

CARBONYL-METALL-KOMPLEXE VON PENTAFULVENEN

IV*. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR DES DIPHENYLFULVEN-OCTACARBONYL-DIEISENS

U. BEHRENS

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D 2 Hamburg
 13, Martin-Luther-King-Platz 6 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. August 1975)

Summary

A single-crystal X-ray diffraction study of diphenylfulveneoctacarbonyliron has been done. The molecule has a two-fold symmetry axis. Thus the two $\text{Fe}(\text{CO})_4$ groups are bound in *trans*-position to the olefinic double bonds of the five-membered ring of the diphenylfulvene. An equatorial site of the trigonal-bipyramidal $\text{Fe}(\text{CO})_5$ is occupied by the double bond. The mean $\text{Fe}-\text{C}(\text{ax})$ and $\text{Fe}-\text{C}(\text{eq})$ distances are 1.816 and 1.783 Å. Crystal data: space group $C2/c$; $a = 22.995(16)$, $b = 10.096(6)$, $c = 12.682(8)$ Å, $\beta = 124.86(3)^\circ$; $Z = 4$. With 2053 reflections for which $F_0 > 3\sigma(F_0)$, the structure has been refined anisotropically to $R = 0.037$. Hydrogen atoms were refined isotropically.

Zusammenfassung

Es wurde eine Einkristall-Strukturuntersuchung des Diphenylfulven-octacarbonyl-dieisens durchgeführt. Das Molekül besitzt eine zweizählige Symmetrieachse. Somit sind die beiden $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen in *trans*-Position und die olefinischen Doppelbindungen des Fünfrings des Diphenylfulvens gebunden. Eine äquatoriale Position des trigonal-bipyramidalen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird durch die Doppelbindung besetzt. Die Abstände $\text{Fe}-\text{C}(\text{ax})$ und $\text{Fe}-\text{C}(\text{äq})$ betragen 1.816 bzw. 1.783 Å. Kristalldaten: Raumgruppe $C2/c$; $a = 22.995(16)$; $b = 10.096(6)$, $c = 12.682(8)$ Å, $\beta = 124.86(3)^\circ$; $Z = 4$. Die Struktur wurde mit 2053 Reflexen [$F_0 > 3\sigma(F_0)$] anisotrop zu einem R -Wert von 0.037 verfeinert. Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert.

* I. Mitteilung, siehe Ref. 1; II, III, Mitteilung, siehe Ref. 4.

Einführung

6,6'-Diphenylpentafulven reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu einem Gemisch von Diphenylfulven-octacarbonyl-dieisen, Diphenylfulven-tricarbonyl-eisen und Diphenylfulven-pentacarbonyl-dieisen [2]. Die Strukturen der beiden letzten Verbindungen wurden mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie, sowie der Röntgenbeugung aufgeklärt [3,4]. Vom Diphenylfulven-octacarbonyl-dieisen, $(\text{DPF})\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, konnten keine brauchbaren NMR-Spektren erhalten werden. Somit blieb unklar, an welche zwei Doppelbindungen des Fulvensystems die beiden $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen gebunden sind. Aus diesem Grunde wurde mit der röntgenographischen Bestimmung der Struktur begonnen, zumal bei Arbeitsbeginn noch keine exakte Strukturbestimmung einer Verbindung des Typs $(\text{Olefin})\text{Fe}(\text{CO})_4$ vorlag. Inzwischen ist die Struktur vom (Acenaphthylen) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ veröffentlicht worden [5].

Experimentelles

Das Diphenylfulven-octacarbonyl-dieisen kristallisiert aus einer Hexanlösung beim Abkühlen in kleinen orangefarbenen Säulen. Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen zeigen, dass die Kristalle dem monoklinen Kristallsystem angehören und folgende systematische Auslöschungen ergeben: hkl : $h + k = 2n + 1$; $h0l$: $l = 2n + 1$. Dies führt zu den beiden möglichen Raumgruppen Cc (C_2^4 , No. 9) bzw. $C2/c$ (C_{2h}^6 , No. 15). Die Gitterkonstanten und andere kristallographische Daten sind in Tab. 1 aufgeführt.

Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurde ein Kristall der Grösse $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm auf einem automatischen Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer (Fa. Hilger & Watts) bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\theta = 30^\circ$ nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik vermessen. Sehr schwache Reflexe wurden nicht mitgemessen. Eine Zersetzung des Kristalls wurde nicht registriert.

Die Umwandlung der integrierten Intensitäten in Strukturfaktoren geschah mit Hilfe des Programms ALDASO [6]. Dabei wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen und Berücksichtigung eines idealen Graphitmonochro-

TABELLE 1
KRISTALLDATEN

Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_8$
Molgewicht	566.07 g/Mol
Raumgruppe	$C2/c$
Moleküle/Zelle	4
Berechnete Dichte	1.56 g/cm ³
Linearer Absorptionskoeff. $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	12.8 cm ⁻¹
Zellkonstanten ^a	
<i>a</i>	22.995(16) Å
<i>b</i>	10.096(6) Å
<i>c</i>	12.682(8) Å
β	124.86(3) ^o
Zellvolumen	2415.9 Å ³

^a Messtemperatur 18°C, Mo-K α , $\lambda = 0.70926$ Å (Graphit-Monochromator)

mators durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen des kleinen μR von 0.3 verzichtet werden. Insgesamt wurden 2053 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ erhalten.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Das Phasenproblem konnte mit direkten Methoden durch Anwendung des Programmsystems MULTAN [7] gelöst werden. Hierbei wurde angenommen, dass die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ vorliegt. Eine mit den erhaltenen Phasen berechnete E-Synthese zeigte sofort die Position von 16 der 19 Nicht-Wasserstoffatome. Die Position der fehlenden drei Atome [C(8), C(9), C(12)] konnte aus geometrischen Überlegungen bestimmt werden.

Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Programm ORFLS [8]) verfeinert, wobei die Summe von $w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimiert wurde. Nach der anisotropen Verfeinerung der schweren Atome wurden die Lagen der Wasserstoffatome berechnet und ihre Positionen und isotropen Temperaturfaktoren ebenfalls verfeinert. Der abschliessende R -Wert beträgt 0.0367 für 2053 Reflexe.

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Koordinaten der Atome, Temperaturfaktoren, interatomaren Abstände, Bindungswinkel und LSQ-Ebenen sind in den Tabellen 2-6 aufgeführt. Fig. 1 und

(Fortsetzung s.S. 108)

TABELLE 2
ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x/a	y/b	z/c
Fe	0.62216(2)	0.07035(4)	0.79728(4)
C(1)	0.6894(2)	0.1866(4)	0.8344(3)
C(2)	0.6770(2)	0.0043(3)	0.9600(3)
C(3)	0.6316(2)	0.9210(4)	0.7325(3)
C(4)	0.5665(2)	0.1379(3)	0.6367(3)
C(5)	0.5352(2)	0.0308(3)	0.8116(3)
C(6)	0.5568(2)	0.1626(3)	0.8486(3)
C(7)	0.5	0.2522(4)	0.75
C(8)	0.5	0.3859(4)	0.75
C(9)	0.5590(2)	0.4640(3)	0.8569(3)
C(10)	0.5829(2)	0.4442(3)	0.9845(3)
C(11)	0.6380(2)	0.5183(4)	0.0818(3)
C(12)	0.6703(2)	0.6133(4)	0.0552(4)
C(13)	0.6468(2)	0.6361(4)	0.9301(4)
C(14)	0.5910(2)	0.5625(4)	0.8323(3)
O(1)	0.7343(2)	0.2571(3)	0.8577(2)
O(2)	0.7089(1)	0.9612(3)	0.0596(2)
O(3)	0.6383(2)	0.8281(3)	0.6905(2)
O(4)	0.5342(1)	0.1790(3)	0.5350(2)
H(1)	0.548(1)	0.960(3)	0.865(2)
H(2)	0.587(1)	0.189(3)	0.931(3)
H(3)	0.557(2)	0.383(3)	0.998(3)
H(4)	0.657(2)	0.494(3)	0.179(3)
H(5)	0.713(2)	0.668(4)	0.129(3)
H(6)	0.672(2)	0.702(3)	0.909(3)
H(7)	0.578(2)	0.575(3)	0.754(3)

TABELLE 3. TEMPERATURFAKTOREN

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch: $\exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$
 Der isotrope Temperaturfaktor hat die Form: $\exp - (B \sin^2 \theta / \lambda^2)$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	$\beta_{23} \times 10^{-4}$
Fe	30.3(1)	83.5(4)	59.3(3)	-2.2(3)	21.5(2)	-5.5(4)
C(1)	44(1)	151(5)	68(3)	-17(2)	28(2)	-2(3)
C(2)	35(1)	91(4)	87(3)	1(2)	26(2)	-8(3)
C(3)	37(1)	119(4)	79(3)	7(2)	26(2)	2(3)
C(4)	36(1)	118(4)	82(3)	-1(2)	32(2)	-11(3)
C(5)	35(1)	71(3)	74(3)	6(1)	30(2)	11(2)
C(6)	32(1)	79(3)	54(3)	3(2)	21(1)	1(2)
C(7)	32(2)	78(4)	60(4)	0	27(2)	0
C(8)	33(2)	70(4)	60(4)	0	26(2)	0
C(9)	31(1)	66(3)	66(3)	1(1)	24(1)	-4(2)
C(10)	43(1)	96(4)	75(3)	-11(2)	32(2)	-11(3)
C(11)	47(2)	119(4)	77(3)	-9(2)	28(2)	-21(3)
C(12)	36(1)	124(4)	107(4)	-10(2)	25(2)	-34(3)
C(13)	43(1)	124(5)	128(4)	-21(2)	42(2)	-18(4)
C(14)	39(1)	108(4)	85(3)	-9(2)	33(2)	-4(3)
O(1)	62(1)	231(5)	117(3)	-61(2)	37(2)	-9(3)
O(2)	52(1)	140(3)	79(2)	8(2)	22(1)	18(2)
O(3)	61(1)	138(3)	117(3)	18(2)	43(2)	-29(3)
O(4)	47(1)	193(4)	78(2)	15(2)	35(1)	21(3)

B (Å²)

H(1)	1.4(6)
H(2)	1.6(6)
H(3)	1.7(6)
H(4)	3.9(8)
H(5)	5.2(9)
H(6)	4.0(8)
H(7)	4.1(8)

TABELLE 4. INTERATOMÄRE ABSTÄNDE

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
(a) Eisen—Carbonylssystem			
Fe—C(1)	1.777(4)	C(1)—O(1)	1.144(5)
Fe—C(2)	1.822(3)	C(2)—O(2)	1.124(4)
Fe—C(3)	1.789(4)	C(3)—O(3)	1.132(4)
Fe—C(4)	1.809(3)	C(4)—O(4)	1.137(4)
(b) Eisen—Ligand-Abstände			
Fe—C(5)	2.147(4)	Fe—C(6)	2.160(3)
Fe—MITT	2.036(3) ^a		
(c) C—C-Abstände im Liganden			
C(5)—C(5)'	1.472(4) ^b	C(5)—C(6)	1.404(4)
C(6)—C(7)	1.490(4)	C(7)—C(8)	1.350(6)
C(8)—C(9)	1.482(3)	C(9)—C(10)	1.395(5)
C(10)—C(11)	1.379(4)	C(11)—C(12)	1.368(4)
C(12)—C(13)	1.372(6)	C(13)—C(14)	1.385(5)
C(9)—C(14)	1.375(4)		
(d) Kohlenstoff—Wasserstoff-Abstände			
H(1)—C(5)	0.91(3)	H(2)—C(6)	0.90(3)
H(3)—C(10)	0.95(3)	H(4)—C(11)	1.07(4)
H(5)—C(12)	1.05(3)	H(6)—C(13)	1.02(3)
H(7)—C(14)	0.86(4)		

^a MITT = Mittelpunkt der koordinierten olefinischen Bindung. ^b C(5)' bezeichnet das zu C(5) symmetrie-
 verwandte Atom.

TABELLE 5. VALENZWINKEL

Atome	Winkel in °	Atome	Winkel in °
(a) Eisen-Carbonylssystem			
C(1)—Fe—C(2)	90.5(2)	C(1)—Fe—C(3)	111.2(2)
C(1)—Fe—C(4)	89.9(2)	C(1)—Fe—MITT ^a	125.5(2)
C(2)—Fe—C(3)	91.4(2)	C(2)—Fe—C(4)	178.7(2)
C(2)—Fe—MITT ^a	86.3(2)	C(3)—Fe—C(4)	89.7(2)
C(3)—Fe—MITT ^a	123.3(2)	C(4)—Fe—MITT ^a	92.5(2)
Fe—C(1)—O(1)	177.1(4)	Fe—C(2)—O(2)	177.7(4)
Fe—C(3)—O(3)	178.5(4)	Fe—C(4)—O(4)	176.4(4)
(b) Fulvenligand			
C(5)'—C(5)—C(6)	108.6(3)	C(5)'—C(5)—H(1)	118(2)
H(1)—C(5)—C(6)	126(2)	C(5)—C(6)—C(7)	108.8(3)
C(5)—C(6)—H(2)	124(2)	H(2)—C(6)—C(7)	121(2)
C(6)—C(7)—C(8)	127.4(4)	C(6)—C(7)—C(6)'	105.3(3)
C(7)—C(8)—C(9)	122.1(4)	C(8)—C(9)—C(10)	122.2(4)
C(8)—C(9)—C(14)	120.4(4)	C(10)—C(9)—C(14)	117.4(4)
C(9)—C(10)—C(11)	120.8(4)	C(9)—C(10)—H(3)	116(2)
H(3)—C(10)—C(11)	123(2)	C(10)—C(11)—C(12)	120.7(4)
C(10)—C(11)—H(4)	118(2)	H(4)—C(11)—C(12)	121(2)
C(11)—C(12)—C(13)	119.5(4)	C(11)—C(12)—H(5)	121(2)
H(5)—C(12)—C(13)	119(2)	C(12)—C(13)—C(14)	119.7(4)
C(12)—C(13)—H(6)	120(2)	H(6)—C(13)—C(14)	120(2)
C(13)—C(14)—C(9)	121.8(4)	C(13)—C(14)—H(7)	119(3)
H(7)—C(14)—C(9)	119(3)		

^a MITT = Mittelpunkt der koordinierten olefinischen Bindung.

TABELLE 6. LSQ-EBENEN, ABWEICHUNGEN ($\text{Å} \times 10^{-3}$) DER ATOME VON DEN EBENEN UND WINKEL ZWISCHEN DEN EBENEN

Folgende Ebenen sind aufgeführt:

I, Fulvensystem; II, äquatoriale Ebene des Eisencarbonyls (vgl. Fig. 4); III, Phenylgruppe

Die die jeweilige LSQ-Ebene definierenden Atome sind mit * markiert. Mit ' sind die symmetrieverwandten Atome bezeichnet.

(I)	(II)	(III)			
C(5)	-5*	C(1)	0*	C(9)	-14*
C(5)'	5*	C(3)	0*	C(10)	6*
C(6)	3*	MITT ^a	0*	C(11)	5*
C(6)'	-3*	Fe	24	C(12)	-7*
C(7)	0*	O(1)	-31	C(13)	-1*
C(8)	0*	O(3)	-1	C(14)	12*
H(1)	-372	C(5)	-68	C(8)	-17
H(1)'	372	C(6)	68	H(3)	89
H(2)	-341			H(4)	-67
H(2)'	341			H(5)	-30
H(9)	-48			H(6)	-71
Fe	1895			H(7)	-19

$\chi^2 = 3$, d.h.
 $p = 0.1$, keine
 signifikanten Ab-
 weichungen von der
 LSQ-Ebene^b

Drei Atome bilden
 stets eine exakte
 Ebene.

$\chi^2 = 27$, d.h.
 $p < 0.01$, signifikante
 Abweichungen von der
 LSQ-Ebene. Sie sind aber
 gering ($< 0.02 \text{ Å}$)

Winkel zwischen den Ebenen in Grad:

I—II 68.0

I—III 126.1

II—III 65.7

^a MITT bezeichnet den Mittelpunkt zwischen C(5) und C(6). ^b χ^2 -Test siehe Ref. 10.

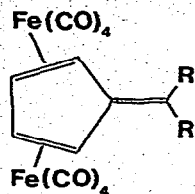


Fig. 1. Schematische Darstellung von Diphenylfulven-octacarbonyl-dieisen ($\text{R} = \text{Phenyl}$).

2 zeigen die Molekülstruktur, Fig. 3 die interatomaren Abstände, Fig. 4 die Koordination der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe und Fig. 5 eine Projektion des Zellinhalts auf die ab -Ebene.

Das Molekül besitzt eine zweizählige Symmetrieachse. Folglich sind die beiden $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen in *trans*-Position an die im Ring befindlichen Doppel-

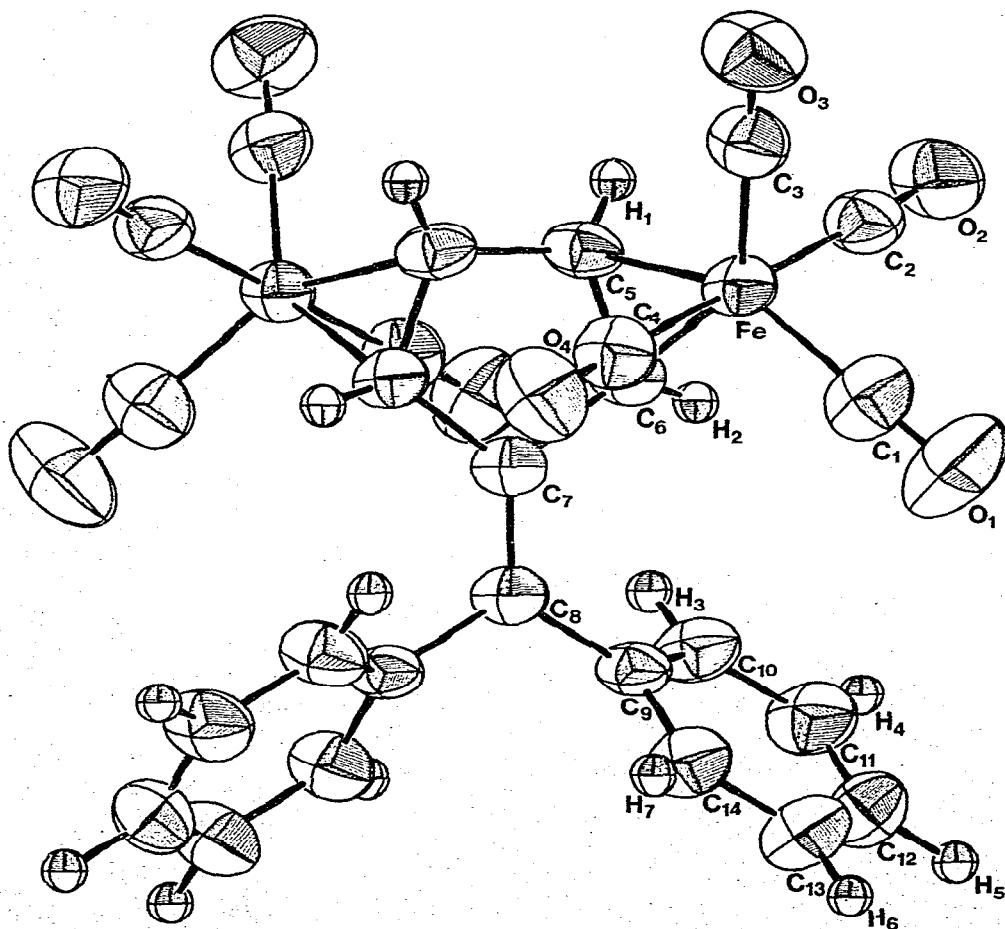


Fig. 2. Die Molekülstruktur mit Angaben der Nummerierung der Atome. Die Ellipsoide der thermischen Bewegung stellen den Bereich 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

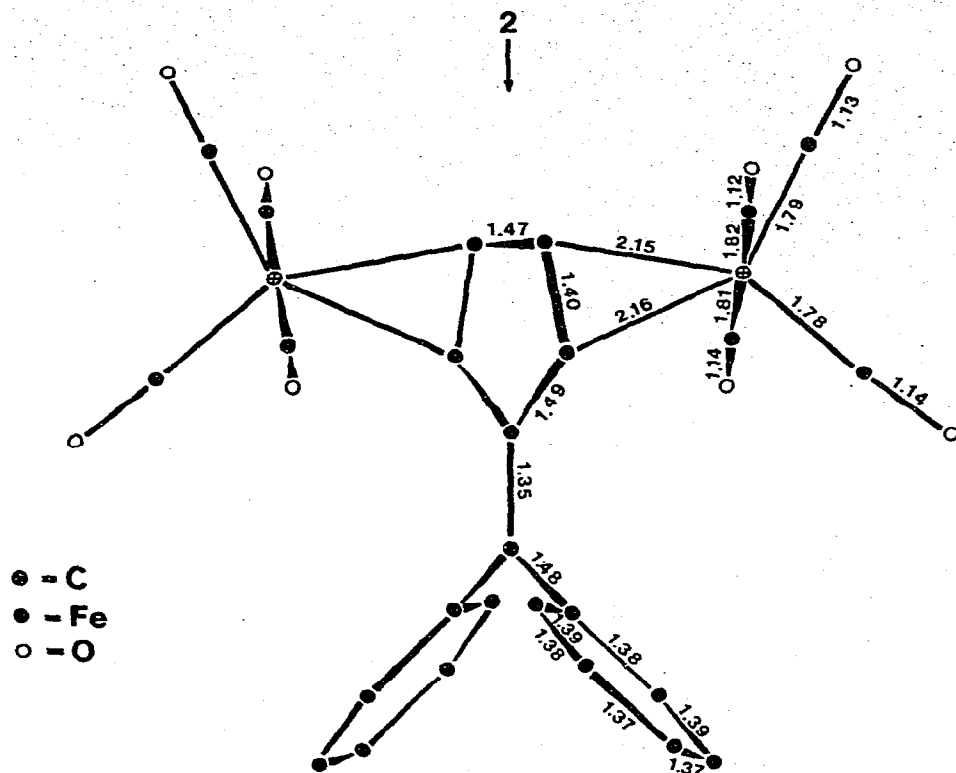


Fig. 3. Bindungsabstände im Molekül.

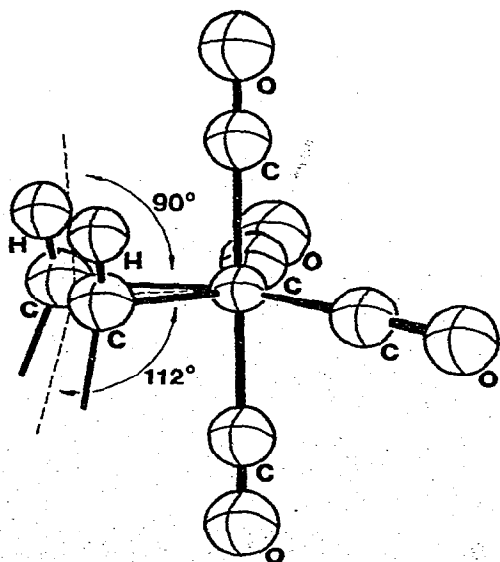


Fig. 4. Koordination des Eisenatoms.

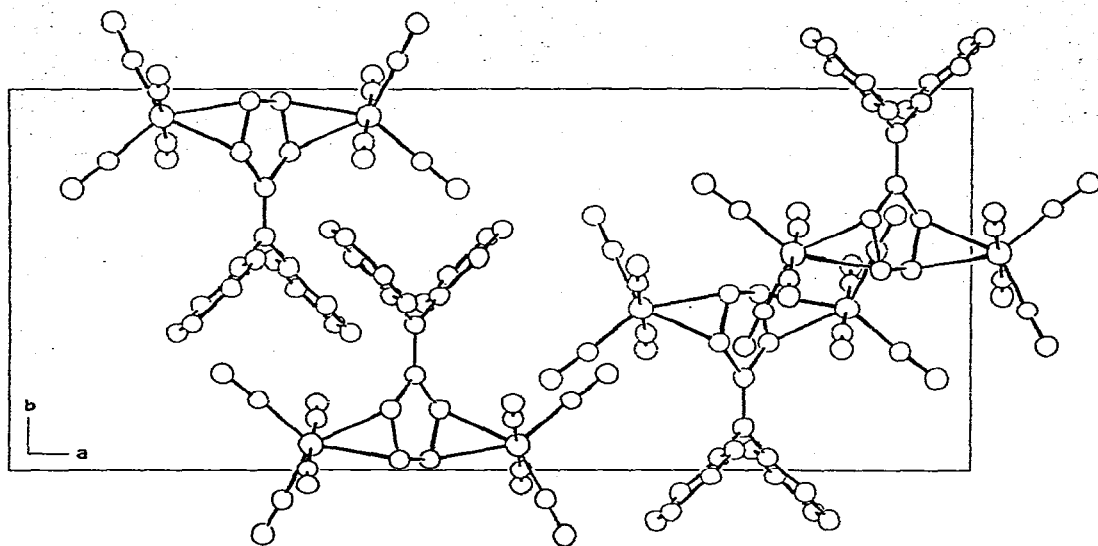


Fig. 5. Projektion des Zellinhalts entlang der c^* -Achse auf die ab -Ebene.

bindungen des Diphenylfulvens gebunden. Die Koordination am Eisen leitet sich von der trigonal-bipyramidalen Gestalt des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ab. Ein CO-Ligand in äquatorialer Position ist durch die olefinische Doppelbindung substituiert (vgl. Fig. 4). Ihre beiden Kohlenstoffatome C(5) und C(6) liegen mit den verbliebenen äquatorialen CO-Gruppen und dem Eisenatom im wesentlichen in einer Ebene (Tab. 6). (Winkel zwischen der Verbindungsachse C(5)—C(6) und der äquatorialen Ebene 5.6°). Das Fulvensystem bildet mit dieser Ebene einen Winkel von 112° . Beide axiale CO-Gruppen sind etwas weiter vom Eisenatom entfernt als die äquatorialen (Differenz: $0.033(7) \text{ \AA}$). Die Bindungsverhältnisse (Olefin) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ sind denen im kürzlich beschriebenen (Acenaphthylen) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ völlig analog [5].

Die beiden symmetrieverwandten koordinierten Doppelbindungen weisen einen Abstand von $1.404(4) \text{ \AA}$ auf. Alle anderen Abstände im Fünfring haben Werte, die auf reine Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten C-Atome hinweisen. Eine merkliche Konjugation zwischen den Doppelbindungen ist nicht mehr feststellbar. Die Wasserstoffatome am Fünfring sind um 23° aus der Ebene des Fulvensystems herausgedrückt, so dass sich für den Winkel Eisen — Mitte der koordinierten Doppelbindung — Mitte zwischen den H-Atomen ein Wert von etwa 90° ergibt (vgl. Fig. 4).

Eine Länge von $1.350(6) \text{ \AA}$ weist die nichtkomplexierte exocyclische Doppelbindung auf. Die beiden symmetrieverwandten Phenylgruppen sind über eine Einfachbindung ($1.482(3) \text{ \AA}$) an das Fulvensystem gebunden und haben einen mittleren C—C-Abstand von 1.379 \AA^* . Sie sind praktisch eben (Tab. 6). Der mittlere röntgenographische C—H-Abstand beträgt 0.97 \AA [9].

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

Dank

Herrn Prof. Dr. E. Weiss und der DFG sei für die Zuverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers und den Herren Dr. K. Hoffmann, K. Hoffmann, Dr. J. Kopf und dem Institut für Mineralogie der Universität Hamburg für das Überlassen von Rechenprogrammen gedankt.

Literatur

- 1 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 335.
- 2 E. Weiss und W. Hübel, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1186.
- 3 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) C64.
- 4 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 399, 435.
- 5 F.A. Cotton, P. Lahnerta, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 116.
- 6 J. Kopf, K. Hoffmann und K. Hoffmann, Unveröffentlichtes Programm, 1974.
- 7 J.P. Declercq, T. Germain, P. Main, M.M. Woolfson, Programm MULTAN, 1974.
- 8 W.R. Busing, K.O. Martin, H.A. Levy, Programm ORFLS, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee.
- 9 M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1213.
- 10 G.H. Stout, L.H. Jensen, *X-Ray structure Determination*, London, 1968, S. 422.