

FULVEN-EISEN-CARBONYL. SYNTHESE UND
STRUKTURAUFKLÄRUNG VON μ -{6',1,2- η :1',5'- η -[6-DIMETHYLAMINO-1-(FULVENYL-6')-FULVEN]}-TRICARBONYLEISEN-
DICARBONYLEISEN(Fe-Fe), $(\text{CH}_3)_2\text{NCHC}_5\text{H}_3\text{CHC}_5\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, EIN
REAKTIONSPRODUKT DES 6-DIMETHYLAMINOFULVENS MIT
DIEISENENNEACARBONYL

U. BEHRENS und E. WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6, 2 Hamburg 13 (Deutschland)
(Eingegangen den 29. Dezember 1972)

SUMMARY

The reaction of 6-dimethylaminofulvene with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ yields small amounts of μ -{6',1,2- η :1',5'- η -[6-dimethylamino-1-(fulvenyl-6')-fulvene]}-pentacarbonyldi-iron(Fe-Fe), $(\text{CH}_3)_2\text{NCHC}_5\text{H}_3\text{CHC}_5\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$. A single-crystal X-ray diffraction study of this triclinic compound has been completed (space group $P\bar{1}$). All atoms, including hydrogens, have been located; the final discrepancy index being R 3.0 % for 2134 independent nonzero reflections. The crystal contains distinct molecular units of $(\text{CH}_3)_2\text{NCHC}_5\text{H}_3\text{CHC}_5\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$. Each molecule consists of a modified 6-dimethylamino-1-(fulvenyl-6')-fulvene ligand in which the carbon atoms of one of the five-membered rings form a π -cyclopentadienyl system linked to an $\text{Fe}(\text{CO})_2$ group while the three carbon atoms 1,2,6' participate in a π -allyl linkage to an $\text{Fe}(\text{CO})_3$ group. The two iron atoms are mutually linked with a bond length 2.739 Å. IR and NMR data are reported.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion von 6-Dimethylaminofulven mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ergibt in geringer Ausbeute μ -{6',1,2- η :1',5'- η -[6-Dimethylamino-1-(fulvenyl-6')-fulven]}-pentacarbonyldieisen (Fe-Fe), $(\text{CH}_3)_2\text{NCHC}_5\text{H}_3\text{CHC}_5\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$. Eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung dieser triklinen Verbindung wurde ausgeführt (Raumgruppe $P\bar{1}$). Es wurden alle Atome, einschliesslich Wasserstoff, lokalisiert; der abschliessende R -Wert beträgt 3.0% für 2134 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe. Der Kristall enthält einzelne molekulare Einheiten von $(\text{CH}_3)_2\text{NCHC}_5\text{H}_3\text{CHC}_5\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$. Jedes Molekül besteht aus einem modifizierten 6-Dimethylamino-1-(fulvenyl-6')-fulven-Liganden, in dem die Kohlenstoffatome eines Fünfringes ein π -Cyclopentadienyl-System bilden, das mit einer $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe verbunden ist, während die drei Kohlenstoffatome 1,2,6' über eine π -Allyl-Bindung an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe gebunden sind. Die beiden Eisenatome sind untereinander verbunden, Bindungslänge 2.739 Å. IR- und NMR-Daten werden berichtet.

EINFÜHRUNG

Bei der Reaktion zwischen Fulvenen und Eisencarbonylen können je nach eingesetztem Eisencarbonyl verschiedenartige Reaktionsprodukte entstehen¹. 6-Dimethylaminofulven reagiert mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erst bei 130° unter Bildung von Bis(6-dimethylaminofulven)-dieisentetracarbonyl², einem Derivat des Dicyclopentadienyl-dieisentetracarbonyls. Es erschien nun von Interesse, die Umsetzung dieses Fulvens mit dem reaktiveren $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu untersuchen. Erwartungsgemäss erfolgt hier die Reaktion bereits bei $30\text{--}40^\circ$; als Hauptprodukt entsteht dabei ein dunkler schwarz-brauner Stoff, der in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und nicht näher charakterisiert werden konnte. Als Nebenprodukt konnte eine schwarz-rote lösliche Substanz isoliert werden. Dieser Komplex wurde näher untersucht und wird im folgenden beschrieben. Er erwies sich als $\mu\text{-}\{6'1,2\text{-}\eta: 1',5'\text{-}\eta\text{-}[6\text{-Dimethylamino-1-(fulvenyl-6')\text{-fulven}]\text{-pentacarbonyldieisen(Fe-Fe)}$ (Fig. 1).

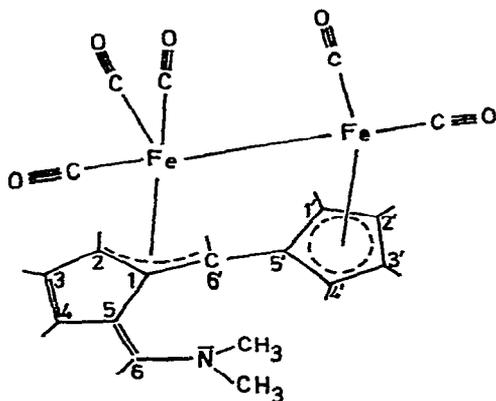
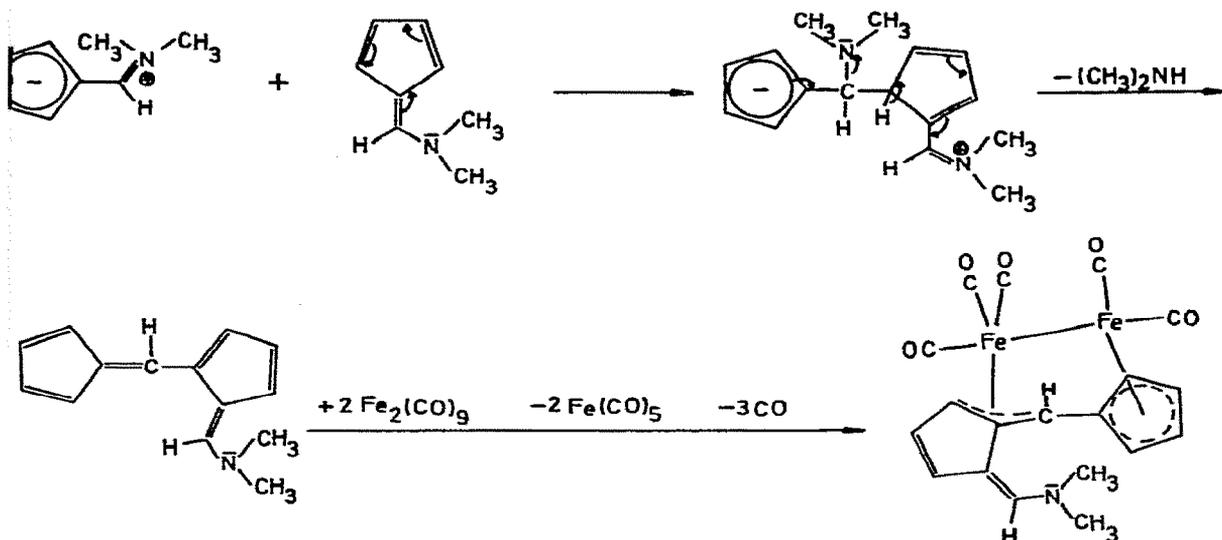


Fig. 1. Molekülstruktur von $(\text{CH}_3)_2\text{NHC}_5\text{H}_3\text{CHC}_5\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$.

DARSTELLUNG UND REAKTIONSGLEICHUNG

Die Umsetzung des 6-Dimethylaminofulvens mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurde in absolutem, siedendem Pentan (K_b 36°) durchgeführt. Dabei entstanden allmählich eine dunkle schwarzrote Lösung und ein schwarzer Niederschlag, während sich sowohl das 6-Dimethylaminofulven als auch das $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ langsam auflösten. Der Benzolextrakt des eingedampften Reaktionsansatzes wurde zur Reinigung an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Dabei eluierte mit Benzol zunächst restliches $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und dann eine geringe Menge einer orangegefärbten Substanz. Mit Benzol-Äther 10/1 als Eluens liess sich dann der erwähnte Komplex von der Säule waschen. Er wurde aus Benzol-Hexan umkristallisiert. Die umstehend angegebene Reaktionsgleichung wird angenommen.

Es kondensieren also zunächst zwei Moleküle 6-Dimethylaminofulven unter Abspaltung eines Moleküls Dimethylamin. Diese Reaktion wird verständlich, wenn man bedenkt, dass 6-Dimethylaminofulven in 1-Stellung elektrophil substituierbar ist. So lässt sich das Fulven z.B. der Vilsmeier-Reaktion unterziehen³. Der einzige Unterschied der beschriebenen Kondensationsreaktion zur Vilsmeier-Reaktion



besteht darin, dass der elektronegative Sauerstoff des *N,N*-Dimethylformamids in der Vilsmeier-Reaktion durch einen negativen Cyclopentadienylliganden ersetzt ist. An den auf diese Weise entstandenen Liganden lagert sich dann eine Fe₂(CO)₅-Gruppe an, die über ein Cyclopentadienyl- und ein π -Allylsystem gebunden wird. Ein solches System scheint energetisch begünstigt, da selbst der aromatische Ligand Acenaphthylen bei der Umsetzung mit Eisencarbonylen über ein Cyclopentadienyl- und π -Allylsystem an eine Fe₂(CO)₅-Gruppe gebunden wird, wobei der Ligand seine Aromatizität verliert⁴.

RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Der Komplex kristallisiert aus einer gesättigten Benzol-Hexan-Lösung beim Abkühlen in Form von kleinen Säulen. Zur Vermessung kam ein kleiner Kristall mit den Abmessungen 0.33/0.33/0.10 mm. Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben vorläufige Zellparameter und zeigten, dass die Verbindung triklin kristallisiert. Die röntgenographische Dichte 1.670 g·ml⁻¹ ergibt sich unter der Annahme von zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Pyknometrisch wurde die Dichte nach der Schwebemethode in einem Tetrachlorkohlenstoff-Dibromäthangemisch zu 1.6 g·ml⁻¹ bestimmt.

Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurden zwölf Reflexe auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer der Firma Hilger und Watts 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. Es ergaben sich folgende Gitterparameter: *a*, 6.854(2); *b*, 10.802(9); *c*, 12.291(14) Å. α , 95.26(8); β , 86.98(11); γ , 99.68(3)°. *V*, 892.69 Å³.

*Wir danken den Herren Kopf, Dr. Hoffmann und Dr. Holst, Universität Hamburg, für das Überlassen von Rechenprogrammen.

*Wir danken den Herren Kopf, Dr. Hoffmann und Dr. Holst, Universität Hamburg, für das Überlassen von Rechenprogrammen.

Danach wurde der Kristall für die Sammlung der Intensitätsdaten auf dem Diffraktometer bis zu einem Beugungswinkel θ 26° nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik vermessen. Der Untergrund wurde dabei zu beiden Seiten des Reflexes jeweils 20 s und der Reflex in 100 Schritten zu 0.01° jeweils 0.8 s gemessen. Insgesamt wurden die Intensitäten von 3388 unabhängigen Reflexen gemessen. Davon waren 1236 Reflexe nicht signifikant, d.h. ihre Intensitäten I waren kleiner als das Dreifache ihrer Standardabweichung.

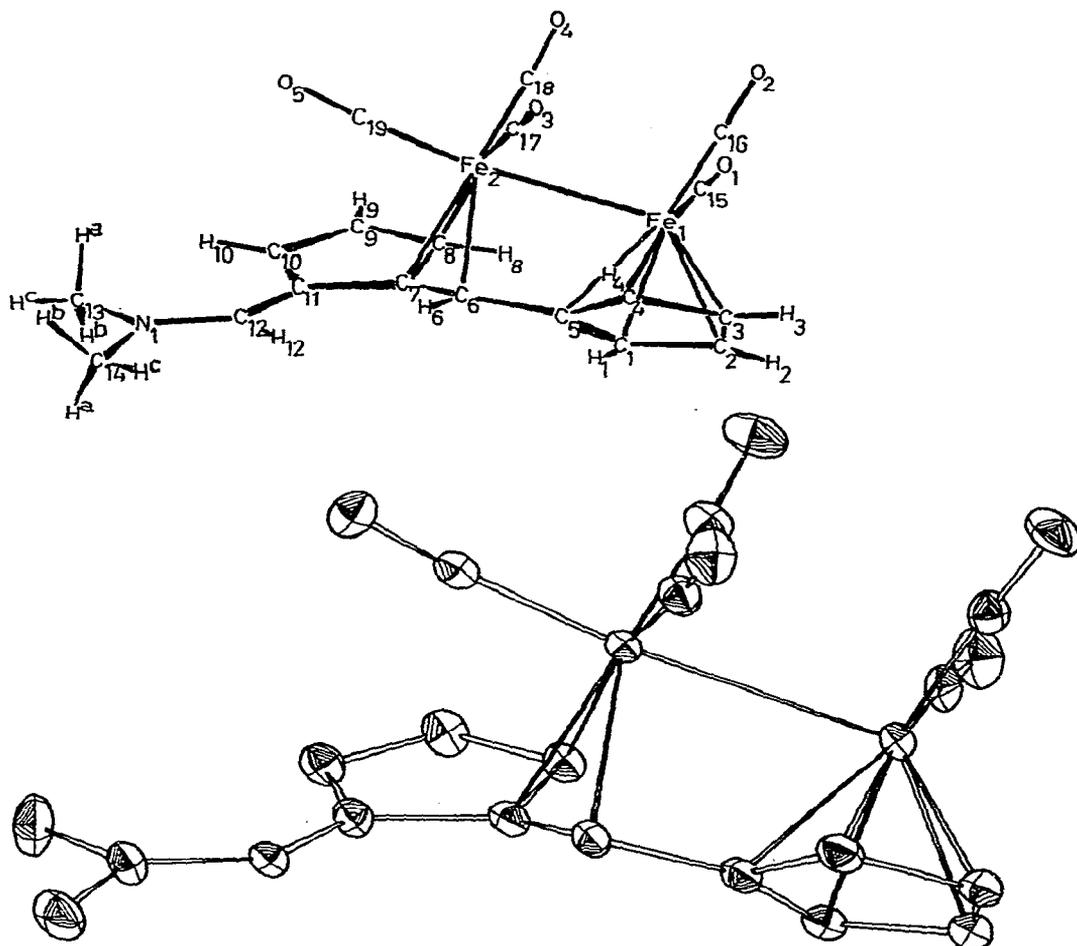
Die Umwandlung der Intensitäten in Strukturfaktoren erfolgte mittels eines von Hoffmann und Kopf geschriebenen ALGOL-Programms*. Dabei wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines idealen Graphitmonochromators durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen des kleinen $\mu \cdot r$ von 0.2 verzichtet.

Ein N(Z)-Test ergab, dass von den beiden in Frage kommenden triklinen Raumgruppen die zentrosymmetrische $P\bar{1}$ vorliegt. Die interatomären Vektoren zwischen den Eisenatomen konnten in der berechneten dreidimensionalen Pattersonsynthese lokalisiert und ihre Koordinaten berechnet werden. Eine Verfeinerungs- und Strukturfaktorenrechnung (LSQ-Programm von Busing und Levy) mit Hilfe dieser vier Eisenatome ergab einen R -Wert von 37.3%. Die restlichen Atomlagen, ausser denen der Wasserstoffatome, konnten aus einer dreidimensionalen Fourier-Synthese entnommen werden. Eine nachfolgende Verfeinerungsrechnung der Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren senkte den R -Wert auf 9.5%. Nach Einführung von individuellen anisotropen Temperaturfaktoren konnte bis zu einem R -Wert von 4.9% verfeinert werden.

Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte nun die Lagen aller 15 Wasserstoffatome. Es wurden die Koordinaten der Wasserstoffatome und ihre isotropen Temperaturfaktoren (nur ganzzahlige Werte) verfeinert. Danach folgte eine weitere Verfeinerung der Lagen und Temperaturfaktoren aller Atome. Die Verfeinerung wurde abgebrochen, nachdem die Verschiebungen deutlich kleiner als die Standardabweichungen waren. Der abschliessende R -Wert betrug 3.0% ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$). *Anmerkung*: Aufgrund der grossen Datenmengen wurde die Verfeinerung der Struktur nur mit den 2152 signifikanten Reflexen durchgeführt. Hiervon wurden 18 Reflexe aussortiert, da sie wegen Vorliegen von Sekundär-Extinktion erheblich von den berechneten Werten abwichen.

BESCHREIBUNG DER MOLEKÜLSTRUKTUR

Die Koordinaten der Atome, interatomare Abstände, Bindungswinkel und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 1–5 aufgeführt. Ein Eisenatom Fe(1) ist symmetrisch an die fünf Kohlenstoffatome C(1), C(2), C(3), C(4), C(5) des Cyclopentadienylringes gebunden. Letztere liegen in einer Ebene; das Eisenatom Fe(1) befindet sich 1.709 Å darüber (siehe Tabelle 6). 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 0.13 Å aus der Ebene in Richtung auf das Eisenatom Fe(1) herausgeklappt ist. Die Kohlenstoffatome C(1) bis C(5) bilden kein exakt symmetrisches Fünfeck. Der Abstand C(2)–C(3) weicht mit 1.387(2) Å etwas von den Abständen der anderen Kohlenstoffatome ab (C(1)–C(2) 1.429(4), C(3)–C(4) 1.431(5), C(4)–C(5) 1.432(2), C(5)–C(1) 1.428(4) Å. Mittelwert: 1.430 Å).



Figs. 2 und 3. Molekülstruktur von $(\text{CH}_3)_2\text{NCHC}_5\text{H}_3\text{CHC}_5\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$.

Die Abstände der vier an den Cyclopentadienylring gebundenen Wasserstoffatome variieren innerhalb der Fehlergrenzen zwischen 0.93 und 1.01 Å, Mittelwert: 0.97 Å. Das Eisenatom Fe(1) ist mit zwei Carbonylgruppen verbunden.

Das Eisenatom Fe(2) trägt drei Carbonylliganden. Es ist ausserdem mit den Kohlenstoffatomen C(6), C(7) und C(8) verbunden. Die Abstände betragen: Fe(2)-C(6) 2.100(4), Fe(2)-C(7) 2.181(3), Fe(2)-C(8) 2.256(2) Å. Die π -Allylgruppe ist also vermutlich aus sterischen Gründen recht unsymmetrisch an das Eisenatom gebunden.

Bemerkenswert an der Allylgruppe ist die Lage des Wasserstoffatoms H(8), das eigentlich koplanar zu den Kohlenstoffatomen C(7), C(8), C(9), C(10) und C(11) sein sollte. Jedoch würde sich dann ein H(8)-Fe(2)-Abstand von nur 2.3 Å ergeben, also wesentlich weniger als die Summe der Van der Waalschen Radien. Dies führt dazu, dass H(8) um 0.3 Å aus der Ebene der C-Atome bis zu einem H(8)-Fe(2)-Abstand von 2.59(3) Å herausgedrückt wird.

TABELLE 1

ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.17633(8)	0.18725(5)	0.41189(4)
Fe(2)	0.23425(7)	0.30745(5)	0.22321(4)
C(1)	0.1363(7)	0.3536(4)	0.5026(4)
C(2)	0.1637(8)	0.2622(4)	0.5749(4)
C(3)	0.3487(6)	0.2285(4)	0.5506(4)
C(4)	0.4408(6)	0.2984(4)	0.4631(4)
C(5)	0.3091(6)	0.3782(4)	0.4328(4)
C(6)	0.3427(6)	0.4540(4)	0.3397(3)
C(7)	0.187	0.4952(4)	0.2883(4)
C(8)	-0.0058(6)	0.4225(4)	0.2752(4)
C(9)	-0.1063(6)	0.4816(4)	0.2000(4)
C(10)	0.0150(6)	0.5839(4)	0.1654(4)
C(11)	0.2032(6)	0.5985(4)	0.2166(4)
C(12)	0.3773(6)	0.6814(4)	0.2056(3)
C(13)	0.2791(9)	0.8157(5)	0.0752(5)
C(14)	0.6175(8)	0.8566(5)	0.1477(5)
C(15)	-0.0743(7)	0.1226(4)	0.3977(4)
C(16)	0.2522(6)	0.0435(4)	0.3667(4)
C(17)	0.4492(6)	0.2362(4)	0.2137(4)
C(18)	0.0644(6)	0.1705(4)	0.1772(4)
C(19)	0.2891(6)	0.3681(4)	0.0942(4)
N(1)	0.4216(6)	0.7780(3)	0.1432(3)
O(1)	-0.2392(5)	0.0800(4)	0.3927(3)
O(2)	0.2981(5)	-0.0523(3)	0.3404(3)
O(3)	0.5884(5)	0.1903(3)	0.2018(3)
O(4)	-0.0300(5)	0.0817(3)	0.1387(3)
O(5)	0.3250(5)	0.4004(3)	0.0081(3)
H(1)	0.018(7)	0.388(5)	0.498(4)
H(2)	0.075(6)	0.229(4)	0.628(4)
H(3)	0.412(7)	0.169(4)	0.590(4)
H(4)	0.574(6)	0.294(4)	0.426(4)
H(6)	0.477(6)	0.498(4)	0.327(4)
H(8)	-0.073(7)	0.371(5)	0.332(4)
H(9)	-0.236(6)	0.451(4)	0.176(4)
H(10)	-0.014(8)	0.636(5)	0.108(5)
H(12)	0.488(7)	0.666(4)	0.254(4)
H(13a)	0.229(6)	0.744(4)	0.014(4)
H(13b)	0.185(7)	0.841(5)	0.117(4)
H(13c)	0.340(7)	0.875(5)	0.035(4)
H(14a)	0.610(9)	0.934(6)	0.179(5)
H(14b)	0.665(8)	0.863(5)	0.067(5)
H(14c)	0.707(10)	0.828(7)	0.190(6)

Der Fe(1)–Fe(2)-Abstand von 2.739(3) Å entspricht einer Eisen–Eisen-Bindung⁹. Auf diese Weise erhält jedes Eisenatom seine Edelgaskonfiguration. Das π -Allylsystem ist über das Kohlenstoffatom C(6) mit dem Kohlenstoffatom C(5) des Cyclopentadienylringes verbunden. Der Abstand C(5)–C(6) von 1.453(5) Å ist in Übereinstimmung mit einer C–C-Einfachbindung zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, für die eine Länge von 1.465(5) Å⁶ akzeptiert wird.

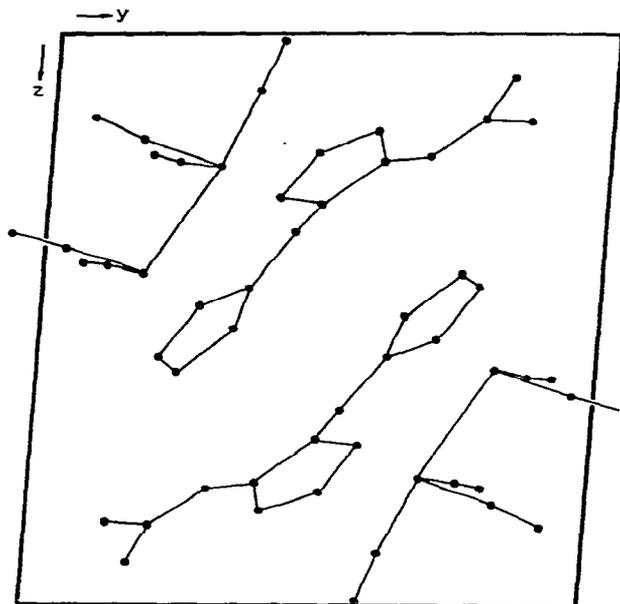


Fig. 4. Projektion der Elementarzelle auf (100).

Der Fünfring aus den Kohlenstoffatomen C(7), C(8), C(9), C(10), C(11) ist ebenfalls praktisch eben (Tabelle 6). Der Abstand C(8)–C(9) von 1.435(4) Å deutet hin auf eine Einfachbindung, Abstand C(9)–C(10) mit 1.354(2) Å auf eine Doppelbindung (Äthylen 1.34 Å). Die Bindung C(10)–C(11) mit 1.443(3) Å hat wieder Einfachbindungscharakter, ebenso C(7)–C(11) mit 1.471(4) Å. Die mit den Kohlenstoffatomen C(9) und C(10) verbundenen Wasserstoffatome H(9) und H(10) liegen ebenfalls in der Ebene des Fünfringes. H(8) ist, wie schon erwähnt, aus sterischen Gründen aus der Ebene herausgeklappt.

Der Abstand C(11)–C(12) mit 1.374(1) Å deutet im wesentlichen auf eine Doppelbindung hin. Der Abstand C(12)–N(1) ist mit 1.337(3) Å erheblich kürzer als der einer C–N-Einfachbindung, deren Abstand bei 1.47 Å liegt⁵. Er hat einen ähnlichen Wert wie im Formamid (C–N 1.332(3))⁵. Die Abstände C(13)–N(1) mit 1.449(4) Å und C(14)–N(1) mit 1.464(1) Å zeigen erwartungsgemäss das Vorliegen einer reinen Einfachbindung an. Interessant ist, dass das Stickstoffatom N(1) praktisch in der Ebene der drei umgebenden Kohlenstoffatome C(12), C(13), C(14) liegt (Abweichung von der Ebene 0.03 Å). Es scheint also eine sp^2 -Hybridisierung am Stickstoff vorzuliegen. Die Wasserstoffatome der an dem Stickstoffatom N(1) gebundenen beiden Methylgruppen stehen erwartungsgemäss auf Lücke. Ihre Abstände von den Kohlenstoffatomen variieren innerhalb der Fehlergrenzen von 0.87–1.05 Å, Mittelwert: 0.96 Å.

Die Abstände und Winkel im $Fe_2(CO)_5$ -Teil des Komplexes sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt. Naturgemäss korreliert eine längere Fe–C-Bindung mit einer kürzeren C–O-Bindung und umgekehrt. Die längste Fe–C-Bindung zeigt die der Allylgruppe gegenüberstehende CO-Gruppe; die kürzesten Fe–C-Bindungen liegen im $Fe(CO)_2$ -Teil vor. Alle Fe–C–O-Gruppen sind praktisch linear.

TABELLE 2

INTERATOMARE ABSTÄNDE

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
<i>(a) Die Eisen-Eisen-Bindung</i>			
Fe(1)-Fe(2)	2.739(3)		
<i>(b) Eisen-Ligand-Abstände</i>			
Fe(1)-C(1)	2.077(3)	Fe(1)-C(5)	2.108(2)
Fe(1)-C(2)	2.094(3)	Fe(2)-C(6)	2.100(4)
Fe(1)-C(3)	2.097(5)	Fe(2)-C(7)	2.181(3)
Fe(1)-C(4)	2.091(2)	Fe(2)-C(8)	2.256(2)
<i>(c) Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Stickstoff-Abstände im Liganden</i>			
C(1)-C(2)	1.429(4)	C(7)-C(11)	1.471(4)
C(2)-C(3)	1.387(2)	C(8)-C(9)	1.435(4)
C(3)-C(4)	1.431(5)	C(9)-C(10)	1.354(2)
C(4)-C(5)	1.432(2)	C(10)-C(11)	1.443(3)
C(5)-C(1)	1.428(4)	C(11)-C(12)	1.374(1)
C(5)-C(6)	1.453(5)	C(12)-N(1)	1.337(3)
C(6)-C(7)	1.421(3)	N(1)-C(13)	1.449(4)
C(7)-C(8)	1.429(1)	N(1)-C(14)	1.464(1)
<i>(d) Das Eisen-Carbonylssystem</i>			
Fe(1)-C(15)	1.754(1)	C(15)-O(1)	1.149(1)
Fe(1)-C(16)	1.753(2)	C(16)-O(2)	1.145(2)
Fe(2)-C(17)	1.767(1)	C(17)-O(3)	1.144(1)
Fe(2)-C(18)	1.790(2)	C(18)-O(4)	1.141(3)
Fe(2)-C(19)	1.770(5)	C(19)-O(5)	1.146(5)
<i>(e) Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstände</i>			
C(1)-H(1)	0.96(1)	C(13)-H(13a)	1.05(3)
C(2)-H(2)	0.93(3)	C(13)-H(13b)	0.87(3)
C(3)-H(3)	1.01(2)	C(13)-H(13c)	0.88(3)
C(4)-H(4)	1.00(2)	C(14)-H(14a)	0.89(3)
C(6)-H(6)	0.98(1)	C(14)-H(14b)	1.03(6)
C(8)-H(8)	0.98(3)	C(14)-H(14c)	0.93(4)
C(9)-H(9)	0.95(2)		
C(10)-H(10)	0.99(4)		
C(12)-H(12)	1.03(3)		

Anmerkung zu Tabelle 6. Die Frage, ob eine bestimmte Anzahl von Atomen tatsächlich in einer Ebene liegen, wird zweckmässig durch die Berechnung einer besten Ebene entschieden. Diese Ebene wird so gelegt, dass der Ausdruck d_i^2 möglichst klein wird. d_i ist der senkrechte Abstand des Atoms i von der Ebene. Die Berechnung einer besten Ebene ist von Schomaker *et al.*⁷ beschrieben worden.

Es muss geprüft werden, ob die Verteilung der Atome um die beste Ebene die Annahme ihrer Planarität rechtfertigt. Wenn sich die Standardabweichungen der die Ebene bildenden Atome nicht allzusehr unterscheiden, dann lässt sich die χ^2 -

(Fortsetzung s. S. 345)

TABELLE 3

VALENZWINKEL

Atome	Winkel in °	Atome	Winkel in °
<i>(a) π-Cyclopentadienylsystem</i>			
C(5)-C(1)-C(2)	109.1(0.5)	C(5)-C(1)-H(1)	125(3)
C(1)-C(2)-C(3)	108.0(0.3)	H(1)-C(1)-C(2)	125(3)
C(2)-C(3)-C(4)	108.4(0.5)	C(1)-C(2)-H(2)	127(4)
C(3)-C(4)-C(5)	108.6(0.4)	H(2)-C(2)-C(3)	125(3)
C(4)-C(5)-C(1)	105.8(0.3)	C(2)-C(3)-H(3)	126(2)
C(1)-Fe(1)-C(2)	40.1(0.2)	H(3)-C(3)-C(4)	125(4)
C(2)-Fe(1)-C(3)	38.7(0.1)	C(3)-C(4)-H(4)	128(4)
C(3)-Fe(1)-C(4)	39.9(0.2)	H(4)-C(4)-C(5)	124(2)
C(4)-Fe(1)-C(5)	39.9(0.1)	C(4)-C(5)-C(6)	124.6(0.5)
C(5)-Fe(1)-C(1)	39.9(0.2)	C(6)-C(5)-C(1)	129.1(0.7)
<i>(b) π-Allyl-System</i>			
C(5)-C(6)-C(7)	123.0(0.6)	C(5)-C(6)-H(6)	117(3)
C(6)-C(7)-C(8)	124.0(0.4)	H(6)-C(6)-C(7)	118(2)
C(7)-C(8)-H(8)	122(3)	C(6)-C(7)-C(11)	127.6(0.5)
		C(11)-C(7)-C(8)	106.7(0.3)
C(6)-Fe(2)-C(7)	38.7(0.1)	C(7)-C(8)-C(9)	107.7(0.4)
C(7)-Fe(2)-C(8)	37.5(0.1)	C(9)-C(8)-H(8)	124(4)
<i>(c) Restlicher Ligand</i>			
C(8)-C(9)-C(10)	109.8(0.4)	H(13a)-C(13)-H(13b)	114(6)
C(8)-C(9)-H(9)	125(3)	H(13a)-C(13)-H(13c)	101(3)
H(9)-C(9)-C(10)	125(2)	H(13b)-C(13)-H(13c)	112(7)
		N(1)-C(13)-H(13a)	112(3)
C(9)-C(10)-C(11)	109.7(0.3)	N(1)-C(13)-H(13b)	109(2)
C(9)-C(10)-H(10)	126(4)	N(1)-C(13)-H(13c)	109(3)
H(10)-C(10)-C(11)	124(5)		
		H(14a)-C(14)-H(14b)	109(9)
C(10)-C(11)-C(7)	106.1(0.4)	H(14a)-C(14)-H(14c)	103(4)
C(10)-C(11)-C(12)	133.0(0.4)	H(14b)-C(14)-H(14c)	114(11)
C(12)-C(11)-C(7)	120.9(0.4)	N(1)-C(14)-H(14a)	111(2)
		N(1)-C(14)-H(14b)	105(3)
C(11)-C(12)-N(1)	129.6(0.4)	N(1)-C(14)-H(14c)	115(3)
C(11)-C(12)-H(12)	114(2)		
H(12)-C(12)-N(1)	116(3)		
C(12)-N(1)-C(13)	123.0(0.6)		
C(12)-N(1)-C(14)	119.8(0.3)		
C(13)-N(1)-C(14)	117.0(0.4)		
<i>(d) Carbonylgruppen</i>			
Fe(2)-Fe(1)-C(15)	98.2(0.3)	Fe(1)-C(15)-O(1)	177(4)
Fe(2)-Fe(1)-C(16)	100.4(0.2)	Fe(1)-C(16)-O(2)	177(1)
C(15)-Fe(1)-C(16)	92.1(0.1)		
		Fe(2)-C(17)-O(3)	177(2)
Fe(1)-Fe(2)-C(17)	81.2(0.3)	Fe(2)-C(18)-O(4)	173(3)
Fe(1)-Fe(2)-C(18)	80.2(0.3)	Fe(2)-C(19)-O(5)	176(9)
Fe(1)-Fe(2)-C(19)	172(3)		
C(17)-Fe(2)-C(18)	97.0(0.2)		
C(17)-Fe(2)-C(19)	92.0(0.3)		
C(18)-Fe(2)-C(19)	96.9(0.3)		

TABELLE 4

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER NICHTWASSERSTOFFATOME ($\times 10^{-4}$)Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$.

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe(1)	181.8(1.4)	41.4(0.5)	50.4(0.5)	16.0(0.7)	- 2.8(0.6)	5.3(0.4)
Fe(2)	131.3(1.2)	40.7(0.5)	49.3(0.5)	5.8(0.6)	- 1.8(0.6)	2.2(0.4)
C(1)	289(12)	55(4)	55(4)	26(6)	10(5)	4(3)
C(2)	361(14)	60(5)	52(4)	16(6)	1(5)	1(3)
C(3)	350(14)	62(5)	57(4)	21(6)	-38(6)	1(3)
C(4)	219(11)	63(4)	66(4)	16(5)	-34(5)	- 2(3)
C(5)	218(10)	44(4)	57(3)	5(5)	-23(5)	- 7(3)
C(6)	176(9)	39(4)	57(3)	7(5)	- 3(4)	2(3)
C(7)	167(9)	47(4)	56(3)	15(5)	4(4)	- 4(3)
C(8)	156(9)	56(4)	65(4)	12(5)	10(5)	2(3)
C(9)	156(9)	76(5)	81(4)	20(5)	- 9(5)	10(4)
C(10)	205(10)	65(4)	75(4)	31(5)	-11(5)	10(3)
C(11)	183(9)	49(4)	58(3)	20(5)	- 8(5)	4(3)
C(12)	223(10)	44(4)	53(3)	17(5)	2(5)	1(3)
C(13)	397(18)	115(6)	102(5)	1(8)	- 8(8)	61(4)
C(14)	299(14)	69(5)	103(5)	-32(7)	35(7)	10(4)
C(15)	255(12)	62(4)	64(4)	37(6)	- 3(5)	20(3)
C(16)	185(10)	72(5)	60(4)	7(5)	1(5)	9(3)
C(17)	202(10)	60(4)	64(4)	9(5)	2(5)	11(3)
C(18)	170(10)	72(5)	75(4)	20(5)	1(5)	2(3)
C(19)	164(9)	55(4)	66(4)	14(5)	-11(5)	- 1(3)
N(1)	267(10)	53(4)	67(3)	2(5)	10(5)	10(3)
O(1)	191(8)	126(5)	123(4)	- 2(5)	-16(5)	43(3)
O(2)	343(10)	64(3)	113(4)	60(5)	28(5)	- 4(3)
O(3)	217(8)	118(4)	106(4)	82(5)	25(4)	27(3)
O(4)	241(9)	86(4)	117(4)	-37(4)	-20(5)	-24(3)
O(5)	329(10)	110(4)	60(3)	31(5)	13(4)	19(4)

TABELLE 5

ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER WASSERSTOFFATOME

Die isotropen Temperaturfaktoren wurden nur ganzzahlig variiert.

Atom	B	Atom	B
H(1)	4	H(13a)	2
H(2)	2	H(13b)	3
H(3)	3	H(13c)	3
H(4)	2	H(14a)	6
H(6)	2	H(14b)	5
H(8)	3	H(14c)	9
H(9)	2		
H(10)	5		
H(12)	3		

TABELLE 6

GLEICHUNGEN DER LSQ-EBENEN, ABWEICHUNGEN ($\text{\AA} \cdot 10^{-3}$) 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.

$$(I) \quad -0.3200x' - 0.6759y' - 0.6639z' + 0.6302 = 0$$

$$(II) \quad -0.4108x' + 0.5094y' + 0.7562z' - 0.4126 = 0$$

$$(III) \quad -0.3312x' + 0.3363y' + 0.8816z' - 0.3613 = 0$$

$$(IV) \quad 0.3771x' - 0.5319y' - 0.7582z' + 0.3654 = 0$$

(I)		(II)		(III)	
C(1)	4*	C(7)	8*	C(6)	0*
C(2)	-3*	C(8)	-8*	C(7)	0*
C(3)	0*	C(9)	4*	C(8)	0*
C(4)	3*	C(10)	2*	H(6)	- 251
C(5)	-4*	C(11)	- 6*	H(8)	519
C(6)	130	C(12)	- 77	Fe(2)	-1557
H(1)	71	H(8)	346	(IV)	
H(2)	4	H(9)	- 26	C(12)	0*
H(3)	-45	H(10)	- 82	C(13)	0*
H(4)	22	C(6)	- 249	C(14)	0*
Fe(1)	1709	Fe(2)	-1833	N(1)	30

Für χ^2 ergibt sich ein Wert von 3.4, d.h. $P(D/H) = 0.2$. Die Atome* liegen tatsächlich in einer Ebene.

Für χ^2 ergibt sich ein Wert von 12.3, d.h. $P(D/H) < 0.01$. Die Atome* liegen nicht exakt in einer Ebene. Die Abweichungen sind jedoch sehr klein (weniger als 0.01 \AA)

Drei Atome bilden stets eine exakte Ebene.

Winkel zwischen den Ebenen in Grad:

I-II 44.4 I-III 45.0 II-III 13.1 II-IV 2.3

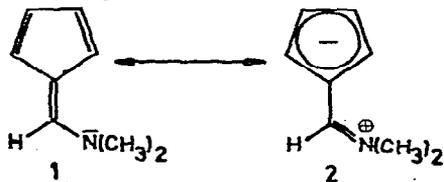
Verteilung zur Beantwortung dieser Frage heranziehen. Die χ^2 -Funktion ist definiert als:

$$\chi^2 = \sum \frac{(x_i - \mu_x)^2}{\sigma_x^2} = \frac{\sum d_i^2}{\sigma_{\text{Atom}}^2}$$

σ_{Atom} ist die mittlere Standardabweichung der die Ebene bildenden Atome. Aus den tabellierten χ^2 -Werten für $(n-3)$ Freiheitsgrade lässt sich die Wahrscheinlichkeit bestimmen, dass ein Satz von n Atomen in einer planaren Anordnung ein χ^2 aufweist, das das gefundene übersteigt. Ist die Wahrscheinlichkeit für die gefundene Verteilung der Atome $P(D/H) < 0.05$, so wird die Hypothese, dass die Atome in einer Ebene liegen, im allgemeinen verworfen.

IR- UND NMR-SPEKTREN

Das IR-Spektrum des Komplexes weist neben den zu erwartenden starken Banden im Bereich von 1950 cm^{-1} , die von endständigen CO-Gruppen herrühren, noch eine einzige sehr starke Bande bei 1620 cm^{-1} auf, die einer Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung zuzuordnen ist. Diese Bande tritt an der gleichen Stelle auch im



IR-Spektrum des 6-Dimethylaminofulvens auf. Diese Tatsache wird durch die beiden Grenzformeln 1 und 2 des 6-Dimethylaminofulvens gut beschrieben:

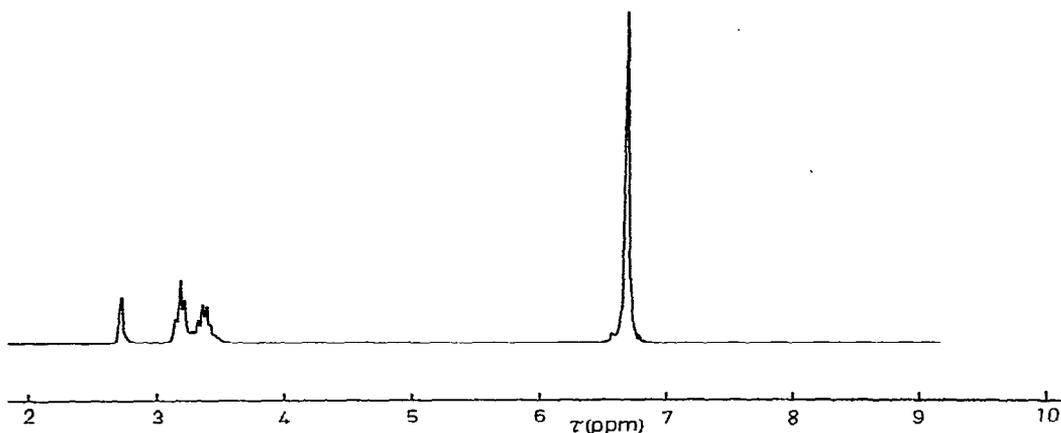


Fig. 5. ^1H -NMR-Spektrum von 6-Dimethylaminofulven.

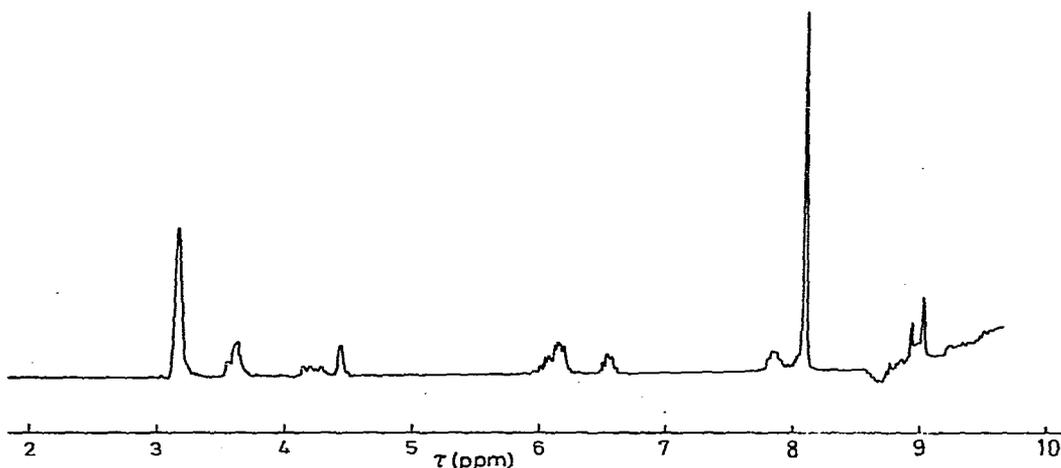


Fig. 6. ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{NCHC}_5\text{H}_3\text{CHC}_5\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_5$.

Ähnliche Verhältnisse liegen, wie die Röntgenstruktur zeigt, auch im beschriebenen Komplex vor.

Die NMR-Spektren (Fig. 5 und 6) wurden mit einem 60 MHz-Gerät der Firma Varian in Hexadeuterobenzol mit Hexamethyldisilan als externem Standard aufgenommen. Es wurde unter Luftausschluss gearbeitet. Wegen der Empfindlichkeit der Substanz in Lösung war es schwierig, Spektren guter Qualität zu erhalten. Das Spektrum des Komplexes zeigt ein Methylsingulett der Dimethylaminogruppe bei τ 8.11 ppm. Damit scheinen im Komplex die Protonen der Methylgruppen erheblich stärker abgeschirmt als die Protonen der Dimethylaminogruppe im 6-Dimethylaminofulven, deren Resonanzen bei τ 6.69 ppm auftreten. Dieser Befund ist unverständlich, da wegen des Vorliegens einer planaren Dimethylaminogruppierung ein positiviertes Stickstoffatom zu erwarten wäre.

Die Protonenresonanzen der Cyclopentadienyl- $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppierung erscheinen als Singulett bei τ 3.17 ppm. Das Signal bei τ 8.99 ppm muss aufgrund seiner Lage und Aufspaltung in ein Dublett dem Wasserstoffatom H(8) zugeordnet werden⁸ (Kopplung mit H(9), Kopplungskonstante J 5.5 Hz). Die übrigen auftretenden Resonanzen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

PRÄPARATIVER TEIL

Wegen der Luftempfindlichkeit des Komplexes muss die Herstellung unter Luftausschluss erfolgen. Da sich der Komplex in Lösung auch unter Luftausschluss nach einigen Tagen zersetzt, sollten Lösungen bald aufgearbeitet werden.

Man gibt 159 g (0.44 Mol) Dieisenenneacarbonyl, 26.6 g (0.22 Mol) 6-Dimethylaminofulven und 1 l Pentan in einen 2 l-Dreihalskolben und erwärmt unter gutem Rühren auf 40°. Dabei wechselt die Farbe des Reaktionsansatzes langsam von gelb über orange nach rotviolett. Eine Kohlenmonoxidentwicklung ist praktisch nicht zu beobachten. Nach etwa einer Stunde hat der Reaktionsansatz eine tief schwarzrote Färbung angenommen und der grösste Teil des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ hat sich aufgelöst. An den Wänden des Dreihalskolbens beginnt sich nun eine schwarze kristalline Masse abzusetzen. Man kocht noch während zwei Stunden und filtriert anschliessend durch eine grosse G3-Fritte. Die Lösung wird im Vakuum bei Raumtemperatur eingedampft und der dunkle Rückstand auf der G3-Fritte mit Benzol extrahiert. Mit diesem Benzol-extrakt nimmt man das tiefrote zähe Öl, das beim Eindampfen der Pentanlösung entstanden ist, auf und gibt die Lösung zur Auftrennung in die Komponenten auf eine 70 cm lange Säule, die vorher mit neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 1) gefüllt worden ist.

Man eluiert zunächst mit Benzol eine hellgelbe Zone von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und dann mit weiterem Benzol eine orangefarbene Substanz. Mit Benzol-Äther 10/1 als Eluens lässt sich nun der beschriebene Komplex als tief dunkelrot gefärbte Lösung eluieren. Beim Einengen im Vakuum fällt er als lackartiger schwarzroter Stoff an. Man nimmt mit wenig Benzol auf, filtriert und versetzt tropfenweise mit Hexan, wobei sich der Komplex als dunkelvioletter, kristalliner Niederschlag abscheidet.

Will man grössere Kristalle erhalten, so setzt man zur benzolischen Lösung nur so lange Hexan zu, bis die Substanz auszufallen beginnt. Man lässt eine Stunde stehen, filtriert und stellt die Lösung in die Tiefkühltruhe. Nach einigen Tagen kristallisieren dann bis zu 1 mm grosse Kristalle aus. Ausb. 980 mg (1.7% der Theorie).

Eigenschaften: Dunkelviolette Kristalle mit tiefroter Farbe löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Aceton; wenig löslich in Hexan. Zersetzungstemperatur: 200°. Gef.: C, 50.8; H, 4.3; N, 3.7; Fe, 24.2. Mol. Gew. (Kryoskopisch in Benzol, Dioxan) 467, 464. $C_{19}H_{15}NO_5Fe_2$ ber.: C, 50.8, H, 3.4; N, 3.1; Fe, 24.9; O, 17.8%. Mol. Gew. 449.05
Anmerkung: Die Gefrierpunktserniedrigung zeigt zunächst den einfachen Wert, steigt aber innerhalb einiger Stunden auf etwa das Doppelte an.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers und der BASF für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl. Herrn Dr. Klaus Hoffmann und Herrn Jürgen Kopf sei für die Bereitstellung von Rechenprogrammen und insbesondere Herrn Kopf für zahlreiche Diskussionsbeiträge bei der Bestimmung der Röntgenstruktur gedankt.

LITERATUR

- 1 E. Weiss and W. Hübel, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1186.
- 2 R. B. King and M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 801.
- 3 K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss and C. König, *Liebigs Ann. Chem.*, 661 (1963) 52.
- 4 M. R. Churchill and J. Wormald, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2239.
- 5 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch, Birmingham, 1968, Vol III, p. 276.
- 6 *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Supplement 1956-1959*. Special Publication No. 18, The Chemical Society London, 1965, pS15s.
- 7 V. Schomaker, J. Waser, R. E. Marsh and G. Bergmann, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 981.
- 8 M. L. H. Green and P. L. I. Nagy, *Advan. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 332.
- 9 M. R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 196.