

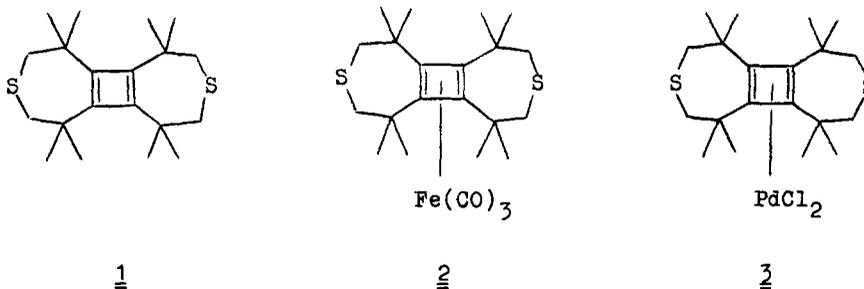
STRUKTURELLE ÄNDERUNGEN BEI DER KOMPLEXIERUNG VON
CYCLOBUTADIENSYSTEMEN

H. Irgartinger, H. Kimling, A. Krebs und R. Mäusbacher

Institut für Organische Chemie der Universität
D-69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W.-Germany

(Received in Germany 27 May 1975; received in UK for publication 12 June 1975)

Obwohl die Strukturen von Metallkomplexen einiger Cyclobutadiensysteme seit längerer Zeit bekannt sind ¹⁾, konnten bisher die strukturellen Folgen der Komplexbildung für den organischen Liganden nicht diskutiert werden, weil eine Strukturanalyse eines unkomplexierten Cyclobutadiensystems nicht existierte. Nachdem wir kürzlich über eine Röntgenstrukturanalyse des Cyclobutadienderivates 1 berichtet haben ²⁾, sollen in dieser Mitteilung die strukturellen Daten von 1 und seines Eisentricarbonylkomplexes 2 gegenübergestellt werden.



Der Komplex 2 wurde aus dem Palladiumdichlorid-Komplex 3 ³⁾ durch Umsetzung mit Eisenpentacarbonyl in 66proz. Ausbeute gewonnen; Versuche, 1 aus 2 durch Umsetzung mit (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ zu erhalten, schlugen bisher fehl. Der Zersetzungspunkt von 2 liegt bei 230 - 240°C.

Der Komplex 2 kristallisiert aus Benzol/Petroläther in gelben Prismen, die sich unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen langsam braun färben.

In der Elementarzelle mit den Abmessungen $a=27.016(4)$, $b=9.461(1)$, $c=18.556(5)$ Å, $\beta=92.28(6)^\circ$ der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ befinden sich acht Moleküle. Die Dichte berechnet sich zu $1.34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Auf einem computergesteuerten Einkristalldiffraktometer wurden 5808 unabhängige Reflexe mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, die mit einem Graphitkristall monochromatisiert war, bis zu einem Bereich von $\sin \Theta/\lambda \leq 0.662$ vermessen und auf Absorption korrigiert. 1209 Intensitäten wurden als nicht beobachtet angesehen. Die Struktur wurde schrittweise nach direkten Methoden ⁴⁾ gelöst und im Kleinste-Quadrate-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-, O-, S- und Fe-Atome sowie mit isotropen Temperaturparametern für die H-Atome im Block-Matrix-Verfahren mit drei Blöcken bis zu einem konventionellen R-Wert von 0.04 verfeinert. Der Komplex besitzt im Kristall die Symmetrie C_1 , zeigt aber nur geringfügige Abweichungen von der Symmetrie C_2 mit der Spiegelebene senkrecht zum Vierring durch die beiden Schwefelatome.

In 2 ist das Eisenatom aus der zentralen Lage über dem Vierring um 0.06 Å in Richtung von S1 (Abb. 1) verschoben, weil abstoßende Wechselwirkungen zwischen den C-Atomen der Carbonylgruppen und den Atomen des Vierrings mit C...C-Abständen von 2.83 bis 2.87 Å bestehen. Die Kontakte der CO-Gruppen zu den CH_3 -Gruppen, die aus Abb. 2 hervorgehen, wirken im gleichen Sinne. Daraus resultieren unterschiedliche Fe-C-Abstände von 2.049 und 2.088 Å des Eisens zu den Doppelbindungen des organischen Liganden, dessen Vierring im nicht komplexierten Zustand 1 eine rechteckige Form mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen der Längen 1.600 und 1.344 Å ²⁾ einnimmt. Auf Seiten der kürzeren Fe-C-Abstände in 2 tritt der π -Donorcharakter der Doppelbindungen stärker hervor und führt zu einer stärkeren Schwächung der C=C-Bindung. Daher ist diese komplexierte Doppelbindung von 2 mit einem Bindungsabstand von 1.485 Å in höherem Maße verlängert als auf der Gegenseite mit den größeren Fe-C-Abständen. Dort ist die Doppelbindung infolge der Komplexierung von 1.344 Å in 1 auf 1.455 Å gedehnt. Durch die Einbeziehung der Einfachbindungen des Vierrings in das Komplexbindungssystem von 2 werden ihre Bindungsabstände von 1.600 auf 1.479 Å verkürzt. Der Vierring im Komplex 2 zeigt demnach eine trapezförmige Gestalt (Abb. 1). Soweit die

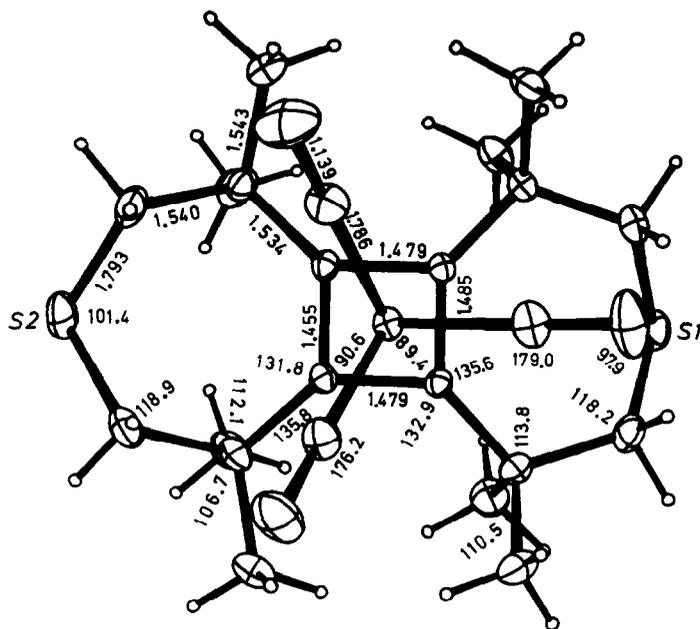


Abb. 1. Gemittelte Bindungslängen und -winkel von 2.

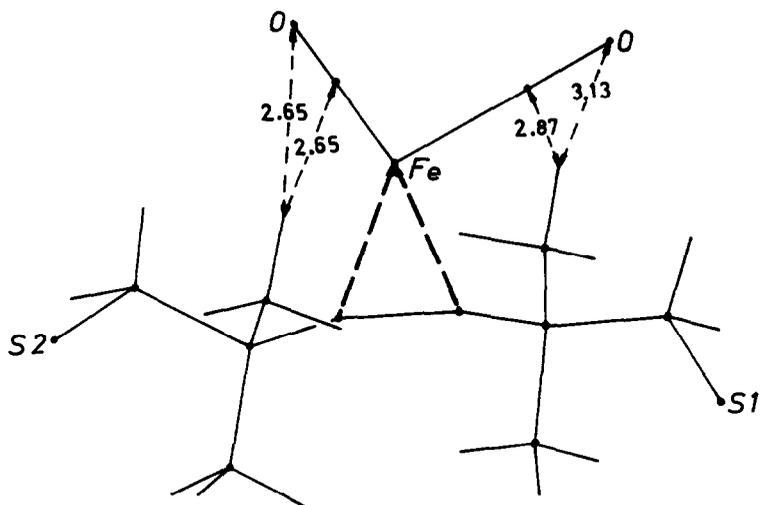


Abb. 2 Seitenansicht von 2.

Bindungslängen und -winkel in den Siebenringen durch die Komplexierung nicht beeinflusst sind, stimmen sie in 1²⁾ und 2 (Abb. 1) weitgehend überein.

Während in 1 die Siebenringe in entgegengesetzter Richtung zum Vierring geneigt sind, ist eine derartige Konformation in 2 nicht möglich, weil eine Seite des Vierrings durch die Eisentricarbonylgruppe sterisch blockiert ist. Daher sind beide Siebenringe in der Gegenrichtung des Komplexbildners zum Vierring geneigt (Abb. 2). Die Ebenen durch jeweils zwei C-Atome des Vierrings und die daran geknüpften C-Atome eines Siebenrings bilden mit der Ebene des Cyclobutadienrings Winkel von 13.9° und 14.9° . Der entsprechende Wert in 1 beträgt 10.8° . Jeweils vier Methylgruppen, die sich an verschiedenen Siebenringen auf der gleichen Seite des Moleküls befinden, sind auf Lücke angeordnet, sodaß sie wie Zahnräder ineinandergreifen. Dabei stellen sich H...H-Abstände von $1.89 - 2.18 \text{ \AA}$ ein. Da die Bindungen, welche die Siebenringe miteinander verknüpfen, in 2 trotz ähnlicher sterischer Wechselwirkungen offenbar kürzer sein können als in 1, sind für die eindeutig rechteckige Vierringstruktur in 1 wahrscheinlich nicht nur sterische Effekte verantwortlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. R.M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

Literatur

- 1) Übersicht: P.M.Maitlis und K.W.Eberius in J.P.Snyder, "Nonbenzoid Aromatics", Vol.II, p. 359, Academic Press, New York und London 1971.
- 2) H.Irngartinger und H.Rodewald, *Angew.Chem.* 86, 783(1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 740(1974).
- 3) H.Kimling und A.Krebs, *Angew. Chem.* 84, 952(1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 932(1972).
- 4) G.Germain, P.Main und M.M.Woolfson, *Acta Crystallogr.* A27, 368(1971).