

Preliminary communication

BIS[TRICARBONYL(η^4 -CYCLOPENTADIENON)EISEN]-HYDROCHINON

K.-J. JENS und E. WEISS*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. Januar 1981)

Summary

The crystal structure of the title compound has been determined by X-ray methods. It contains a hydroquinone molecule linked to two tricarbonyl(cyclopentadienone)iron units via hydrogen bonds. The compound is formed in the carbonylation reaction of acetylene with pentacarbonyliron in an aqueous alcoholic medium.

Bei Versuchen zur Carbonylierung von Alkinen und Olefinen in Gegenwart von Metallcarbonylen beobachteten Reppe et al. [1] die Bildung von Hydrochinon, als sie C_2H_2 und CO mit $Fe(CO)_5$ in wässrig-alkoholischem Medium umsetzten. Das gebildete Hydrochinon lag dabei überwiegend in Form einer gelben Komplexverbindung $FeC_{11}H_7O_5$ vor, aus welcher es durch Behandlung mit Wasser oder Säure in Freiheit gesetzt werden konnte. Gleichzeitig entstand eine weitere eisenorganische Verbindung der Zusammensetzung $FeC_8H_4O_4$. Über die Konstitution dieser Eisenverbindungen konnten damals noch keine Aussagen gemacht werden. Die Verbindung $FeC_8H_4O_4$ wurde später [2,3] als Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen erkannt und durch eine Röntgenstruktur völlig gesichert [4]. Die erstgenannte Verbindung erwies sich als ein Addukt dieses Cyclopentadienon-Komplexes mit Hydrochinon: $[(Cyclopentadienon)Fe(CO)_3]_2 \cdot \text{Hydrochinon} = 2 (FeC_{11}H_7O_5)$. Wir schlugen damals bereits Wasserstoffbrücken zwischen den phenolischen OH-Gruppen und den O-Atomen der beiden Cyclopentadienon-Liganden vor.

Da das Addukt bei vermindertem Druck unzersetz sublimierbar ist, erschien eine gedrungene Molekülgestalt, jedenfalls in der Gasphase, wahrscheinlich (Fig. 1 in [3]).

Eine nunmehr durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt grundsätzlich die früheren Strukturannahmen. Im Festzustand liegt jedoch kein gefaltetes Molekül vor (vgl. Fig. 1).

(Fortsetzung s. S. C30)

TABELLE 1

ATOMPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN VON [(Cyclophenadienon)Fe(CO)₃]₂ · Hydrochinon

| Atom | x/a | y/b | z/c | U ₁₁ (U) | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|-------|------------|------------|------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Fe | 0.23093(7) | 0.12051(4) | 0.31545(4) | 0.0505(3) | 0.0333(2) | 0.0408(3) | 0.0025(2) | 0.0025(2) | -0.0002(2) |
| C(1) | 0.3775(3) | 0.2185(3) | 0.2575(3) | 0.065(2) | 0.047(2) | 0.066(3) | 0.004(2) | 0.008(2) | -0.001(2) |
| C(2) | 0.4049(6) | 0.0186(3) | 0.2861(3) | 0.060(2) | 0.050(2) | 0.058(2) | -0.003(2) | 0.000(2) | 0.003(2) |
| C(3) | 0.3230(5) | 0.1422(3) | 0.4456(3) | 0.049(2) | 0.052(2) | 0.055(2) | 0.002(2) | 0.009(2) | 0.003(2) |
| C(4) | -0.0922(5) | 0.1310(3) | 0.3873(3) | 0.043(2) | 0.041(2) | 0.054(2) | 0.003(2) | 0.002(2) | -0.002(2) |
| C(5) | -0.0244(6) | 0.0306(3) | 0.3483(3) | 0.057(2) | 0.034(2) | 0.056(2) | 0.002(2) | 0.003(2) | -0.006(2) |
| C(6) | -0.0038(6) | 0.0385(3) | 0.2433(3) | 0.065(3) | 0.050(2) | 0.051(2) | -0.008(2) | -0.003(2) | -0.006(2) |
| C(7) | -0.0189(6) | 0.1442(3) | 0.2164(3) | 0.067(2) | 0.059(2) | 0.046(2) | 0.013(2) | -0.010(2) | -0.003(2) |
| C(8) | -0.0488(6) | 0.2014(3) | 0.3041(3) | 0.037(2) | 0.037(2) | 0.060(2) | 0.008(2) | -0.001(2) | 0.006(2) |
| C(9) | -0.1477(5) | 0.4218(3) | 0.4972(2) | 0.041(2) | 0.045(2) | 0.043(2) | -0.004(2) | 0.006(1) | -0.002(2) |
| C(10) | 0.0563(5) | 0.3970(3) | 0.5018(3) | 0.046(2) | 0.040(2) | 0.054(2) | 0.000(2) | 0.004(2) | 0.010(2) |
| C(11) | -0.2038(5) | 0.5259(3) | 0.4961(3) | 0.032(2) | 0.053(2) | 0.053(2) | 0.000(2) | 0.000(2) | 0.006(2) |
| O(1) | 0.4678(5) | 0.2816(2) | 0.2195(3) | 0.098(3) | 0.070(2) | 0.112(3) | 0.026(2) | 0.022(2) | -0.024(2) |
| O(2) | 0.5140(5) | -0.0458(2) | 0.2660(2) | 0.088(2) | 0.066(2) | 0.100(2) | -0.022(2) | -0.002(2) | 0.029(2) |
| O(3) | 0.3723(5) | 0.1545(3) | 0.5284(2) | 0.083(2) | 0.107(3) | 0.047(2) | -0.010(2) | -0.008(1) | -0.004(2) |
| O(4) | -0.1548(4) | 0.1517(2) | 0.4721(2) | 0.067(2) | 0.048(2) | 0.067(2) | 0.001(1) | 0.022(1) | 0.000(1) |
| O(5) | -0.3002(4) | 0.3480(2) | 0.4935(2) | 0.044(1) | 0.048(2) | 0.089(2) | -0.010(1) | 0.012(1) | -0.004(1) |
| H(1) | -0.018(5) | -0.023(3) | 0.387(3) | 0.056(11) | | | | | |
| H(2) | 0.017(6) | -0.011(3) | 0.197(3) | 0.064(12) | | | | | |
| H(3) | -0.018(5) | 0.171(3) | 0.151(3) | 0.052(10) | | | | | |
| H(4) | -0.070(5) | 0.266(3) | 0.310(3) | 0.054(11) | | | | | |
| H(5) | -0.245(7) | 0.289(4) | 0.489(3) | 0.082(16) | | | | | |
| H(6) | 0.096(5) | 0.330(3) | 0.506(3) | 0.052(10) | | | | | |
| H(7) | -0.338(5) | 0.544(3) | 0.492(2) | 0.044(9) | | | | | |

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $T = \exp[-2\pi^2(a^*h^2 U_{11} + b^*k^2 U_{22} + c^*l^2 U_{33} + 2a^*b^*hk U_{12} + 2a^*c^*hl U_{13} + 2b^*c^*kl U_{23})]$. Für die isotropen Temperaturfaktoren (H-Atome) gilt: $T = \exp[-8\pi^2 U(\sin^2 \theta)/\lambda^2]$; U_{ij} and U in 10^4 pm².

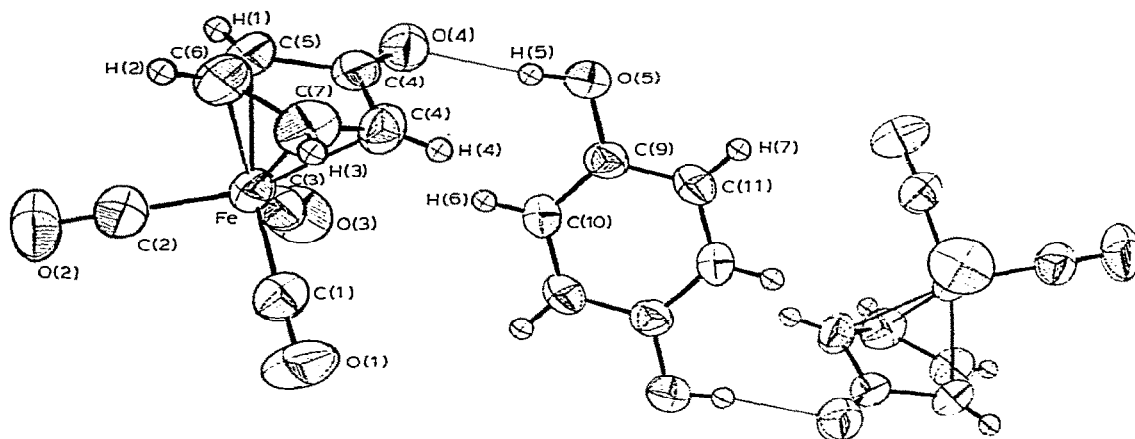


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des $[(\text{Cyclopentadienon-Fe}(\text{CO})_3)_2 \cdot \text{Hydrochinon}]$.

TABELLE 2

ATOMABSTÄNDE UND -WINKEL MIT STANDARDABWEICHUNGEN FÜR
 $[(\text{Cyclopentadienon})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2 \cdot \text{Hydrochinon}$

| Atome | Abstand (pm) | Atome | Winkel ($^\circ$) |
|--------------------------------|--------------|--------------------------------|---------------------|
| <i>Cyclopentadienon-System</i> | | | |
| Fe—C(4) | 237.7(3) | C(4)—C(5)—C(6) | 109.3(3) |
| Fe—C(5) | 210.1(4) | C(5)—C(6)—C(7) | 108.0(4) |
| Fe—C(6) | 205.6(4) | C(6)—C(7)—C(8) | 108.2(4) |
| Fe—C(7) | 205.9(4) | C(8)—C(4)—C(5) | 101.8(3) |
| Fe—C(8) | 211.0(4) | C(4)—C(5)—H(1) | 119.9(3) |
| C(4)—C(5) | 146.7(5) | C(6)—C(5)—H(1) | 130.3(3) |
| C(5)—C(6) | 140.2(5) | C(5)—C(6)—H(2) | 130.6(3) |
| C(6)—C(7) | 140.5(5) | C(6)—C(7)—H(3) | 126.0(2) |
| C(7)—C(8) | 139.4(5) | C(8)—C(7)—H(3) | 125.7(2) |
| C(8)—C(4) | 146.2(5) | C(7)—C(8)—H(4) | 128.5(3) |
| C(4)—O(4) | 124.0(4) | C(4)—C(8)—H(4) | 120.1(3) |
| C(5)—H(1) | 85.5(4) | C(8)—C(4)—O(4) | 129.1(3) |
| C(6)—H(2) | 90.2(4) | C(5)—C(4)—O(4) | 128.8(3) |
| C(7)—H(3) | 92.9(3) | C(7)—C(6)—H(2) | 121.3(5) |
| C(8)—H(4) | 84.1(4) | | |
| <i>Fe-Carbonyl-System</i> | | | |
| Fe—C(1) | 178.2(4) | Fe—C(1)—O(1) | 178.7(4) |
| Fe—C(2) | 179.5(4) | Fe—C(2)—O(2) | 179.0(4) |
| Fe—C(3) | 180.8(4) | Fe—C(3)—O(3) | 176.9(3) |
| C(1)—O(1) | 113.7(4) | C(1)—Fe—C(2) | 93.3(2) |
| C(2)—O(2) | 113.6(4) | C(2)—Fe—C(3) | 97.7(2) |
| C(3)—O(3) | 113.2(4) | C(3)—Fe—C(1) | 97.9(2) |
| <i>Hydrochinon-System</i> | | | |
| C(9)—C(10) | 137.6(5) | C(10)—C(9)—C(11) | 118.8(3) |
| C(11) ^a —C(10) | 138.5(5) | C(9)—C(10)—H(6) | 120.3(2) |
| C(9)—C(11) | 138.8(5) | C(11) ^a —C(10)—H(6) | 118.8(2) |
| C(10) ^a —C(11) | 138.5(5) | C(9)—C(11)—H(7) | 120.1(2) |
| C(9)—O(5) | 137.8(4) | C(10) ^a —C(11)—H(7) | 119.6(2) |
| C(10)—H(6) | 89.8(4) | C(10)—C(9)—O(5) | 123.1(3) |
| C(11)—H(7) | 90.7(3) | C(11)—C(9)—O(5) | 118.0(3) |
| O(5)—H(5) | 84.1(5) | C(11) ^a —C(10)—C(9) | 120.9(1) |
| O(4)—H(5) | 188.3(5) | C(10) ^a —C(11)—C(9) | 120.2(1) |
| | | C(9)—O(5)—H(5) | 107.6(3) |

^aDurch das Symmetriezentrum erzeugtes Atom.

Kristalldaten und Strukturbestimmung. $C_{22}H_{14}O_{10}Fe_2$. $a = 657.0(2)$, $b = 1284.6(7)$, $c = 1317.8(5)$ pm, $\beta = 93.20(3)^\circ$, $V = 1112.5 \times 10^6$ pm³, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$, $\rho_{\text{rönt}} = 1.63$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 6.64$ cm⁻¹.

Ein Kristall ($0.4 \times 0.2 \times 0.1$ mm³, aus Ether/Hexan-Lösung) wurde bis $\theta = 22^\circ$ mit Mo- K_α -Strahlung vermessen und ergab 2160 symmetrieunabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mittels Direkt-Methoden (Shel-X [5]) gelöst und anisotrop (H-Atom isotrop) bis $R = 0.0338$ verfeinert. Atomparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 1, Atomabstände und -winkel in Tab. 2 angegeben.

Diskussion

Das Molekül ist zentrosymmetrisch, die Normalen zum Cyclopentadienon- und Hydrochinon-Ring schliessen einen Winkel von 83.4° ein (Berechnung der Besten Ebenen mit Programm XANADU [6]). Die Struktur von (Cyclopentadienon)Fe(CO)₃ wurde bereits früher [4] ausführlich diskutiert. Im Hydrochinon-Addukt treten nur geringfügige Abweichungen der Abstände und -winkel auf. Insbesondere nimmt die Fe(CO)₃-Gruppe bezüglich des Cyclopentadienon-Rings die gleiche Orientierung ein, sodass C(3)O(3) mit C(4)O(4) annähernd deckungsgleich liegen. Charakteristisch ist ferner die aus der "Butadien-Ebene" des Rings (C(5)–C(8)) herausgehobene Ketogruppe (Winkel 16.1° im Hydrochinon-Addukt, 19.9° im (Cyclopentadienon)Fe(CO)₃). Eine Erklärung hierfür wurde früher [4] auf der Grundlage des HMO-Modells gegeben. Auch die Atomabstände für die Wasserstoffbrückenbindung O(5)–H(5): 84 pm und O(4)–H(5): 188 pm entsprechen den Erwartungswerten.

Literatur

- 1 W. Reppe und H. Vetter, *Ann. Chem.*, 582 (1953) 133.
- 2 E. Weiss, R.G. Merényi und W. Hübel, *Chem. Ind.*, (1960) 407.
- 3 E. Weiss, R.G. Merényi und W. Hübel, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1170.
- 4 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 237.
- 5 G. Sheldrick, *Programs for crystal structure determination*, Cambridge, 1975.
- 6 P. Roberts and G. Sheldrick, *XANADU, Programs for crystallographic calculations*, Cambridge, 1975.