

## [Fe(CO)( $\eta^4$ -C<sub>4</sub>Ph<sub>3</sub>OMe)(NO)(PPh<sub>3</sub>)] [BF<sub>4</sub>], ein kationischer $\eta^4$ -Cyclobutadien-Eisen-Komplex

Ulrich Behrens, Klaus-Joachim Jens, Jürgen Kopf, Thomas Valéri und Erwin Weiss \*

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

(Eingegangen den 14. Januar 1988)

### Abstract

Reaction of the  $\eta^3$ -oxocyclobutenyl complex Fe(CO)( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>) with [Me<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] yields the title compound [Fe(CO)( $\eta^4$ -C<sub>4</sub>Ph<sub>3</sub>(OMe))(NO)(PPh<sub>3</sub>)] [BF<sub>4</sub>] (**3**). An X-ray diffraction study of **3** shows it to be a cyclobutadieneiron complex with a chiral cation (monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a$  9.817(4),  $b$  17.853(6),  $c$  20.926(9) Å,  $\beta$  97.84(9)°,  $Z$  4,  $R_w$  0.036).

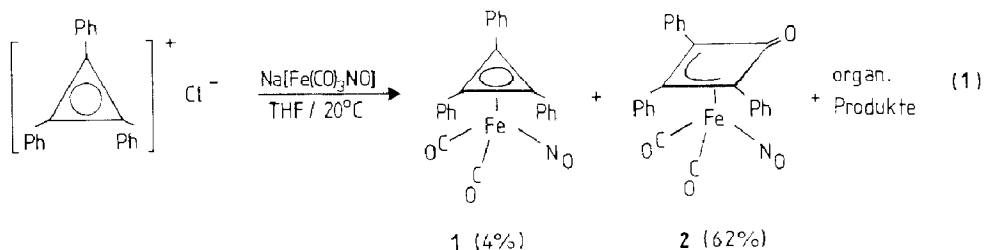
### Zusammenfassung

Die Reaktion des  $\eta^3$ -Oxocyclobutenyl-Komplexes Fe(CO)( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>CO)(NO)(PPh<sub>3</sub>) mit [Me<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] ergibt die Titelverbindung [Fe(CO)( $\eta^4$ -C<sub>4</sub>Ph<sub>3</sub>(OMe))(NO)(PPh<sub>3</sub>)] [BF<sub>4</sub>] (**3**). Nach einer Röntgenstrukturanalyse stellt **3** einen Cyclobutadien-Komplex mit einem chiralen Kation dar (monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a$  9.817(4),  $b$  17.853(6),  $c$  20.926(9) Å,  $\beta$  97.84(9)°,  $Z$  4,  $R_w$  0.036).

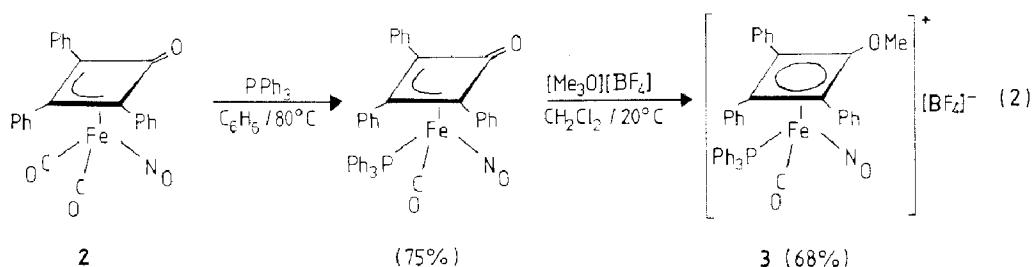
### Einführung

Die Umsetzung von 1,2,3-Triphenylcyclopropenyl-bromid mit Natrium-tri-carbonylnitrosylferrat (–1) wurde bereits 1962 beschrieben [1]. Erst in neuerer Zeit [2,3] gelang der Nachweis, dass es sich bei einem der Reaktionsprodukte (**1**) um  $\eta^3$ -Triphenylcyclopropenyl-dicarbonylnitrosyleisen handelt. Das Hauptprodukt (62%) der Reaktion (Gl. 1) ist aber der  $\eta^3$ -Oxocyclobutenyl-Komplex [Fe(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>CO)(NO)] (**2**), dessen Ligand aus dem Cyclopropenyl-System durch

Ringerweiterung entsteht. Sowohl **1** als auch **2** wurden bereits röntgenographisch untersucht [3].



Die relativ leichte Zugänglichkeit von **2** führte zu weiteren chemischen Untersuchungen an dieser Verbindung [3] (Gl. 2).



So konnte durch Behandlung mit  $\text{PPh}_3$  ein CO-Ligand substituiert werden. Die anschliessende Alkylierung der Ketogruppe mit  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  ergab die Titelverbindung **3** als weiteres Beispiel eines kationischen  $\eta^4$ -Cyclobutadien-eisen-Komplexes [3]. Die bisher bekannten Beispiele dieser Verbindungsklasse wurden durch Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-R}_4\text{C}_4)$  mit  $[\text{NO}][\text{PF}_6]$  erhalten [4]. Röntgenographische Strukturuntersuchungen an kationischen Cyclobutadien-Komplexen wurden bisher nur in sehr wenigen Fällen durchgeführt [5].

## Experimentelles

Der Komplex **3** kristallisiert aus einem Dichlormethan/Diethylether-Gemisch in Form dunkelroter Nadeln. Kristallgrösse  $0.46 \times 0.15 \times 0.08$  mm; Bestimmung der Gitterkonstanten mittels Diffraktometer-System Syntex  $P2_1$ . Datensammlung mit Vierkreisdiffraktometer Hilger & Watts; Mo- $K_\alpha$ ,  $\theta/2\theta$ -Abtastung,  $\theta \leq 20^\circ$ ,  $h$  -9 bis 9,  $k$  0 bis 17,  $l$  0 bis 19, 3328 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1791 signifikant ( $|F| \geq 4\sigma(|F|)$ ); keine Absorptions-Korrektur.

*Kristalldaten.*  $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{FeNO}_3\text{P}$ ,  $M$  773.4 g mol $^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  9.817(4),  $b$  17.853(6),  $c$  20.926(9) Å,  $\beta$  97.84(9)°,  $V$  3633 Å $^3$ ,  $Z$  4,  $D_x$  1.412 g cm $^{-3}$ , Mo- $K_\alpha$ ,  $\mu$  4.70 cm $^{-1}$ .  $F(000)$  1592,  $T$  293 K.

Die Struktur wurde mittels Patterson-Methoden (SHELX-76 [6]) gelöst. Die Verfeinerung erfolgte mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoff-Atome und berechneten H-Atomlagen (gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor). Mit 479 verfeinerten Parametern ergab sich abschliessend  $R$  0.056,  $R_w$  0.036 ( $w = 1.155/(\sigma^2(|F|) + 0.00003|F|^2)$ ). Zeichnungen erfolgten mit dem Programm SCHAKAL [7].

Tabelle 1

Atomparameter von  $[\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_3\text{OMe})(\text{NO})(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ 

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
Fe	0.32870(14)	0.32408(7)	0.12634(6)	0.0355(13)
P(1)	0.1974(3)	0.2165(1)	0.1296(1)	0.038(3)
O(1)	0.0964(7)	0.4205(3)	0.1506(3)	0.074(9)
C(1)	0.1841(10)	0.3825(4)	0.1405(4)	0.044(11)
O(2)	0.6447(6)	0.3519(3)	0.1153(3)	0.044(7)
C(2)	0.5157(10)	0.3556(5)	0.0867(4)	0.033(11)
O(3)	0.4937(7)	0.2957(4)	0.2451(3)	0.079(9)
N	0.4239(7)	0.3073(4)	0.1972(3)	0.051(9)
C(3)	0.4045(9)	0.4101(4)	0.0760(4)	0.028(11)
C(31)	0.3908(9)	0.4913(5)	0.0858(5)	0.038(11)
C(32)	0.4110(9)	0.5243(5)	0.1465(4)	0.047(13)
C(33)	0.3977(10)	0.5999(6)	0.1526(5)	0.055(13)
C(34)	0.3565(9)	0.6439(5)	0.1001(6)	0.057(14)
C(35)	0.3321(9)	0.6119(6)	0.0401(4)	0.045(13)
C(36)	0.3485(9)	0.5363(5)	0.0330(4)	0.045(13)
C(4)	0.3291(9)	0.3562(5)	0.0320(4)	0.036(11)
C(41)	0.2283(10)	0.3701(4)	-0.0262(4)	0.033(11)
C(42)	0.2635(10)	0.3529(4)	-0.0860(5)	0.050(12)
C(43)	0.1755(12)	0.3715(5)	-0.1409(4)	0.067(15)
C(44)	0.0520(11)	0.4067(5)	-0.1380(5)	0.060(20)
C(45)	0.0174(10)	0.4225(5)	-0.0781(5)	0.049(12)
C(46)	0.1047(11)	0.4063(5)	-0.0230(4)	0.044(12)
C(5)	0.4389(10)	0.3004(5)	0.0464(4)	0.032(11)
C(51)	0.4762(10)	0.2295(5)	0.0204(4)	0.035(11)
C(52)	0.6069(11)	0.2008(5)	0.0387(4)	0.047(13)
C(53)	0.6478(11)	0.1357(6)	0.0146(5)	0.059(14)
C(54)	0.5612(13)	0.0953(5)	-0.0298(5)	0.060(20)
C(55)	0.4282(12)	0.1226(6)	-0.0492(4)	0.060(20)
C(56)	0.3870(10)	0.1888(5)	-0.0247(4)	0.045(12)
C(6)	0.7011(8)	0.4158(4)	0.1540(3)	0.058(11)
C(71)	0.2914(11)	0.1347(5)	0.1613(4)	0.041(12)
C(72)	0.4319(12)	0.1312(5)	0.1578(4)	0.050(14)
C(73)	0.5031(11)	0.0667(7)	0.1764(5)	0.062(15)
C(74)	0.4377(13)	0.0055(6)	0.1976(4)	0.050(20)
C(75)	0.2986(13)	0.0091(6)	0.2019(4)	0.058(15)
C(76)	0.2261(10)	0.0739(6)	0.1829(4)	0.049(13)
C(81)	0.0719(11)	0.2319(5)	0.1856(4)	0.037(12)
C(82)	0.1086(10)	0.2695(5)	0.2423(5)	0.046(12)
C(83)	0.0141(15)	0.2883(5)	0.2834(5)	0.060(15)
C(84)	-0.1182(14)	0.2641(7)	0.2676(5)	0.070(20)
C(85)	-0.1587(11)	0.2242(6)	0.2117(6)	0.070(20)
C(86)	-0.0629(11)	0.2076(5)	0.1708(5)	0.051(13)
C(91)	0.1004(9)	0.1863(5)	0.0550(4)	0.037(11)
C(92)	0.0166(11)	0.2382(5)	0.0198(5)	0.047(13)
C(93)	-0.0490(11)	0.2189(7)	-0.0406(6)	0.070(20)
C(94)	-0.0303(12)	0.1510(8)	-0.0660(5)	0.070(20)
C(95)	0.0439(12)	0.0983(6)	-0.0308(6)	0.070(20)
C(96)	0.1174(10)	0.1150(6)	0.0292(5)	0.052(13)
F(1)	0.3383(7)	0.4647(4)	0.7364(3)	0.095(9)
F(2)	0.4873(6)	0.5458(3)	0.7035(3)	0.083(8)
F(3)	0.3524(7)	0.4752(3)	0.6308(3)	0.103(9)
F(4)	0.2640(7)	0.5684(4)	0.6848(3)	0.103(10)
B	0.3579(15)	0.5145(8)	0.6869(7)	0.050(20)

## Ergebnisse und Diskussion

Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 1, ausgewählte Atomabstände und Winkel in Tab. 2 aufgeführt \*.

Figur 1 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung des Kations mit einer der Tab. 1 entsprechenden Atomnumerierung.

Ein Vergleich mit dem neutralen  $\eta^4$ -Cyclobutadien-Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)]$  [8] und dem  $\eta^3$ -Oxocyclobutenyl-Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{Ph}_3\text{CO})(\text{NO})]$  [3] zeigt, dass es sich bei der hier untersuchten Verbindung um einen  $\eta^4$ -Cyclobutadien-Komplex handelt. Die Koordination des zentralen Eisen-Atoms ist pseudo-tetraedrisch, wenn man das Cyclobutadien-System vereinfachend als einzähnigen

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) mit Standardabweichungen von  $[\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_3\text{OMe})(\text{NO})(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$

Fe-P	2.319(3)	C(2)-Fe-C(3)	40.0(3)
Fe-N	1.669(6)	C(3)-Fe-C(4)	41.6(3)
Fe-C(1)	1.818(9)	C(4)-Fe-C(5)	40.7(3)
Fe-C(2)	2.189(10)	C(5)-Fe-C(2)	38.7(3)
Fe-C(3)	2.058(8)	C(1)-Fe-C(3)	90.0(4)
Fe-C(4)	2.056(9)	C(1)-Fe-N	108.3(4)
Fe-C(5)	2.154(9)	C(1)-Fe-P	91.2(3)
		N-Fe-P	94.1(2)
<i>Cyclobutadien-System</i>			
C(2)-C(3)	1.457(13)	C(2)-C(3)-C(4)	87.7(6)
C(3)-C(4)	1.462(11)	C(3)-C(4)-C(5)	91.3(6)
C(4)-C(5)	1.468(12)	C(4)-C(5)-C(2)	88.1(7)
C(5)-C(2)	1.441(12)	C(5)-C(2)-C(3)	92.6(7)
C(2)-O(2)	1.326(11)	C(2)-O(2)-C(6)	118.5(6)
O(2)-C(6)	1.464(9)		
C(3)-C(31)	1.473(12)	<i>Phenylgruppen (gemittelte Abstände)</i>	
C(4)-C(41)	1.483(12)	Ph(C(31)-36))	1.374(14)
C(5)-C(51)	1.444(12)	Ph(C(41)-46))	1.376(14)
		Ph(C(51)-56))	1.381(14)
<i>Carbonyl- und Nitrosyl-Gruppen</i>			
C(1)-O(1)	1.139(11)	Fe-C(1)-O(1)	177.8(7)
N-O(3)	1.153(8)	Fe-N-O(3)	177.7(7)
<i>PPh<sub>3</sub>-Gruppe und BF<sub>4</sub>-Anion</i>			
P-C(71)	1.805(10)	C(71)-P-C(81)	104.0(4)
P-C(81)	1.833(11)	C(71)-P-C(91)	105.1(4)
P-C(91)	1.798(8)	C(81)-P-C(91)	106.1(4)
B-F(1)	1.397(15)	F-B-F min.	106.5(9)
B-F(2)	1.388(15)	max.	113.5(10)
B-F(3)	1.362(15)		
B-F(4)	1.330(16)		

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52959, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

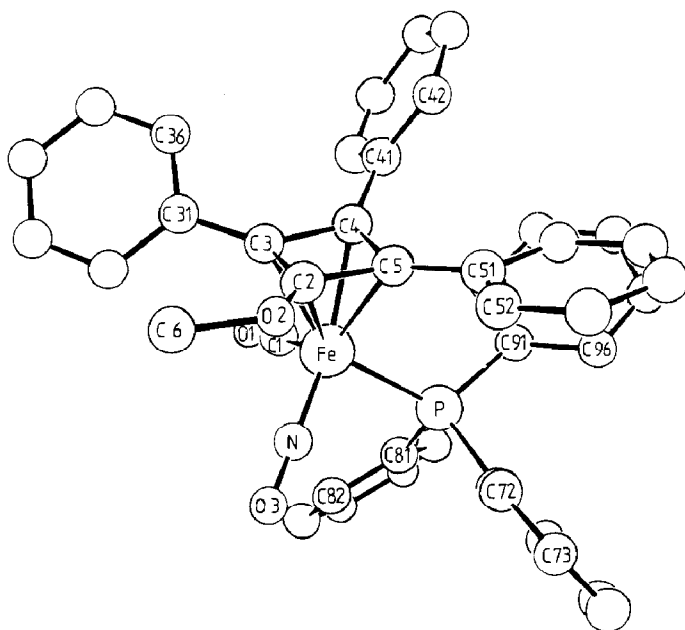
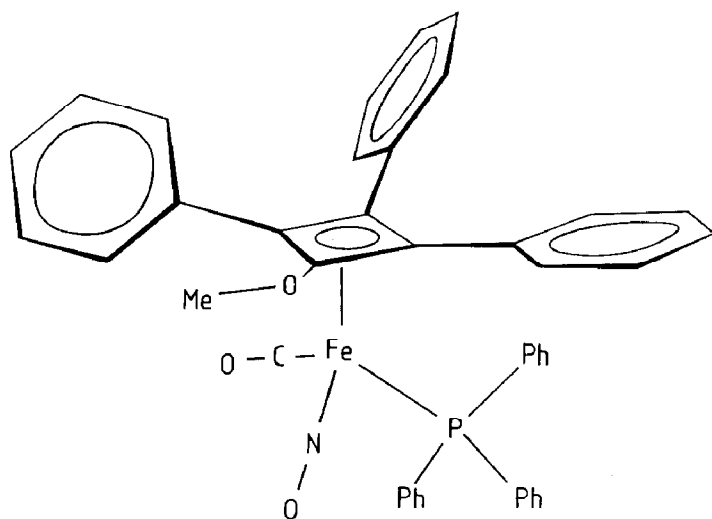


Fig. 1. Struktur des Kations von 3 im Kristall; links Strichzeichnung, rechts SCHAKAL-Zeichnung mit Atombezeichnung.

Liganden betrachtet. Im Vierring liegen ausgeglichene C–C-Abstände vor (Mittelwert 1.45 Å), die sich auch kaum von den Werten in ungeladenen Cyclobutadien-Komplexen unterscheiden [5]. Grössere Schwankungen zeigen die Abstände zwischen Fe und den Ring-C-Atomen (2.06 bis 2.15 Å), wohl wegen der Asymmetrie des (chiralen) Moleküls. Auffallend ist schliesslich der kurze Abstand C(2)–O(2) in der Methoxy-Gruppe von nur 1.33 Å. Hier besteht weitgehende Analogie zum Methoxytropylium-Kation in  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{OMe})][\text{BF}_4]$  [9].

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

## Literatur

- 1 C.E. Coffey, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 118.
- 2 R.P. Hughes, J.M.J. Lambert, J.W. Reisch und K.L. Smith, *Organometallics*, 1 (1982) 1403.
- 3 K.-J. Jens, T. Valéri und E. Weiss, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2872.
- 4 A. Efraty, R. Bystrek, J.A. Geaman, S.S. Sandhu, Jr., M.H.A. Huang und R.H. Herber, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1269.
- 5 A. Efraty, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 691 und dort zit. Lit.
- 6 G. Sheldrick, *SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge (1976).
- 7 E. Keller, *SCHAKAL*, Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg (1981).
- 8 M.I. Davis und S. Speed, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 401.
- 9 U. Behrens, J. Kopf, K. Lal und W.E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 193.