Fe_2(CO)_5$: π -BINDUNGSORDNUNGEN, BERECHNETE UND GEMESSENE C—C-ABSTÄNDE

Atome	π -Bindungsordnungen	Berechnete Abstände (Å)	Gemessene Abstände (Å)
C(1)—C(2)	0.50	1.42	1.41
C(2)—C(3)	0.50	1.42	1.42
C(3)—C(4)	0.50	1.42	1.42
C(4)—C(5)	0.49	1.42	1.43
C(1)—C(5)	0.49	1.42	1.42
C(5)—C(6)	0.22	1.47	1.47
C(6)—C(7)	0.46	1.43	1.43
C(7)—C(8)	0.46	1.43	1.43
C(8)—C(9)	0.50	1.42	1.41
C(9)—C(10)	0.76	1.37	1.34
C(10)—C(11)	0.57	1.41	1.40
C(11)—C(12)	0.70	1.37	1.36
C(7)—C(12)	0.45	1.43	1.43
C(6)—C(13)	0.09	1.49	1.51
C(13)—C(14)	0.66	1.39	1.38
C(14)—C(15)	0.67	1.39	1.38
C(15)—C(16)	0.67	1.39	1.38
C(16)—C(17)	0.67	1.39	1.36
C(17)—C(18)	0.67	1.39	1.39
C(13)—C(18)	0.66	1.39	1.39

tem aus. Genau diese Tatsachen wurden bei der röntgenographischen Bestimmung der Struktur gefunden. Eine Gegenüberstellung der π -Bindungsordnungen, der daraus berechneten C—C-Abstände und der röntgenographisch bestimmten C—C-Bindungslängen ist in der Tabelle 13 aufgeführt.

Es zeigt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Bindungslängen. Selbst die gemessenen Eisen—Kohlenstoff-Abstände sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Bindungsordnungen. Sie betragen für den η -Cyclopentadienylring 1.07; gemessen wurden Abstände um 2.09 Å, was etwas weniger als die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien ist, die $1.38 + 0.75 = 2.13$ Å beträgt. Für die η -Allyl—Eisen-Bindungen berechnen sich Bindungsordnungen von 1.1 [C(6)—Fe(2)], 0.6 [C(7)—Fe(2)] und 0.9 [C(8)—Fe(2)]. Kohlenstoffatom C(6) wird also stärker gebunden als Kohlenstoffatom C(8), was tatsächlich beobachtet wird; gemessene Abstände C(6)—Fe(2) = 2.11 Å, C(8)—Fe(2) = 2.22 Å (Numerierung Fig. 8).

6-Dimethylamino-1-(fulvenyl-6')-fulven und Dimethylaminofulvenylfulven-pentacarbonyl-dieisen, (DMAFF)Fe₂(CO)₅

Die HMO-Rechnung des 6-Dimethylamino-1-(fulvenyl-6')-fulvens wurde wiederum unter der Annahme durchgeführt, dass die gleiche Konfiguration vorliegt wie im Komplex.

Die Fig. 17a und 17b zeigen die berechneten HMO-Schemata für den freien und koordinierten Fulvenylfulven-Liganden; in Fig. 18a und 18b sind die entsprechenden π -Bindungsordnungen aufgeführt.

Während der freie Ligand am besten durch die zwei mesomeren Grenzformeln (Fig. 19a und 19b) wiedergegeben wird, berechnen sich für den Komplex andere Bindungsordnungen, die gut gemäss Fig. 20 formuliert werden.

Es bildet sich wiederum ein η -Cyclopentadienyl- und η -Allylssystem aus, was durch die Röntgenstrukturanalyse voll bestätigt wird [7]. Eine Gegenüberstellung der π -Bindungsordnungen, berechneten und gemessenen C—C-Abstände findet sich in Tabelle 14.

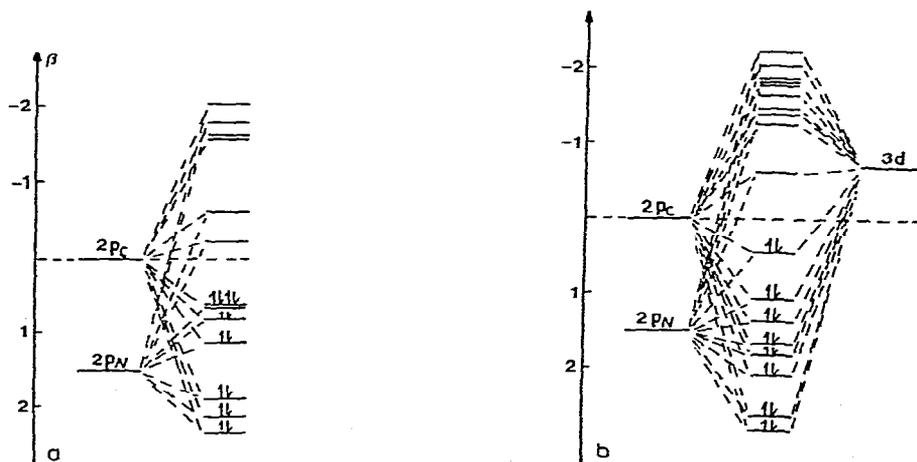


Fig. 17. (a) HMO-Schema (Ligand); (b) HMO-Schema (DMAFF)Fe₂(CO)₅.

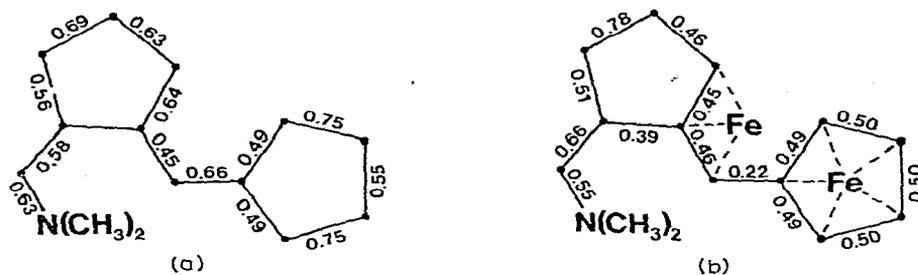


Fig. 18. (a) π -Bindungsordnungen (Dimethylaminofulvenyl-fulven); (b) π -Bindungsordnungen (DMAFF) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$.



Fig. 19. Mesomere Grenzformeln des freien Ligandes.

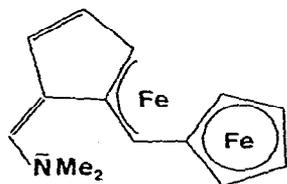


Fig. 20. Bindungsordnung des Ligandes im Komplex.

TABELLE 14

(DMAFF) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$: π -BINDUNGSORDNUNGEN, BERECHNETE UND GEMESSENE C—C-ABSTÄNDE

Atome	π -Bindungsordnungen	Berechnete Abstände (Å)	Gemessene Abstände (Å)
C(1)—C(2)	0.50	1.42	1.43
C(2)—C(3)	0.50	1.42	1.39
C(3)—C(4)	0.50	1.42	1.43
C(4)—C(5)	0.49	1.42	1.43
C(1)—C(5)	0.40	1.42	1.43
C(5)—C(6)	0.22	1.47	1.46
C(6)—C(7)	0.46	1.43	1.42
C(7)—C(8)	0.45	1.43	1.43
C(8)—C(9)	0.46	1.43	1.44
C(9)—C(10)	0.78	1.37	1.35
C(10)—C(11)	0.51	1.42	1.44
C(7)—C(11)	0.39	1.44	1.47
C(11)—C(12)	0.66	1.39	1.37
C(12)—N(1)	0.55	1.34 ^a	1.34

^a Berechnet unter Berücksichtigung des um 0,07 Å kleineren kovalenten Radius des Stickstoffatoms.

Die Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten ist wieder sehr gut. Auch die gemessenen Eisen-Kohlenstoff-Abstände sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Bindungsordnungen, die für den η -Cyclopentadienyling 1.07 betragen. Gemessen wurden Fe-C-Abstände um 2.09 Å, was etwas weniger als die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien (2.13 Å) ist. Für die η -Allyl-Eisen-Bindungen berechnen sich die Bindungsordnungen zu 1.1 [C(6)-Fe(2)], 0.6 [C(7)-Fe(2)] und 1.0 [C(8)-Fe(2)]. Kohlenstoffatom C(6) bildet also die stärkste Bindung aus, was auch röntgenographisch beobachtet wird (C(6)-Fe(2) = 2.10 Å, C(7)-Fe(2) = 2.18 Å, C(8)-Fe(2) = 2.26 Å).

Es konnte gezeigt werden, dass sich an konjugierten π -Elektronensystemen Veränderungen, die durch Komplexbildung von Metallcarbonylgruppen hervorgerufen werden, sehr genau mit Hilfe des einfachen HMO-Konzepts wiedergeben lassen. Als Prüfsteine dienten dabei die beiden Verbindungen (DPF)Fe₂(CO)₅ und (DMAFF)Fe₂(CO)₅, bei denen die berechneten Bindungslängen im Liganden keine signifikanten Abweichungen von den röntgenographisch gemessenen Abständen zeigen.

IR-Untersuchungen

Es sollen nur die CO-Valenzschwingungen näher betrachtet werden. Die Festkörper-IR-Spektren der Verbindungen Diphenylfulven-tricarbonyl-eisen [(DPF)Fe(CO)₃], Diphenylfulven-pentacarbonyl-dieisen [(DPF)Fe₂(CO)₅], Bis(dimethylfulven)pentacarbonyl-dieisen [(DMF)₂Fe₂(CO)₅] und Bis(dimethylfulven)dicarbonyl-eisen [(DMF)₂Fe(CO)₂] sind bereits früher [2] veröffentlicht worden. Die von uns aufgenommenen Lösungsspektren (Lösungsmittel CS₂) zeigen die nach dem "Verfahren der lokalen Symmetrie" zu erwartende Bandenzahl (Tabelle 15). Die Tabelle enthält auch die Werte der bisher unbe-

TABELLE 15
CO-SCHWINGUNGSFREQUENZEN

Substanz	Wellenzahl (CO) (cm ⁻¹)	(Lokal-)Symmetrie; Schwingungsrassen	Phase
(DPF)Fe ₂ (CO) ₈	2088 2072 1996 1956	C _{2v} ; 2A ₁ + B ₁ + B ₂	fest (KBr)
	2083 2070 2005 1977	C _{2v} ; 2A ₁ + B ₁ + B ₂	gelöst (CS ₂)
(DPF)Fe(CO) ₃	2062 2047 1990 1981 1971	—	fest (KBr)
	2048 1988 1973	C _s ; 2A' + A''	gelöst (CS ₂)
(DPF)Fe ₂ (CO) ₅	2028 1965 1943 1938 1929	—	fest (KBr)
	2035 1981 1963 1934	—	gelöst (CS ₂)
(PCp) ₂ Fe ₂ (CO) ₄	1955 1758	C _{2h} ; A _g + B _u (endst.-CO) A _g + A _u (Brücken-CO)	fest (KBr)
	1994 1950 1778	C _{2v} ; A ₁ + B ₁ (endst.-CO) A ₁ + B ₂ (Brücken-CO)	gelöst (CS ₂)
(DMF) ₂ Fe(CO) ₂	1984 1926	C _{2v} ; A ₁ + B ₁	fest (KBr)
	1993 1938	C _{2v} ; A ₁ + B ₁	gelöst (CS ₂)
(DÄF) ₂ Fe(CO) ₂	1984 1929	C _{2v} ; A ₁ + B ₁	fest (KBr)
	1993 1937	C _{2v} ; A ₁ + B ₁	gelöst (CS ₂)
(DMF) ₂ Fe ₂ (CO) ₅	2036 2024 1992 1981	—	fest (KBr)
	1970 1951 1932	—	fest (KBr)
	2028 1994 1957 1944	—	gelöst (CS ₂)
	Fe(CO) ₂ -Teil: 1994 1944	C _{2v} ; A ₁ + B ₁	
	Fe(CO) ₃ -Teil: 2028 1957	C _{3v} ; A ₁ + E	



Fig. 21. (a) *trans*- und *cis*-Isomere von $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$.

kannten Verbindungen Bis(2-penten-3-yl-cyclopentadienyl)tetracarbonyl-dieisen $[(\text{PCp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$ und Bis(diäthylfulven)dicarbonyl-eisen $[(\text{DÄF})_2\text{Fe}(\text{CO})_2]$.

Das Spektrum des $(\text{PCp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ zeigt im festen Zustand eine starke Absorption im Bereich endständiger CO-Gruppen bei 1955 cm^{-1} und eine starke Bande für Brücken-CO-Gruppen bei 1748 cm^{-1} . Ein solches Spektrum ist nur mit einem zentrosymmetrischen Molekülbau zu vereinbaren (siehe Fig. 21a) (Cyclopentadienylringe *trans*-ständig). Diese *trans*-Isomere hat C_{2h} -Symmetrie; die Streckschwingungen endständiger CO-Gruppen gehören zur Rasse A_g und B_u , die von Brücken-CO-Gruppen zu A_g und A_u . Die Schwingungen der Rasse A_g sind IR-inaktiv, woraus sich die beobachtete Bandenzahl ergibt*.

In Lösung liegen zwei Schwingungen endständiger ($1994, 1950\text{ cm}^{-1}$) und eine brückenständiger (1778 cm^{-1}) CO-Gruppen vor. Ein solches Spektrum ist mit der Formulierung als *cis*-Isomeres (C_{2v} -Symmetrie) (Fig. 21b) zu vereinbaren. Die Schwingungen endständiger CO-Gruppen gehören zur Rasse A_1 und B_1 , die brückenständiger CO-Gruppen zu A_1 und B_2 . Die Schwingung der Rasse A_1 wird für die Brücken-CO-Gruppen nicht beobachtet, da hier anscheinend die Lokalsymmetrie D_{2h} massgebend ist (Rassen $A_g + B_u$). Die Schwingung der Rasse A_g ist IR-inaktiv. Dieses Verhalten ist bereits beim Dicyclopentadienyltetracarbonyl-dieisen intensiv untersucht worden [19-23].

Eine nähere Betrachtung verdient der CO-Streckschwingungsbereich der Verbindungen Bis(dimethylfulven)dicarbonyl-eisen $[(\text{DMF})_2\text{Fe}(\text{CO})_2]$, Bis(diäthylfulven)dicarbonyl-eisen $[(\text{DÄF})_2\text{Fe}(\text{CO})_2]$ und Bis(dimethylfulven)pentacarbonyl-dieisen $[(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$. Bei den ersten beiden Verbindungen ist die Bande bei 1993 cm^{-1} der symmetrischen (Rasse A_1), die Bande bei 1937 cm^{-1} der asymmetrischen (Rasse B_1) Streckschwingung zuzuordnen [24]. Durch Vergleich des Spektrums des Bis(dimethylfulven)pentacarbonyl-dieisens mit den beiden anderen Spektren ist ersichtlich, dass die Banden bei 1994 cm^{-1} und 1944 cm^{-1} zu der symmetrischen (A_1) bzw. asymmetrischen Streckschwingung (B_1) des $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Teils gehören. Die beiden restlichen Banden im Spektrum des Bis(dimethylfulven)pentacarbonyl-dieisens sind der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit zuzuordnen (Lokalsymmetrie C_{3v} , zwei Banden der Rassen $A_1 + E$). Gewöhnlich ist allerdings in $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen die Schwingung der Rasse E aufgespalten (Erniedrigung der Lokalsymmetrie zu C_s). Bei starker Dehnung des Spektrums beobachtet man tatsächlich eine Aufspaltung von 5 cm^{-1} .

* Bei genauer Betrachtung sind die beiden Banden etwas aufgespalten. Wie bei vielen anderen Carbonylkomplexen, verursacht die Wechselwirkung von zwei Molekülen in der Elementarzelle in äquivalenter Lage, aber unterschiedlicher Orientierung, die Aufspaltung.

TABELLE 16

Verbindung	Lösungs- mittel	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})		I_{as}/I_s	Winkel (β) zwischen den CO-Gruppen ($^\circ$)	röntgenogr. bestimmter Winkel ($^\circ$)
		ν_1	ν_2			
$(\text{DMF})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$	CS_2	1938	1993	0.79	83	—
$(\text{DÄF})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$	CS_2	1937	1993	0.96	89	—
$(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$	CS_2	1944	1994	0.91	85	93
$(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$	CS_2	1957	2028	1.56	94	93; 98; 102
$(\text{DMF})_2\text{Ru}(\text{CO})_2$ [11]	CS_2	2004	1941	0.93	87	—

Aus dem Verhältnis der Intensitäten der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung (I_{as}/I_s) lässt sich der Winkel zwischen äquivalenten Metall—CO-Bindungen ermitteln [25]. Es gilt: $I_{as}/I_s = \tan^2\alpha$, wobei α der Winkel zwischen der n -zähligen Achse und einer CO-Gruppe ist und die relativen Intensitäten durch Bildung des Produktes aus Maximalextinktion und Halbwertsbreite ermittelt werden. Die erhaltene Werte sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Für die Metall-(CO)₂-Gruppen liegen alle Winkel etwas unterhalb 90°, während röntgenographisch der Winkel der Fe(CO)₂-Gruppe im (DMF)₂Fe₂(CO)₅ zu 93° bestimmt wurde. Es erscheint möglich, dass die Bindungswinkel im gelösten Molekül etwas von denen im Kristall abweichen. Für die Fe(CO)₃-Gruppe in (DMF)₂Fe₂(CO)₅ wurde ein Winkel von 94° erhalten; die röntgenographischen Werte betragen 93°, 98° und 102°.

Da die Winkel bei den Fe(CO)₂-Einheiten bei 90° liegen, kann angenommen werden, dass sich die Liganden oktaedrisch um das Eisenatom herum gruppieren, sofern man dem Cyclopentadienylliganden drei Koordinationsstellen zugesteht.

Für Metall-(CO)₂-Gruppen lassen sich nach der Cotton—Kraihanzel-(CK)-Methode [26-28] leicht Kraftkonstanten (k) und Wechselwirkungskonstanten (k_w) berechnen. Für eine M(CO)₂-Gruppe gilt: $\lambda_1 = \mu(k + k_w)$; $\lambda_2 = \mu(k - k_w)^*$. Dabei sind λ_1 und λ_2 der symmetrischen bzw. asymmetrischen Valenzschwingung so zuzuordnen, dass k_w positiv wird. Streckt sich nämlich eine CO-Gruppe, so wird ihre π -Bindung geschwächt und das antibindende π -Orbital sinkt ab, wodurch es sich der Energie der Metall- d_{π} -Orbitale nähert. Dadurch verstärkt sich die Metall—CO-Rückbindung und Metall-Elektronendichte verschiebt sich zu dieser CO-Gruppe. Somit wird die Fähigkeit des Metalls geschwächt, zu der anderen CO-Gruppe eine π -Bindung auszubilden. Dadurch verstärkt sich wiederum die π -CO-Bindung der anderen CO-Gruppe und erhöht ihren Widerstand gegenüber einer Streckung. Die Schwingung der Rasse A_1 liegt also höher als die der Rasse B_1 , was gleichbedeutend mit einer positiven Wechselwirkungskonstante k_w ist. k_w sollte umso grösser sein, je stärker die Metall—Carbonyl- π -Bindung ist. Ausserdem sollte die Kraftkonstante k umso kleiner sein, je stärker die π -Bindung ist.

* Kraftkonstanten in $\text{mdyn}/\text{Å}$; μ ist die reziproke reduzierte Masse der CO-Gruppe $(16.00 + 12.01)/16.00 \times 12.01$; λ steht in Beziehung zur Wellenzahl ν (cm^{-1}) gemäss: $\lambda = 0.58885 \left(\frac{\nu}{1000}\right)^2$.

TABELLE 17
KRAFTKONSTANTEN BERECHNET NACH DER COTTON—KRAIHANZEL-METHODE

Verbindung	$\nu(\text{CO}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		Kraftkonstante k (mdyn/Å)	Wechselwirkungs- konstante k_w (mdyn/Å)
	sym.	asym.		
$(\text{DMF})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$	1993	1938	15.60	0.44
$(\text{DAF})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$	1993	1937	15.60	0.44
$(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$	1994	1944	15.66	0.40
$(\text{DMF})_2\text{De}_2(\text{CO})_5$	[Fe(CO) ₂ -Teil]		15.85	0.38
	2028	1957 ^a		
	[Fe(CO) ₃ -Teil]			

$$^a \lambda(A_1) = \mu(k + 2k_w), \lambda(E) = \mu(k - k_w).$$

In der Tabelle 17 sind die nach der CK-Methode berechneten Kraftkonstanten aufgeführt.

Man sieht, dass der oben dargelegte reziproke Zusammenhang zwischen Kraftkonstante und Wechselwirkungskonstante erfüllt ist. Naturgemäss sind im $(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ die Metall-Carbonyl-Gruppen im $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Teil etwas schwächer gebunden als die im $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Teil, da im ersteren Fall drei CO-Gruppen um die für die π -Bindung geeigneten Metallorbitale konkurrieren.

NMR-Untersuchungen

(a) Diphenylfulven-tricarbonyl-eisen (DPF) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (Tabelle 18, Fig. 22)

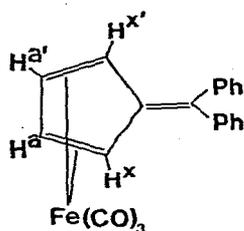
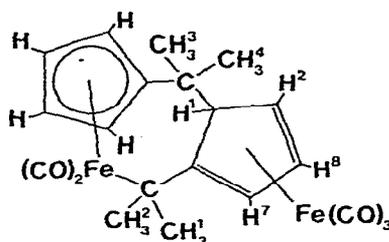
Im freien Liganden absorbieren die Protonen der Phenylringe bei $\delta = 6.79$ ppm. Die olefinischen Protonen zeigen ein $AA'BB'$ -Spektrum, dessen Schwerpunkt bei $\delta = 6.19$ ppm liegt. Die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den AA' - und BB' -Protonen beträgt 0.09 ppm. Das Spektrum ähnelt sehr dem des Thiophens [29].

Die Koordination einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe an das Butadiensystem sollte die Resonanzen der olefinischen Protonen um 2-3 ppm zu höherem Feld verschieben, wobei die Protonen in 1- und 4-Stellung des Butadiensystems eine grössere Verschiebung [30] erfahren sollten als die Protonen in 2- und 3-Stellung. Es müsste sich folglich ein $AA'XX'$ -Spektrum ausbilden. Dieser Spektrentyp wird tatsächlich beobachtet. Der AA' -Teil erscheint als scheinbares Triplett bei $\delta =$

TABELLE 18
CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON (DPF) $\text{Fe}(\text{CO})_3$

Protonen	Chemische Verschiebung ^a	Aufspaltung	Integral
Phenylprotonen	6.84	Multiplett	10
Olefinische Protonen A, A'	4.50	"Triplett"	2
Olefinische Protonen X, X'	3.66	"Triplett"	2

^a 60 MHz; Lösungsmittel C_6D_6 ; die chemische Verschiebungen sind gegenüber Hexamethyldisilan als externem Standard gemessen und in der δ -Skala angegeben.

Fig. 22. (DPF)Fe(CO)₃.Fig. 23. (DMF)₂Fe₂(CO)₅.

4.50 ppm (Protonen in 2,3-Stellung), der XX' -Teil als scheinbares Triplett bei $\delta = 3.66$ ppm. Die Differenz in der chemischen Verschiebung beträgt 0.84 ppm. Das Spektrum ähnelt sehr dem des Furans [29]. Die Resonanzen der Phenylprotonen ändern sich praktisch nicht. Sie erscheinen bei $\delta = 6.84$ ppm. Damit ist die zu erwartende Koordinierung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe an das Butadiensystem des Diphenylfulvens einwandfrei bewiesen.

(b) *Diphenylfulven-octacarbonyl-dieisen*, $(\text{DPF})\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, und *Diphenylfulven-pentacarbonyl-dieisen*, $(\text{DPF})\text{Fe}_2(\text{CO})_5$

Von diesen Substanzen konnten wohl wegen der Bildung von ferromagnetischen Verunreinigungen keine brauchbaren Spektren erhalten werden.

(c) *Bis(dimethylfulven)pentacarbonyl-dieisen*, $(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (Tabelle 19, Fig. 23)

Die Protonen der vier Methylgruppen absorbieren als Singulett bei 0.62, 0.89, 1.44 und 1.48 ppm. Die Singulett bei 0.62 und 0.89 ppm sind den Methylprotonen 1 und 2 zuzuordnen (Fig. 23), da diese nur über 3 σ -Bindungen vom nächsten Eisenatom getrennt sind (die Nähe eines Metallatoms bewirkt bekanntlich eine Verschiebung zu höherem Feld). Die Resonanzen der Protonen

TABELLE 19

NMR-SPEKTRUM DES $(\text{DMF})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$

Protonen	Aufspaltung	Chemische Verschiebung (δ) ^a	Integral
Methylgruppe 1	Singulett	0.62	3
Methylgruppe 2	Singulett	0.89	3
Methylgruppe 3	Singulett	1.44	3
Methylgruppe 4	Singulett	1.48	3
Proton 1	Multipllett 1	2.63	1
Proton 2	Multipllett 2	2.81	1
Proton 3	Multipllett 3	3.46	1
Proton 4	Multipllett 4	3.94	1
Proton 5	Multipllett 5	4.13	1
Proton 6	Multipllett 6	4.33	1
Proton 7	Multipllett 7	4.73	1
Proton 8	Multipllett 8	4.98	1

^a 100 MHz; Lösungsmittel C_6D_6 ; die chemischen Verschiebungen sind gegenüber Benzol ($\delta = 7.27$) als internem Standard gemessen und in der δ -Skala angegeben.

der Methylgruppen 3 und 4 liegen erwartungsgemäss bei δ -Werten um 1.5 ppm (1.44 bzw. 1.48 ppm).

Die restlichen acht, chemisch nicht äquivalenten Protonen erscheinen als getrennte Multipletts bei $\delta = 2.63$ (Multiplett 1), 2.81 (Multiplett 2), 3.46 (Multiplett 3), 3.94 (Multiplett 4), 4.13 (Multiplett 5), 4.33 (Multiplett 6), 4.73 (Multiplett 7) und 4.98 (Multiplett 8) ppm. Indor-Experimente zeigen, dass zwei Vier-spin-systeme vorliegen. Es koppeln die Protonen, deren Multipletts mit 1, 2, 7, 8 bezeichnet sind, und die Protonen, deren Multipletts mit 3, 4, 5, 6 bezeichnet sind, miteinander. Multiplett 1 ist auf Grund seiner Lage dem Proton H(1) zuzuordnen, Multiplett 2 dem Proton H(2), Multiplett 7 dem Proton H(7), Multiplett 8 dem Proton H(8). Diese Zuordnung geschieht durch Vergleich mit bekannten Substanzen. Die Methinprotonen im Bicyclo[2.2.1]hepten absorbieren z.B. bei $\delta = 2.78$ ppm. Das analoge Methinproton H(1) sollte wegen des noch etwas spürbaren Einflusses der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe bei etwas höherem Feld absorbieren, was bei der angegebenen Zuordnung auch der Fall ist ($\delta = 2.63$ ppm). Von den drei Protonen an der (Dien) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppierung sollte das Proton H(2) bei $\delta \approx 3.1$, die Protonen H(7), H(8) bei etwa 4.9 ppm absorbieren (Vergleich: (Bicyclo[4.2.0]oktadien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\delta = 3.08$ bzw. 4.94 ppm), was auch beobachtet wird. Proton H(7) muss dabei bei etwas höherem Feld liegen als H(8), da die Nachbaratome von H(7) ein C-Atom mehr tragen als die von H(8) (Literatur für solche Zuordnungen: [30-34]).

Die vier Multipletts (bei geringerer Auflösung Quartetts) 3 bis 6 sind den Protonen am Cyclopentadienylring zuzuordnen. Diese Aufspaltung in vier getrennte Absorptionen, wovon zwei übereinander fallen können, ist, wie wir fanden, typisch für einfach substituierte Cyclopentadienylringe, die starr in ein Molekül eingebaut sind. Sie wird z.B. auch im Bis(dimethylfulven)dicarbonyl-eisen, Bis(diäthylfulven)dicarbonyl-eisen, Bis(dimethylfulven)dicarbonyl-ruthenium [11] und Diphenylfulven-pentacarbonyl-ruthenium [11] beobachtet.

(d) *Bis(dimethylfulven)dicarbonyl-eisen, $(\text{DMF})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ (Tabelle 20, Fig. 24)*

Die Protonen der vier Methylgruppen absorbieren als Singulets bei 0.86, 0.97, 1.48 und 1.67 ppm. Die Singulets bei 0.86 und 0.97 ppm sind den Methylprotonen 1 und 2 zuzuordnen.

Die restlichen acht, chemisch nicht äquivalenten Protonen erscheinen als aufgespaltene Signale bei 3.08, 3.31, 3.84, 4.03, 4.38, 5.07 und 6.23 ppm. Das Signal 1 ist auf Grund seiner Lage und Aufspaltung dem Proton H(1) zuzuordnen, Signal 6 dem Proton H(6), Signal 7 dem Proton H(7) und Signal 5 dem Proton H(5). Diese Zuordnung geschieht durch Vergleich mit dem Spektrum des $(\text{DMF})_2\text{Ru}(\text{CO})_2$ [11]. Die drei Signale 2, 3 und 4 (4 Protonen) sind den Protonen am Cyclopentadienylring zuzuordnen (siehe auch c).

(e) *Bis(diäthylfulven)dicarbonyl-eisen, $(\text{DÄF})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ (Tabelle 21, Fig. 25)*

Die Resonanzen der Protonen der vier chemisch nicht äquivalenten Äthylgruppen (Methylgruppen Triplets, Methylgruppen Quartetts) erscheinen im Bereich $\delta = 0.6$ bis 2.4 ppm. Die Signale durchdringen sich teilweise. Da die Differenz der chemischen Verschiebung in einer Äthylgruppe rund 0.8 ppm beträgt,

TABELLE 20

NMR-SPEKTRUM VON $(DMF)_2Fe(CO)_2$

Protonen	Aufspaltung	Chemische Verschiebung ^a	Integral
Methylgruppe 1	Singulett	0.86	3
Methylgruppe 2	Singulett	0.97	3
Methylgruppe	Singulett	1.48	3
Methylgruppe	Singulett	1.67	3
Proton 1	"Dublett"	3.08	1
Proton 2	"Quartett"	3.31	1
Proton 3	"Quartett"	3.84	1
Protonen 4	"Quartett"	4.03	2
Proton 5	"Quartett"	4.38	1
Proton 6	"Doppeldublett"	5.07	1
Proton 7	"Doppeldublett"	6.23	1

^a 60 MHz; Lösungsmittel C_6D_6 ; die chemischen Verschiebungen sind gegenüber TMS ($\delta = 0.00$ ppm) als internem Standard gemessen und in der δ -Skala angegeben.

TABELLE 21

NMR-SPEKTRUM VON $(DÄF)_2Fe(CO)_2$

Protonen	Aufspaltung	Chemische Verschiebung ^a	Integral
Äthylprotonen 1	Triplet	0.67	11
Äthylprotonen 2	Triplet	1.00	
Äthylprotonen 3	Triplet	1.11	
Äthylprotonen 4	Quartett	1.17	
Äthylprotonen 5	Triplet	1.64	7
Äthylprotonen 6	2 Quartetts	1.90	
Äthylprotonen 7	Quartett	2.37	2
Proton 8	"Dublett"	3.36	1
Protonen 9	Multipllett	3.60	2
Proton 10	Multipllett	4.04	1
Proton 11	"Quartett"	4.16	1
Proton 12	"Quartett"	4.63	1
Proton 13	"Quartett"	5.71	1
Proton 14	"Dublett"	6.44	1

^a 60 MHz; Lösungsmittel C_6D_6 ; die chemischen Verschiebungen sind gegenüber Benzol ($\delta = 7.27$ ppm) in der δ -Skala angegeben. Es wurde mit Trifluoressigsäure als externem Standard gemessen.

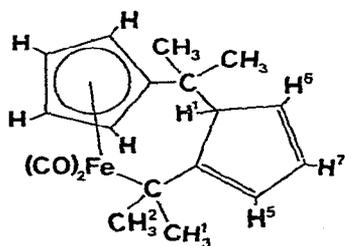
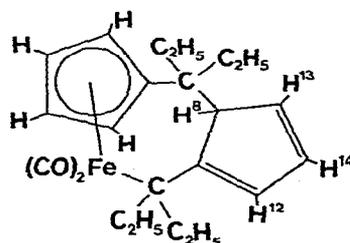
Fig. 24. $(DMF)_2Fe(CO)_2$.Fig. 25. $(DÄF)_2Fe(CO)_2$.

TABELLE 22

NMR-SPEKTRUM VON $(PCp)_2Fe_2(CO)_4$

Protonen	Aufspaltung	Chemische Verschiebung ^a	Kopplungskonstante	Integral
Protonen am Cyclopentadienylring	2 "Triplets"	4.82	—	2
Olefinisches Proton 1	"Quartett"	5.84	7.4	1
Methylprotonen 3	"Dublett"	1.65	7.4	3
Methylprotonen 4	"Triplett"	1.17	7.4	3
Methylenprotonen 2	"Quartett"	1.49	7.4	2

^a 60 MHz; Lösungsmittel C_6D_6 ; die chemischen Verschiebungen sind gegenüber Benzol ($\delta = 7.27$) in der δ -Skala angegeben. Es wurde mit Trifluoressigsäure als externem Standard gemessen.

gehört Triplett 1 zu Quartett 4, Triplett 2 zu Quartett 6, Triplett 3 zu Quartett 6' und Triplett 5 zu Quartett 7. Die Kopplungskonstanten betragen 7 bis 8 Hz.

Die restlichen acht, chemisch nicht äquivalenten Protonen erscheinen bei $\delta = 3.36$ (Signal 8), 3.60 (Signal 9), 4.04 (Signal 10), 4.16 (Signal 11), 4.63 (Signal 12), 5.71 (Signal 13) und 6.44 ppm (Signal 14). Dublett 8 ist auf Grund seiner Lage dem Proton H(8) zuzuordnen, Signal 13 dem Proton H(13), Signal 14 dem Proton H(14) und Signal 12 dem Proton H(12). Die drei Signale 9, 10 und 11 (4 Protonen) sind den Protonen am Cyclopentadienylring zuzuordnen.

Diese Zuordnungen geschehen wieder durch Vergleich mit dem Spektrum des $(DMF)_2Ru(CO)_2$ [11].

(f) *Bis(2-penten-3-yl-cyclopentadienyl)tetracarbonyl-dieisen*, $(PCp)_2Fe_2(CO)_4$ (Tabelle 22, Fig. 26)

Das olefinische Proton H(1) des Pentensubstituenten absorbiert erwartungsgemäss bei $\delta = 5.84$ ppm. Es zeigt die durch die Methylgruppe $CH_3(2)$ verursachte Aufspaltung in ein Quartett ($J = 7.4$ Hz). Die Methylgruppe $CH_3(2)$ erscheint als Dublett (Kopplung mit H(1)) bei $\delta = 1.65$ ppm. Die zweite Methylgruppe $CH_3(3)$ erscheint als Triplett (Kopplung mit den Protonen H(4)) bei $\delta = 1.17$ ppm (Kopplungskonstante $J = 7.4$ Hz). Die Methylprotonen H(4) absorbieren als Quartett bei $\delta = 2.49$ ppm (Kopplung mit $CH_3(3)$). Die Resonanzen der Cyclopentadienylprotonen erscheinen erwartungsgemäss als zwei "Triplets" bei $\delta = 4.22$ und 4.82 ppm.

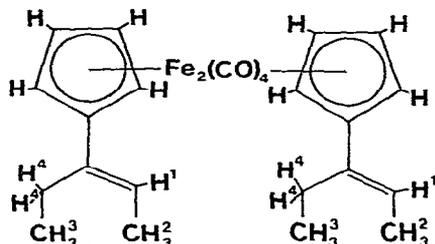


Fig. 26. $(PCp)_2Fe_2(CO)_4$.

Präparativer Teil

Die Verbindungen Diphenylfulven-oktacobonyl-eisen, Diphenylfulven-tricarbonyl-eisen, Diphenylfulven-pentacobonyl-eisen, Bis(dimethylfulven)-pentacobonyl-eisen und Bis(dimethylfulven)dicarbonyl-eisen wurden nach Weiss und Hübel [2] dargestellt. Anstelle des Petroläthers diente Pentan als Reaktionsmedium. Die Verbindung Diphenylfulven-pentacobonyl-eisen wurde entgegen der Vorschrift nicht in 0.4%iger, sondern in 3.5%iger Ausbeute erhalten.

Bis(diäthylfulven)dicarbonyl-eisen, $(DÄF)_2Fe(CO)_2$, und Bis(2-penten-3-yl-cyclopentadienyl)tetracobonyl-eisen, $(PCp)_2Fe_2(CO)_4$, wurden, wie folgt, dargestellt: Man gibt 15 ml (100 mmol) Diäthylfulven, 73 g (200 mmol) Enneacobonyl-eisen und 400 ml Pentan in einen Dreihalskolben und erwärmt unter gutem Rühren auf 40°C. Dabei wechselt die Farbe des Reaktionsansatzes langsam von orange nach schwarzrot. Eine CO-Entwicklung ist praktisch nicht zu beobachten. Man kocht zweieinhalb Stunden, wobei sich das $Fe_2(CO)_9$ auflöst. Die schwarzrote Lösung wird im Vakuum eingeeengt und restliches $Fe(CO)_5$ bei 10^{-3} Torr und 30-40°C möglichst abgepumpt. Das verbleibende zähe Öl wird mit wenig Hexan aufgenommen und die Lösung zur Auftrennung in die Komponenten auf eine 70 cm lange Säule gegeben, die vorher mit neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) gefüllt worden ist.

Man eluiert zunächst mit Hexan/Benzol (25/1) eine orangefarbene Zone von $(DÄF)_2Fe(CO)_2$ (Fraktion 1). Mit Benzol als Eluens lässt sich danach das $(PCp)_2Fe_2(CO)_4$ als schwarz-rote Fraktion von der Säule waschen (Fraktion 2). Beide Fraktionen werden im Vakuum eingeeengt, die entstandenen Öle mit wenig Hexan aufgenommen und in die Tiefkühltruhe gestellt. Aus Fraktion I kristallisieren nach einigen Tagen 200 mg $(DÄF)_2Fe(CO)_2$ in orangefarbenen, grossen Kristallen aus. Aus der Mutterlauge können weitere 100 mg Substanz gewonnen werden (Ausbeute 1.2%). Aus Fraktion II fallen nach einigen Tagen 400 mg $(PCp)_2Fe_2(CO)_4$ in Form eines violetten Kristallpulvers aus, wobei jedoch sehr viel Substanz in Form eines dunklen Öls hinterbleibt, das nicht kristallisiert (Ausbeute an kristallinem Material 1.2%). Wegen der Luftempfindlichkeit der Komplexe wurde unter Stickstoff gearbeitet. Da insbesondere Lösungen empfindlich sind, sollten diese bald aufgearbeitet werden.

Eigenschaften: $(DÄF)_2Fe(CO)_2$

Orangefarbene Kristalle, löslich in Hexan, sehr gut löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt: 85°C. Gefunden: C, 70.4; H, 6.9; Fe, 14.5%. $C_{22}H_{28}FeO_2$ ber.: C, 69.5; H, 7.3; Fe, 14.7; O, 8.5%; Molmasse: 380.4.

Eigenschaften $(PCp)_2Fe_2(CO)_4$

Violettes Kristallpulver, löslich in Hexan, sehr gut löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt: 73°C. Gefunden: C, 58.3; H, 6.0; Fe, 22.1%. Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 470. $C_{24}H_{25}Fe_2O_4$ ber.: C, 58.8; H, 5.4; Fe, 22.8; O, 13.1%; Molmasse: 490.2.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers, dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel und der BASF für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl. Den Herren Dr. Kl. Hoffmann, Ka. Hoffmann, Dr. J. Kopf und J. Schulze (Hamburg) sowie Herrn Doz. Dr. G. Huttner (München) sei für die Bereitstellung von Rechenprogrammen gedankt.

Literatur

- 1 R.C. Kerber und D.J. Ehntholt, *Synth.*, (1970) 449.
- 2 E. Weiss und W. Hübel, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1186.
- 3 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 801.
- 4 J. Meunier-Piret, P. Piret und M. Van Meerssche, *Acta Cryst.*, 19 (1965) 85.
- 5 E. Weiss, W. Hübel und R. Merényi, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1155.
- 6 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) C64.
- 7 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 335.
- 8 Ka. Hoffmann und E. Weiss, unveröffentlicht.
- 9 M.R. Churchill, *Chem. Commun.*, (1966) 450.
- 10 M.R. Churchill und J. Wormald, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2239.
- 11 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 435.
- 12 F.A. Cotton und M.C. Laprade, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5418.
- 13 E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung, Grundlagen und Handhabung*, Weinheim, 1968, S. 155.
- 14 H.B. Gray, *Electron and Chemical Bonding*, New York, Amsterdam, 1965.
- 15 E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung, Grundlagen und Handhabung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968, S. 309.
- 16 E. Heilbronner und P.A. Straub, *HMO, Hückel Molecular Orbitals*, Berlin-Heidelberg-New York, 1966, S. 21.
- 17 E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung, Grundlagen und Handhabung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968, S. 253.
- 18 L.S. Bartell und R.A. Bonham, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 1414.
- 19 H. Stammreich, G. Wilkinson und F.A. Cotton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 3.
- 20 K. Noack, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1383.
- 21 F.A. Cotton und G. Yagupsky, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 15.
- 22 R.D. Fischer, A. Vogler und K. Noack, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 135.
- 23 J.G. Bullit und F.A. Cotton, *Inorganica Chimica Acta*, (1971) 637.
- 24 L.M. Haines und M.H.B. Stiddard, *Adv. Inorg. Radio nucl. Chem.*, 12 (1970) 53.
- 25 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3721.
- 26 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 27 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 533.
- 28 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 29 D.M. Grant, R.C. Hirst und H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 470.
- 30 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- 31 A. Zschunke, *Kernmagnetische Resonanzspektroskopie in der org. Chemie*, Akademie Verlag Berlin.
- 32 D.H. Williams und J. Fleming, *Spektroskopische Methoden in der org. Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- 33 J.A. Pople, W.G. Schneider und H.J. Bernstein, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, New York-Toronto-London, 1959.
- 34 H. Strehlow, *Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur*, Darmstadt, 1968, 2. Auflage.