

## KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR EINES SILA-FERRA-CYCLOPENTANS

U. SCHUBERT\* und A. RENGSTL

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. August 1978)

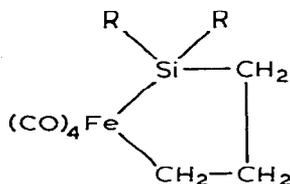
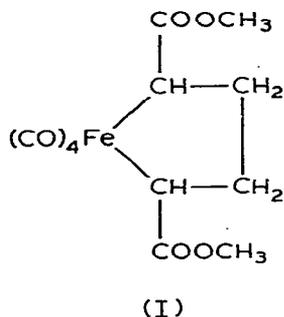
### Summary

The structure of 2,2,2,2-tetracarbonyl-1,1-dichloro-1-sila-2-ferracyclopentane was determined by X-ray diffraction. The iron atom has a distorted octahedral coordination, the five-membered ring chair conformation; Fe—Si 230.7(2) pm, Fe—C(7) 215.7(5) pm.

### Zusammenfassung

Die Struktur von 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-dichlor-1-sila-2-ferra-cyclopentan wurde durch Röntgenbeugung bestimmt. Das Eisen-Atom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, der Fünfring besitzt Sesselkonformation. Fe—Si 230.7(2) pm, Fe—C(7) 215.7(5) pm.

Metalla-cyclopentane sind Zwischenstufen bei verschiedenen metall-katalysierten Reaktionen, etwa bei der Dimerisierung von Olefinen und verwandten Reaktionen [1] und möglicherweise bei der Olefin-Metathese [2]. Da diese Metallocyclen weit weniger als ihre offenkettigen Analoga zur thermischen Zersetzung neigen, sind ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften gut untersucht worden. Von den an einigen Vertretern durchgeführten Röntgenstrukturanalysen [3] sei im Zusammenhang mit dieser Arbeit besonders die des Eisen-Komplexes I hervorgehoben [3a].



(II) R = Alkyl, Aryl, Alkoxy

(IIa) R = Cl

Komplexe, in denen eines der metallgebundenen Ring-Kohlenstoff-Atome durch ein Silicium-Atom ersetzt ist, waren bis vor kurzem nur wenig untersucht. Gerade solche 1-Sila-2-metalla-cyclopentane könnten sich jedoch bei dem steigenden Interesse an Stabilisierungsmöglichkeiten und Reaktionen von Sila-Olefinen,  $R_2Si=CR'_2$  [4], im Hinblick auf die oben genannten Olefin-Reaktionen als von Bedeutung erweisen. Sila-ferra-cyclopentane II wurden erstmals von Lappert et al. durch thermische Reaktion von  $Fe_2(CO)_9$  mit einer Reihe 1,1-di- oder 1-mono-substituierter Silacyclobutane dargestellt [5]. Bei unseren Versuchen Silaolefin-Komplexe durch UV-Licht-Bestrahlung von Silacyclobutanen mit Metallcarbonylen (z.B.  $W(CO)_6$ ,  $(\pi-C_5H_5)Mn(CO)_3$ ) in aliphatischen oder aromatischen Lösungsmitteln zu erhalten, haben wir ebenfalls, wenn auch in geringen Ausbeuten, Sila-metalla-cyclopentane isolieren können [6].

Erste Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von Sila-metallacyclopentanen wurden inzwischen an einem der Eisen-Komplexe II ( $R = CH_3$ ) durchgeführt [7]. Ihre strukturelle Charakterisierung beschränkte sich bisher auf die üblichen spektroskopischen Methoden, versuchte Röntgenstruktur-Analysen blieben erfolglos [7]. Letztere sind jedoch nicht nur zur Beschreibung dieser Verbindungsklasse wünschenswert, sondern auch aufgrund der Tatsache, dass Sila-metalla-cyclopentane die einzigen zur Zeit bekannten Komplexe sind, in denen gleichzeitig Metall-Kohlenstoff- und Metall-Silicium- $\sigma$ -Bindungen vorliegen und somit deren unmittelbaren Vergleich erlauben.

Für unsere Röntgenstruktur-Analyse haben wir 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-dichlor-1-sila-2-ferra-cyclopentan (IIa) ausgewählt, das die brauchbarsten Kristalle lieferte.

### Experimentelles

IIa wurde nach der Original-Vorschrift [5a] dargestellt und aus Pentan bei  $-78^\circ C$  kristallisiert. Ein Kristall der ungefähren Grösse  $0.25 \times 0.3 \times 0.35$  mm wurde in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen und auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> mit Kühleinrichtung LT-1 montiert. Die Bestimmung der Zellkonstanten (s. Tabelle 1) und die Intensitätsmessungen ( $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 0.9^\circ$ , 1762 unabhängige Reflexe,  $2\theta \geq 49^\circ$ ) wurden bei  $-30^\circ C$  mit Hilfe von Mo- $K_\alpha$ -Strahlung durchge-

(Fortsetzung s. S. 327).

TABELLE 1  
KRISTALLDATEN<sup>a</sup>

Summenformel	$C_7H_6Cl_2FeO_4Si$
Molekulargewicht	309.0
Raumgruppe	$P2_1/c$
Moleküle/Zelle	4
Zellkonstanten: $a$	1300.5(7) pm
$b$	724.1(5) pm
$c$	1250.5(8) pm
$\beta$	$97.60(5)^\circ$
$V$	$1167 \times 10^6$ pm <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	$1.76$ g cm <sup>-3</sup>
Linearer Absorpt. koef. $\mu(Mo-K_\alpha)$	$18.7$ cm <sup>-1</sup>

<sup>a</sup> Mo- $K_\alpha$  ( $\lambda$  71.069 pm, Graphit-Monochromator), Messtemp.  $-30^\circ C$ .

TABELLE 2

## ATOM-PARAMETER

Für die Wasserstoff-Atome wurden konstante isotrope Temperaturfaktoren ( $B = 5.0$ ) verwendet. Der Temperaturfaktor  $T$  ist gegeben durch:  $T = \exp \left[ -\frac{1}{4} \times (B_{11}h^2a^2 + B_{22}h^2b^2 + B_{33}h^2c^2 + 2B_{12}h_1h_2ac + 2B_{13}h_1h_3ac + 2B_{23}h_2h_3bc) \right]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ .

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Fe	0.29172(6)	0.68194(10)	0.18070(6)	2.77(3)	2.30(3)	1.81(3)	0.05(3)	0.57(2)	-0.03(3)
Si	0.2245(1)	0.4135(2)	0.1002(1)	3.08(7)	2.30(6)	2.10(6)	-0.01(6)	0.96(5)	-0.10(5)
Cl(1)	0.3328(1)	0.2330(2)	0.0610(1)	4.85(8)	3.01(7)	4.01(7)	0.96(6)	1.83(6)	-0.23(6)
Cl(2)	0.1319(1)	0.4489(2)	-0.0466(1)	4.12(8)	4.50(8)	2.53(6)	-0.28(6)	0.04(5)	-0.47(5)
C(5)	0.1428(4)	0.3139(7)	0.1955(4)	4.4(3)	3.0(3)	3.5(3)	-0.6(3)	1.9(2)	0.4(2)
C(6)	0.1035(4)	0.4786(7)	0.2539(4)	3.4(3)	3.7(3)	3.2(2)	0.0(2)	1.7(2)	0.1(2)
C(7)	0.1900(4)	0.6073(8)	0.2938(4)	4.0(3)	3.7(3)	2.5(2)	0.2(2)	1.7(2)	-0.1(2)
C(1)	0.1773(5)	0.7949(8)	0.1146(4)	3.7(3)	2.5(3)	3.3(3)	-0.4(2)	1.1(2)	-0.5(2)
C(2)	0.3362(5)	0.8832(8)	0.2648(4)	3.8(3)	3.4(3)	2.5(2)	-0.6(2)	0.8(2)	0.4(2)
C(3)	0.3689(4)	0.7245(8)	0.0732(4)	3.0(3)	3.4(3)	2.7(2)	-0.5(2)	0.3(2)	-0.1(2)
C(4)	0.3808(4)	0.5273(8)	0.2566(4)	3.5(3)	3.3(3)	2.7(2)	-0.5(2)	0.7(2)	-0.2(2)
O(1)	0.1047(3)	0.8676(6)	0.0745(3)	4.2(2)	3.9(2)	5.2(2)	1.1(2)	0.1(2)	0.2(2)
O(2)	0.3643(3)	1.0050(6)	0.3155(3)	6.5(3)	3.4(2)	3.0(2)	-1.0(2)	0.6(2)	-1.1(2)
O(3)	0.4157(3)	0.7504(8)	0.0049(3)	4.8(2)	6.5(3)	2.7(2)	-1.5(2)	1.4(2)	-0.5(2)
O(4)	0.4357(3)	0.4279(6)	0.3070(3)	4.8(2)	4.7(2)	4.6(2)	1.1(2)	-0.2(2)	1.1(2)
H(51)	0.1820	0.2307	0.2472						
H(52)	0.0857	0.2413	0.1591						
H(61)	0.0665	0.4390	0.3116						
H(62)	0.0546	0.5464	0.2038						
H(71)	0.1611	0.7167	0.3240						
H(72)	0.2300	0.5469	0.3577						

TABELLE 3

INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad)

Fe—C(1)	180.0(6)	C(1)—O(1)	113.7(7)
Fe—C(2)	184.5(6)	C(2)—O(2)	111.9(7)
Fe—C(3)	180.7(5)	C(3)—O(3)	112.9(7)
Fe—C(4)	179.1(6)	C(4)—O(4)	114.2(7)
Fe—C(7)	215.7(5)		
Fe—Si	230.7(2)	Si—Cl(1)	207.5(2)
Si—C(5)	185.5(6)	Si—Cl(2)	207.4(2)
C(5)—C(6)	151.5(8)		
C(6)—C(7)	150.4(8)		
C(7)—Fe—Si	81.5(2)	C(7)—Fe—C(2)	89.3(2)
C(2)—Fe—C(3)	97.3(3)	Si—Fe—C(3)	92.0(2)
C(1)—Fe—C(4)	164.8(3)		
C(2)—Fe—C(4)	93.4(3)	C(7)—Fe—C(4)	84.1(2)
C(3)—Fe—C(4)	96.7(3)	Si—Fe—C(4)	83.5(2)
C(2)—Fe—C(1)	94.6(3)	C(7)—Fe—C(1)	83.1(2)
C(3)—Fe—C(1)	95.0(3)	Si—Fe—C(1)	86.6(2)
Fe—C(7)—C(6)	114.3(4)	Fe—Si—Cl(1)	115.69(8)
C(7)—C(6)—C(5)	111.9(5)	Fe—Si—Cl(2)	115.12(8)
C(6)—C(5)—Si	105.1(4)	Cl(1)—Si—Cl(2)	101.88(8)
C(5)—Si—Fe	105.1(2)	C(5)—Si—Cl(1)	111.1(2)
		C(5)—Si—Cl(2)	107.9(2)

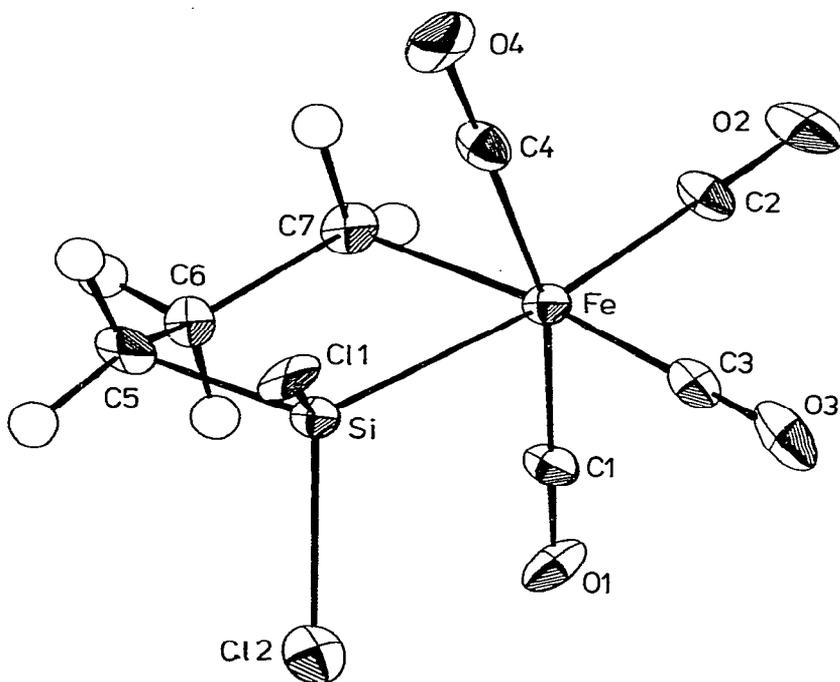


Fig. 1. Eine Ansicht des Sila-ferra-cyclopentans Iia.

führt. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur wurden 1401 Strukturaktoren mit  $F_0 \geq 4.0 \sigma(F_0)$  erhalten. Die Lagen der Schweratome wurden durch MULTAN, die der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome durch eine Differenz-Fourier-Synthese und die der Wasserstoff-Atome durch Berechnung nach idealer Geometrie erhalten. Anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoff-Atome (unter Konstanthaltung der Parameter der Wasserstoff-Atome) nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte gegen einen abschliessenden  $R$ -Wert von  $R_w = 0.043$  ( $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ ;  $1/w = \sigma^2(F_o) + 0.0001 F_o^2$ ). In Tabelle 2 sind die Atom-Parameter von IIa, in Tabelle 3 die wichtigsten sich daraus berechnenden intramolekularen Abstände und Winkel wiedergegeben. Figur 1 zeigt eine Ansicht von IIa.

## Diskussion

Das Eisen-Atom in II ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Verzerrung äussert sich in zweierlei Hinsicht: (1) Die axialen CO-Liganden C(1), O(1) bzw. C(4), O(4) sind zum Heterocyclus hin verbogen, der Winkel C(1)—Fe—C(4) beträgt nur  $164.8^\circ$ . Eine Analyse intermolekularer Kontakte ergibt keinen Anhaltspunkt, dass Gitterkräfte dafür verantwortlich sein könnten. Von der Verbiegung sind beide CO-Liganden ungefähr gleich stark betroffen. (2) Der Winkel Si—Fe—C(7) ist auf  $81.5^\circ$  verkleinert. Die Verkleinerung erfolgt in der Koordinationsebene des Eisens, d.h. die Atome C(2), C(3), C(7), Si und Fe sind wie bei ideal oktaedrischer Koordination koplanar. Zum Ausgleich ist der Winkel C(2)—Fe—C(3) auf  $97.3^\circ$  aufgeweitet.

In oktaedrischen Komplexen  $(CO)_5ML$  sind die zu L *cis*-ständigen Liganden zu L hin verbogen, wenn M—L eine M—C- $\sigma$ -Bindung oder eine M—Si-Bindung ist [8]. Nimmt man an, dass in IIa sowohl zur Fe—CH<sub>2</sub>- als auch zur Fe—Si-Bindung hin eine solche Winkel-Verkleinerung stattfindet, erklärt sich die beobachtete Verzerrung des Koordinations-Oktaeders zwanglos aus der Überlagerung beider Verbiegungen. Diese Überlegung sollte allgemein für Komplexe *cis*-(CO)<sub>4</sub>ML<sub>2</sub> gültig sein, in denen die M—L-Bindung einen geringeren Doppelbindungscharakter besitzt als die Bindung zwischen M und den axialen CO-Liganden. Tatsächlich wird im Komplex I eine analoge Verzerrung beobachtet (C(Ring)—Fe—C(Ring)  $84.7(2)^\circ$ , C<sub>ax</sub>—Fe—C<sub>ax</sub>  $170.3(2)$  [3a]), ebenso in *cis*-(CO)<sub>4</sub>Fe(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> [9b], dort jedoch in einer durch sterische Wechselwirkungen der Ethylgruppen etwas verfälschten Form.

Die CO-Liganden in IIa weichen nur geringfügig von der Linearität ab. Ihre Fe—C-Bindungslängen sind mit Ausnahme von Fe—C(2) gleich lang. Im Gegensatz zur Alkylgruppe bewirkt also die Silylgruppe einen starken *trans*-Effekt.

Der Heterocyclus besitzt Sessel-Konformation (Torsionswinkel C(5)—Si—Fe—C(7) =  $5.3^\circ$ ), mit einem Winkel von  $46.0^\circ$  zwischen den aus C(5), Si, Fe, C(7) bzw. C(5), C(6), C(7) gebildeten besten Ebenen. Ring-Kohlenstoff-Atome und Silicium sind annähernd tetraedrisch konfiguriert. Die bei metallgebundenen Silylgruppen, R<sub>3</sub>Si—M, stets zu beobachtende Vergrösserung der Winkel R—Si—M [10—13] wird in IIa für die Chlor-Substituenten ebenfalls und im üblichen Ausmass beobachtet. Die Si—Cl-Abstände in IIa (207.4 pm) sind etwas länger als die in SiCl<sub>3</sub>-Komplexen gefundenen (203—206 pm [10,11c,13a]).

Eisen—Kohlenstoff-Einfachbindungslängen in Alkyl-Komplexen des Typs

(CO)<sub>4</sub>FeL<sub>2</sub> [3a,9] bzw. (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeL [14] schwanken zwischen 207 und 216 pm. Mit 215.7 pm liegt der Abstand Fe—C(7) in IIa am oberen Ende dieser Skala. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, theoretische Längen von Metall—Silicium-Einfachbindungen zu berechnen (s. z.B. [8b,10]), um den Grad der durch  $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Wechselwirkung verursachten Bindungsverkürzung abschätzen zu können. Wie besonders an einer Reihe von Kobalt- [11] und Mn/Re-Komplexen [12] gezeigt werden konnte, wirken sich Elektronegativitäts-Unterschiede von Substituenten am Silicium, Änderungen der Elektronendichte am Metall sowie sterische Einflüsse unmittelbar auf die Länge der Metall—Silicium-Bindung aus. Unter weitgehender Umgehung dieser Schwierigkeiten bietet die Struktur von IIa erstmals die Gelegenheit, die Verkürzung der Fe—Si-Bindung durch Vergleich mit der Fe—C-σ-Bindung, Fe—C(7), im gleichen Komplex relativ genau zu bestimmen: Die Differenz der Bindungslängen Fe—Si und Fe—C(7) beträgt 15 pm, die der kovalenten Radien von Si und C jedoch 40 pm [15]. Nimmt man an, dass Fe—C(7) eine reine Einfachbindung ist, dann ist der Fe—Si-Abstand in IIa 25 pm kürzer als für eine Einfachbindung zu erwarten. Letztere sollte dann ungefähr 255 pm betragen.

## Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. E.O. Fischer und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- (a) F.-W. Grevels, D. Schulz und E. Körner von Gustorf, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **13** (1974) 534; (b) J.X. McDermott, J.F. White und G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 6521 und die dort zit. Literatur; (c) J. Mantzaris und E. Weissberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 1880.
- R.H. Grubbs und T.K. Brunck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 2538.
- (a) C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Cryst. Struct. Commun.*, **5** (1976) 215; (b) G. Ingrosso, A. Immirzi und L. Porri, *J. Organometal. Chem.*, **60** (1973) C35; (c) P. Diversi, G. Ingrosso, A. Immirzi und M. Zocchi, *J. Organometal. Chem.*, **104** (1976) C1; (d) A.R. Fraser, P.H. Bird, S.A. Bezman, J.R. Shapley, R. White und J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 597.
- L.E. Gusel'nikov, N.S. Nametkin und V.M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 18 und die dort zit. Literatur.
- (a) C.S. Cundy, M.F. Lappert, J. Dubac und P. Mazerolles, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 910; (b) C.S. Cundy und M.F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, **144** (1978) 317.
- U. Schubert und A. Rengstl, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- C.S. Cundy und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 665.
- (a) L. Pauling, *Acta Cryst. B*, **34** (1978) 746; (b) A.D. Berry, E.R. Corey, A.P. Hagen, A.G. MacDiarmid, F.E. Saalfeld und B.B. Wayland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 185.
- (a) P.J. Meunier-Piret, P. Piret und M. van Meerssche, *Acta Cryst.*, **19** (1965) 85; (b) M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 185.
- L. Manojlović-Muir, K.W. Muir und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 447.
- (a) A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, R.N.F. Simpson, B.J. Aylett und J.A. Campbell, *J. Organometal. Chem.*, **14** (1968) 279; (b) K. Emerson, P.R. Ireland und W.T. Robinson, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 436; (c) W.T. Robinson und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 1208.
- (a) B.K. Nicholson, J. Simpson und W.T. Robinson, *J. Organometal. Chem.*, **47** (1973) 403; (b) M.C. Couldwell und J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 714; (c) M.C. Couldwell, J. Simpson und W.T. Robinson, *J. Organometal. Chem.*, **107** (1976) 323.
- K.W. Muir und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 440; (b) K.W. Muir, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2663.
- J.K.P. Ariyaratne, A.M. Bierrum, M.L.H. Green, M. Ishaq, C.K. Prout und M.G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1309.
- L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1973.