

Journal of Organometallic Chemistry, 376 (1989) C15–C19
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20249PC

Preliminary communication

**Effektive Synthese und Kristallstruktur
 von $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$**

J. Heck * und W. Massa

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-str., D-355 Marburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. Juli 1989)

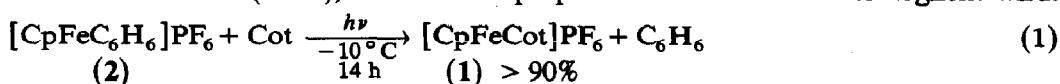
Abstract

$[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (C_8H_8 = cyclooctatetraene) is obtained in high yields by the photolysis of $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ in the presence of an excess of C_8H_8 . An X-ray diffraction study of $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ has confirmed the η^6 -bonding mode of the C_8H_8 ligand, which had been shown to exist by NMR spectroscopy. The uncomplexed C,C double bond is strongly bent away from the plane of the coordinated C_8 -unit of the C_8H_8 ligand.

Einkernige gemischte Sandwichverbindungen der Zusammensetzung $[\text{CpMCot}]^{n+}$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{R}_5$, $\text{R} = \text{H}$, Me ; $\text{Cot} = \text{C}_8\text{H}_8$) sind von einigen Übergangsmetallen M bekannt ($n = 0$; $\text{M} = \text{Ti}$, Zr , [1], Cr [2], Mn [3], Co , Rh [4]; $n = 1$: $\text{M} = \text{Mo}$ [5], Fe , Ru [6]). Für diese Komplexe konnten spektroskopisch η^8 -, η^6 - und η^4 -koordinierte Cot-Liganden nachgewiesen werden. Strukturanalytisch genauer charakterisiert wurden dagegen bisher nur die η^8 -Cot-Komplexe der Gruppe 4 des Periodensystems [1]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine effiziente Synthese von $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-Cot})]\text{PF}_6$ (1) im Grammasstab sowie dessen Einkristallstrukturanalyse.

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese von 1 geht auf eine Vorschrift von Gill und Mann zurück, die eine CH_2Cl_2 -Lösung von $[\text{CpFe}(p\text{-Xylol})]\text{PF}_6$ mit einem Überschuss an Cot in einem Pyrex-Rohr mit Sonnenlicht bestrahlen liessen und 1 in Milligrammengen erhielten [6a]. Wir haben eine CH_2Cl_2 -Lösung/Suspension von $[\text{CpFeC}_6\text{H}_6]\text{PF}_6$ (2) im Grammasstab in einer Bestrahlungsapparatur in Gegenwart eines Cot-Überschusses dem UV-Licht einer Hg-Hochdrucklampe ausgesetzt und konnten 1 mit über 90% Ausbeute isolieren (Gl. 1), so dass eine präparative Chemie mit 1 ermöglicht wird.



* Neue Anschrift: Instituut voor Anorganische Chemie, Universiteit Nijmegen, Toernooiveld, NL-6525 EO Nijmegen (The Netherlands).

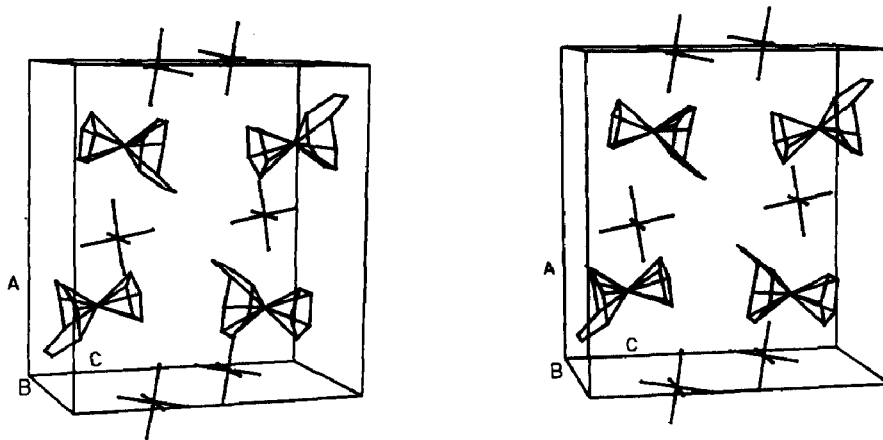


Fig. 1. Stereo-Darstellung der Elementarzelle von $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-Cot})]\text{PF}_6$ (1).

Aus der CH_2Cl_2 -Lösung des Produktes konnten orangerote Kristalle isoliert werden, deren Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichte.

Danach enthält die Elementarzelle von 1 jeweils vier Komplexkationen und -anionen (Fig. 1), die jeweils spiegelsymmetrisch aufgebaut sind. Die Spiegelebene des Kations verläuft dabei durch die Atome C5 und Fe sowie senkrecht zur Cot-Hauptebene.

Wie in vergleichbaren Komplexen fast immer beobachtet wird, zeigen in beiden Ringsystemen die Auslenkungsellipsoide (Fig. 2, A) besonders grosse Ausdehnung in den Ringebenen. Es kann nicht entschieden werden, ob dies allein auf thermische Schwingung (Libration um die Metall-Ring-Achse) oder auch auf entsprechende Lagefehlordnung zurückzuführen ist. Durch diesen Effekt ist die Genauigkeit der geometrischen Daten (Tab. 1) reduziert. Auch konnten deshalb die H-Atome nicht lokalisiert werden.

Der Cp-Ring ist wie erwartet planar, im η^5 -Modus am Fe-Zentrum gebunden, und die Fe,C-Abstände (206(2)–207(1) pm, Tab. 2) gleichen im Rahmen der

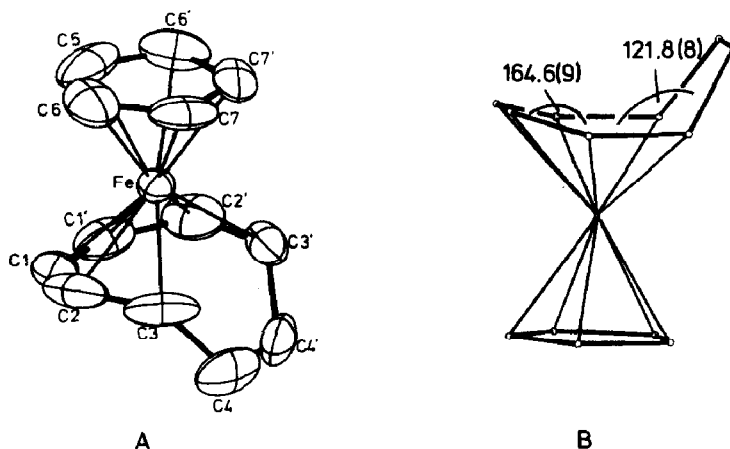


Fig. 2. A, ORTEP-Darstellung [7] des Kation-Komplexes $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-Cot})]^+$ (1^+) (die Auslenkungsellipsoide geben 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder); B, perspektivische Darstellung von (1^+).

Tabelle 1

Ausgewählte Strukturparameter von $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-Cot})]\text{PF}_6$ (**1**)

Abstände (pm)					
Fe–C1	209(1)	Fe–C2	202(1)	Fe–C3	213(1)
Fe–C5	206(2)	Fe–C6	207(1)	Fe–C7	206(1)
C1–C2	134(2)	C2–C3	139(2)	C3–C4	151(2)
C4–C4'	135(2)	C5–C6	136(2)	C6–C7	138(2)
C7–C7'	139(2)	P–F	152.9(1)		
Fe–E2 ^a	124(6)	Fe–E4 ^a	170.3(6)		
Ebenenwinkel ^a (°)					
E1–E2	121.8(8)	E2–E3	164.6(9)	E4–E2	1.3(5)

^a Die Ebenen sind wie folgt definiert: E1, C3,3',C4,4'; E2, C2,2',C3,3'; E3, C1,1',2,2'; E4, C5C6,6',C7,7'.

Messgenauigkeit denen im Ferrocen [8]. In Übereinstimmung mit NMR-spektroskopischen Daten [6a] findet man für den Cot-Ring eine η^6 -Koordination (Fig. 2, A). Die Bindung zwischen den nichtkoordinierten C-Atomen C4 und C4' entspricht mit der Länge 135(2) pm einer C,C-Doppelbindung, während die Abstände von C4 bzw. C4' zu C3 bzw. C3' mit 151(2) pm normalen C,C-Einfachbindungen zuzuordnen sind. In Übereinstimmung mit der Annahme einer freien Doppelbindung wird IR-spektroskopisch eine C,C-Valenzschwingung bei 1687 cm^{-1} gefunden. Im Vergleich zur entsprechenden Schwingung in $\text{CpCr}(\eta^6\text{-Cot})$, das aufgrund spektroskopischer Ergebnisse eine sehr ähnliche Struktur haben muss [2b], ist diese Schwingung als Folge der positiven Ladung in **1** um mehr als 40 cm^{-1} hypsochrom verschoben. Die nichtkomplexierte C_2 -Einheit ist in auffälliger Weise vom Metallzentrum weggebogen; der Winkel zwischen den Ebenen C3,3',4,4' und C2,2',3,3' beträgt etwa 120° , so dass die Struktur des Kations an einen Cocktail-Sessel erinnert (Fig. 2, B).

Die η^6 -Koordination des Cot-Ringes zum Fe-Zentrum führt zu unterschiedlichen Fe,C-Bindungslängen: die kürzesten Fe,C-Abstände beobachtet man zwischen dem Metall und den mittleren C-Atomen C2,2' (202 ± 1 pm), die längsten Fe,C-Bindungen treten zwischen Fe und den C-Atomen C3,3' (213 ± 1 pm) auf, die durch die freie Doppelbindung überbrückt werden. Als Folge der unterschiedlichen

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	0.2603(1)	0.75	0.7022(2)	0.0516(7)
C1	0.1857(8)	0.669(2)	0.5683(9)	0.097(8)
C2	0.249(1)	0.556(2)	0.5999(9)	0.110(7)
C3	0.3446(9)	0.923(2)	0.6156(9)	0.104(6)
C4	0.4046(6)	0.834(2)	0.5337(9)	0.115(7)
C5	0.160(2)	0.75	0.821(2)	0.15(2)
C6	0.214(1)	0.889(2)	0.832(1)	0.114(9)
C7	0.3049(8)	0.837(2)	0.8492(7)	0.101(7)
P	0.5118(3)	0.25	0.8140(4)	0.065(2)
F1	0.6200(6)	0.25	0.793(1)	0.146(6)
F2	0.4906(8)	0.25	0.694(1)	0.191(8)

Abstände zwischen dem Zentralatom und dem η^6 -Fragment des Cot-Liganden tritt in diesem Ligandteil eine leichte Faltung mit dem Winkel 164.5° zwischen den Ebenen C1,1',2,2' und C2,2',3,3' auf (Fig. 2, B).

Solche Faltungen sind für η^6 -gebundene Cot-Liganden offenbar charakteristisch, da sie sowohl in $(\eta^4\text{-Cot})\text{Fe}(\eta^6\text{-Cot})$ [9] als auch in $(\eta^6\text{-Cot})\text{Mo}(\text{CO})_3$ [10] strukturanalytisch belegt werden konnten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in der Standard-Schlenktechnik mit im Hochvakuum ausgeheizten Glasgeräten unter Inertgas (N_2) und in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden von Lösungen von **1** in Aceton- d_6 am 300 MHz-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker erhalten. Die IR-Messungen wurden an Nujol-Verreibungen von **1** mit KBr-Platten mit dem Perkin-Elmer 577 Gitterspektrometer vorgenommen.

Darstellung von $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-Cot})]\text{PF}_6$. 2.18 g (6.34 mmol) $[\text{CpFeC}_6\text{H}_6]\text{PF}_6$ werden in etwa 200 ml CH_2Cl_2 gelöst/suspendiert und in Gegenwart von 10 ml (88.5 mmol) frisch destilliertem Cot bei -10°C 14 h mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Fa. Heraeus) bestrahlt. Die Reaktionslösung wird filtriert, der Rückstand mit CH_2Cl_2 solange extrahiert, bis das Filtrat farblos abläuft. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und über Nacht auf -30°C abgekühlt. Man erhält 0.98 g orangerote Kristalle. Erneutes Einengen und Übersichten der Lösung mit der gleichen Volumenmenge Hexan erhöht die Ausbeute an **1** auf 2.23 g (6.03 mmol; 95.1%). Die Hauptmenge an Cot kann destillativ wieder zurückgewonnen werden. IR, Nujol, KBr, cm^{-1} : 3115(m), 3062(w), 1687(m), 1332(m), 1261(sw), 1140(w), 1050(m), 1000(m), 928(s), 830(ss, breit), 787(s), 735(m), 630(m), 554(s). $^1\text{H-NMR}$ (die Zuordnung erfolgte aufgrund eines 2D- $^1\text{H-COSY}$ -Experimentes), δ (ppm): 7.178(H1,1',dd), 6.520(H3,3',d), 6.361(H2,2',m), 5.350(H_{Cp} ,s), 4.806(H4,4',d) rel. $\delta(\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CHD}_2)$ 2.005 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$, δ (ppm): 134.0(C4,4'), 103.9, 97.7, 92.1(C1,1',3,3'), 83.6(C_{Cp}) rel. $\delta(\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3)$ 29.9 ppm.

Kristallstrukturbestimmung. Ein plättchenförmiger Einkristall (ca. $0.28 \times 0.22 \times 0.1$ mm) wurde mit Mo-K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei 293 K vermessen. Die Gitterkonstanten der orthorhombischen Elementarzelle (Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$) wurden aus den Beugungswinkeln von 25 starken Reflexen zu a 14.285(4), b 8.006(10), c 12.487(2) Å verfeinert; d_c 1.721 g cm^{-3} . Die Intensitätsmessung erfolgte mit ω -scans über $(0.7 + 0.35 \text{ tg } \theta)^\circ$ und zusätzlich jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Insgesamt wurden bei variabler Messzeit mit max. 20 s/Reflex 1473 Reflexe bis θ 25° ($+h$, $+k$, $+l$) registriert, von denen 846 unabhängige Reflexe mit $F_o > 3\sigma$ verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenzfourier-Methoden gelöst [11] und mit (ungewöhnlich grossen) anisotropen Auslenkungsfaktoren verfeinert [12], wobei nach Einführung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o)$ die Zuverlässigkeitsfaktoren $R = 0.083$ bzw. $wR = 0.065$ resultierten [13*]. Die H-Atome konnten nicht lokalisiert werden. Die Atomparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Dank. Wir danken der Fa. BASF für die grosszügige Spende an Cot und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. B. Schwarz und S. Wocadlo halfen uns bei den kristallographischen Rechnungen und A. Gobbi bei präparativen Arbeiten.

Literatur

- 1 (a) C.J. Groenenboom, H.J. de Liefde Meijer und F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 235; (b) J. Blenkins, P. Bruin und J.H. Teuben, *ibid.*, 297 (1985) 61; (c) L.B. Kool, M.D. Rausch und R.D. Rogers, *ibid.*, 297 (1985) 289.
- 2 (a) J. Müller und H. Menig, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 83; (b) J. Heck und G. Rist, *ibid.*, 342 (1988) 45.
- 3 P.L. Pauson und J.A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2387.
- 4 (a) H.P. Fritz und H. Keller, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 348; (b) J. Chatt und L. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4753.
- 5 J.A. Segal, M.L.H. Green, J.-C. Daran und K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 766.
- 6 (a) T.P. Gill und K.R. Mann, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 65; (b) T.P. Gill und K.R. Mann, *Organometallics*, 1 (1982) 485; (c) D. Catheline und D. Astruc, *ibid.*, 3 (1984) 1094.
- 7 C.K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Report ORNL-3794, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- 8 (a) J.D. Dunitz und L.E. Orgel, *Nature (London)*, 177 (1953) 121; (b) R.K. Bohn und A. Haaland, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 470; A. Haaland, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 415.
- 9 G. Allegra, A. Colombo, A. Immirzi und I.W. Bassi, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4455.
- 10 J.S. McKechnie und I.C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5927.
- 11 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, 1986.
- 12 G.M. Sheldrick, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.
- 13 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54101, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.