

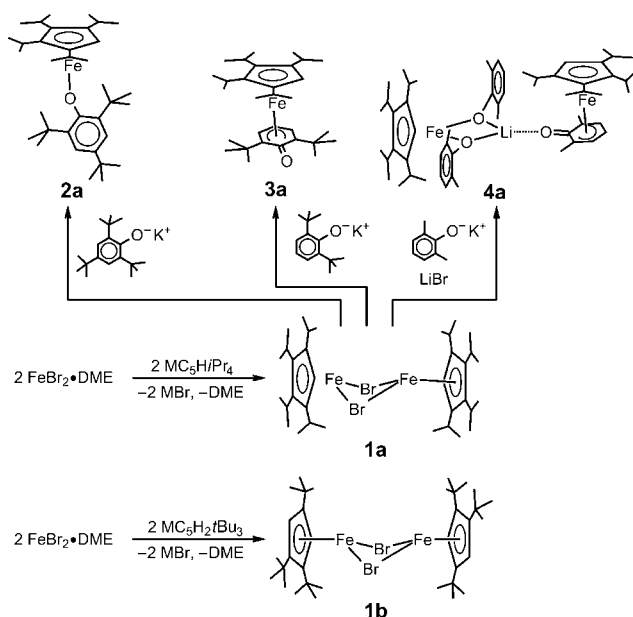
Koordinationschemie

Phenolat-Komplexe von Eisen(II) in unterschiedlichen Spinzuständen**

Mark Wallasch, Gotthelf Wolmershäuser und
Helmut Sitzmann*

Im Jahre 1996 wurde über $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Pr}_4)\text{Fe}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) als ersten High-Spin-Cyclopentadienylkomplex des Eisens berichtet.^[1] Diese Verbindung konnte jedoch nicht in Form von Einkristallen hergestellt werden. Mit dem Tri(*tert*-butyl)cyclopentadienyl-Derivat $[(\eta^5\text{-1,3,4-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3)\text{Fe}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1b**) gelang jetzt eine Strukturbestimmung.^[2] Weil die verwendeten Alkylcyclopentadienyl-Liganden sperrig genug sind, um unerwünschte Ligandenaustauschreaktionen unter Bildung von Ferrocenen^[3] zu unterdrücken, bieten **1a** und **1b** interessante Synthesemöglichkeiten. Die Reaktionen der Komplexe **1** mit substituierten Phenolaten zeigen das delicate Wechselspiel zwischen unterschiedlichen Koordinationsvarianten (Schema 1).

Wie **1a** ist **1b** eine High-Spin-Eisen(II)-Spezies mit vier ungepaarten Elektronen und einem magnetischen Moment von $5.09 \mu_B$ in Lösung (**1a**: $5.15 \mu_B$ ^[1]). Die Struktur von **1b**



Schema 1. Synthese der Komplexe **1–4**. M = Li oder Na.

[*] Dr. M. Wallasch, Dr. G. Wolmershäuser, Prof. Dr. H. Sitzmann
FB Chemie der Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
Fax: (+49) 631-205-2187
E-mail: sitzmann@chemie.uni-kl.de

[**] High-Spin-Cyclopentadienylkomplexe, 5. Mitteilung. H.S. dankt
Professor O. J. Scherer für seine großzügige Unterstützung und Dr.
G. Hornung für die Anfertigung von Massenspektren. Diese Arbeit
wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (DFG-
Projekte Si 366/9-1 und 9-2). 4. Mitteilung: H. Sitzmann, *Coord.*
Chem. Rev. **2001**, 214, 287–327.

(Abbildung 1) im Kristall zeigt, dass der Abstand des Fe-Atoms von der Ringebene (1.92 \AA) viel größer ist als in Octaisopropylferrocen (1.72 \AA ^[4]), obwohl letzteres sterisch wesentlich stärker befrachtet ist.

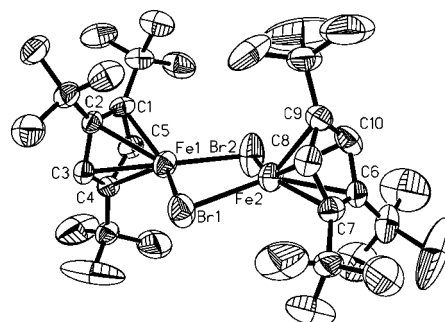


Abbildung 1. Struktur von **1b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Fe–C 2.228(6)–2.302(6), Fe1–Br1 2.5110(13), Fe1–Br2 2.4746(12), Fe2–Br1 2.4810(12), Fe2–Br2 2.5013, Fe...Fe 3.399(2), Br...Br 3.587(1); Br1–Fe1–Br2 92.01(4), Br1–Fe2–Br2 92.09(4), Fe1–Br1–Fe2 85.81(4), Fe1–Br2–Fe2 86.16(4).

Die Komplexe **1** reagieren bei Raumtemperatur glatt mit Phenolaten (Schema 1). In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des Phenolats unterscheiden sich die Produkte in der Farbe, in den spektroskopischen Eigenschaften und in der Struktur.

Mit Kalium-2,4,6-tri(*tert*-butyl)phenolat ergibt **1a** rote Kristalle, die in Pentan und anderen aprotischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und in Lösung ein magnetisches Moment von $5.15 \mu_B$ aufweisen, was vier ungepaarten Elektronen entspricht. Beim Versuch einer Kristallstrukturanalyse ergaben sich Hinweise auf das Vorliegen einer Strukturmodulation, die zwar nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte, jedoch den monomeren Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Pr}_4)\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-2,4,6})]$ (**2a**) zeigte (Schema 1). Da **2b**, das Tri(*tert*-butyl)cyclopentadienyl-Derivat von **2a**, ebenfalls keine diffraktometertauglichen Einkristalle ergab, wurde ein Experiment mit 2,6-Di(*tert*-butyl)phenolat durchgeführt, in der Absicht, bessere Kristalle vom gleichen Strukturtyp zu erhalten.

Aus der Umsetzung von **1a** mit Kalium-2,6-di(*tert*-butyl)phenolat wurde **3a** in guter Ausbeute in Form von diamagnetischen, rotvioletten Kristallen isoliert, die an Luft handhabbar sind. Die NMR-Signale von **3a** (siehe Experimentelles) entsprechen einem Sandwichkomplex mit einem Tetraisopropylcyclopentadienyl- und einem Oxocyclohexadienyl-Liganden.

Abbildung 2 zeigt die Struktur von **3a** im Kristall.^[5] Die Abstände zwischen dem Eisenatom und der jeweils besten $\eta^5\text{-C}_5$ -Ebene für den Cyclopentadienyl- und den Oxocyclohexadienyl-Liganden belaufen sich auf 1.69 bzw. 1.64 \AA , der Winkel zwischen den Ebenen beträgt 6.6° . Die C-Atome des sechsgliedrigen Rings zeigen fünf bindende Abstände zwischen $2.056(2)$ (Fe–C54) und $2.252(3) \text{ \AA}$ (Fe–C52), während sich das Carbonyl-C-Atom in einem nichtbindenden Abstand von $2.414(3) \text{ \AA}$ zum Fe-Atom befindet. Der Faltungswinkel des Sechsrings entlang der Linie C52...C56 misst 9.5° (ver-

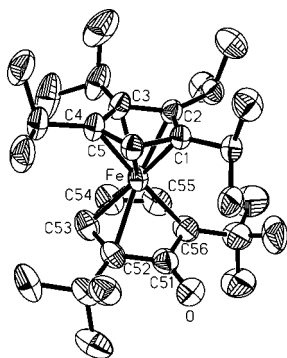


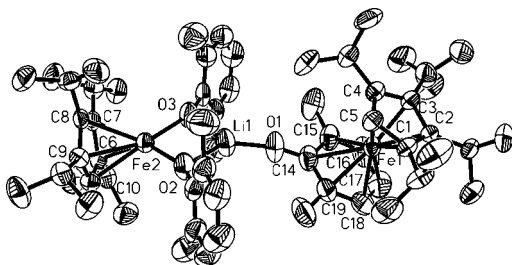
Abbildung 2. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å]: Fe-C (C1–C5) 2.074(2)–2.112(2), Fe-C (C52–C56) 2.056(2)–2.252(3), C51–O 1.246(3), Fe...C51 2.414(3).

wandte Komplexe: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O})]$ 1.6°, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$ 21°, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O})]^+$ 14°, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O})]$ 4°, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{tBu}_2\text{O})]$ 19.1° und $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})(\text{CO})_3]$ 21.3°.

Die Struktur von **3a** erweckt den Eindruck, dass ein dritter Alkylsubstituent in der *para*-Position des Phenolats notwendig ist, um die für **2a** gefundene σ -Koordination des Phenolats zu stabilisieren. Von den erwähnten Oxocyclohexadienyl-Liganden wurden die Ir-,^[7] Rh-^[8] und Ru-Derivate^[9,10] aus Phenolat-Ionen in direkter Reaktion erhalten. Für Cyclopentadienyl-Eisen-Komplexe mit Oxocyclohexadienyl-Liganden mussten indirekte Synthesewege entwickelt werden.^[6,12]

Einige Umsetzungen der Komplexe **1** mit 2,6-Dimethylphenolat ergaben ölige Produktmischungen, die nicht charakterisiert werden konnten. Erst als die Ausgangsverbindung **1a** aus Lithiumtetraäthylpropylcyclopentadienid hergestellt wurde (und eine kleine Menge Lithiumbromid enthielt) und die Reaktion mit 2,6-Dimethylphenolat bereits nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur abgebrochen wurde, konnte der paramagnetische Komplex **4a** in geringer Ausbeute durch Kristallisation erhalten werden.

Die Struktur von **4a** im Kristall (Abbildung 3)^[13] zeigt ein Lithium-Kation,^[14] koordiniert an die O-Donoratome von einem Bis(μ,κ -O-2,6-dimethylphenolato)(tetraäthylpropylcyclopentadienyl)ferrat(II)-Ion und dem Oxocyclohexadienyl-



(CHMe₂), 26.7 (CH(CH₃)₂), 24.2 (CHMe₂), 23.6 (CH(CH₃)₂), 23.2 ppm (CH(CH₃)₂).

4a: Eine Lösung von K(OC₆H₃Me₂-2,6) (131 mg, 0.82 mmol) in THF (5 mL) wurde zu einer Lösung von **1a** (300 mg, 0.41 mmol) in THF (5 mL) zugegeben. Die Lösung wurde 10 min gerührt und anschließend zur Trockene eingedunstet. Der feste Rückstand wurde mit Pentan (25 mL) extrahiert, filtriert und zur Trockene eingedunstet. Diffraktometertaugliche Einkristalle wurden durch langsames Einengen einer gesättigten Pentanlösung bei Raumtemperatur als grüne Blöcke in einer öligen Produktmischung erhalten (ca. 5 mg, 0.0053 mmol, 1.3 % Ausbeute). Beobachtungen und ein Kommentar zur Kristallisation sehr leicht löslicher Komplexe aus viskosen Lösungen finden sich in Lit. [18]

Eingegangen am 29. September 2004,
veränderte Fassung am 21. Dezember 2004
Online veröffentlicht am 22. März 2005

Stichwörter: Cyclopentadienylliganden · Eisen · Koordinationschemie · Magnetische Eigenschaften · Phenolate

- [1] H. Sitzmann, T. Dezember, W. Kaim, F. Baumann, D. Stalke, J. Kärcher, E. Dormann, H. Winter, C. Wachter, M. Kelemen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3013–3016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2872–2874.
- [2] Kristallstrukturanalyse von **1b**: C₃₄H₅₈Br₂Fe₂, *M_r* = 738.32, Kristallabmessungen 0.40 × 0.24 × 0.12 mm³, monoklin, Raumgruppe *P*_{2₁}/*c*, *a* = 13.9684(9), *b* = 18.6529(16), *c* = 15.1953(9) Å, β = 113.680(7)°, *V* = 3625.8(4) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.353 g cm⁻³. IPDS-Diffraktometer (Stoe), MoK_α-Strahlung, λ = 71.073 pm, *T* = 293(2) K, 2θ_{max} = 51.36°, 359 Aufnahmen mit 0° ≤ φ ≤ 359° und Δφ = 1.0°, μ(MoK_α) = 30.24 cm⁻¹, numerische Absorptionskorrektur (ABST/PLATON 98), Transmissionsfaktoren 0.45615 bis 0.70370. Strukturlösung: Direkte Methoden (SIR97), Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen *F*_o² (SHELXL-97), 46839 Reflexe, 6637 unabhängige Reflexe, 361 Parameter, keine Restraints, *R*1(*F*_o > 2σ(*F*_o)) = 0.0459, *wR*2(all) = 0.1093, max./min. Restelektronendichte = +0.625/−0.335 e Å⁻³. CH- und CH₃-Gruppen wurden als starre Gruppen mit variablen Torsionswinkeln (C-H 0.96 Å, C-C-H und H-C-H 109.5°) verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-264484 (**1b**), CSD-264486 (**3a**) und CSD-264485 (**4a**) angefordert werden.
- [3] K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *50*, 394–404.
- [4] V. Quindt, D. Saurens, O. Schmitt, M. Schär, T. Dezember, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 376–384.
- [5] Kristallstrukturbestimmung von **3a**: FeC₃₁H₅₀O, *M_r* = 494.59, Kristallabmessungen 0.60 × 0.48 × 0.24 mm³, monoklin, Raumgruppe *P*_{2₁}/*n*, Zellparameter: *a* = 9.7545(6), *b* = 15.7666(8), *c* = 18.2239(12) Å, β = 91.063(7)°, *V* = 2802.3(3) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.172 g cm⁻³. IPDS-Diffraktometer (Stoe), MoK_α-Strahlung, λ = 71.073 pm, *T* = 293(2) K, 2θ_{max} = 51.36°, 359 Aufnahmen mit 0° ≤ φ ≤ 359° und Δφ = 1.0°, μ(MoK_α) = 5.58 cm⁻¹, Absorptionskorrektur mit der Multiscan-Methode (ABST/PLATON 98), Transmissionsfaktoren 0.74642 bis 0.89045. Strukturlösung: Direkte Methoden (SIR97), Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen *F*_o² (SHELXL-97), 25361 Reflexe, 5245 unabhängige Reflexe, 312 Parameter, keine Restraints, *R*1(*F*_o > 2σ(*F*_o)) = 0.0365, *wR*2(all) = 0.0977, max./min. Restelektronendichte = +0.221/−0.258 e Å⁻³. CH- und CH₃-Gruppen wurden als starre Gruppen mit variablen Torsionswinkeln verfeinert (C-H 0.96 Å, C-C-H und H-C-H 109.5°).
- [6] F. Moulines, L. Djakovitch, M.-H. Delville-Desbois, F. Robert, P. Gouzerh, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 463.
- [7] H. Amouri, J. Le Bras, J. Vaisserman, *Organometallics* **1998**, *17*, 5850.
- [8] J. Le Bras, H. Amouri, Y. Besace, J. Vaisserman, G. Jaouen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 1073.
- [9] U. Koelle, M. J. Wang, G. Raabe, *Organometallics* **1992**, *11*, 2573.
- [10] S. D. Loren, B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, B. E. Bursten, K. W. Luth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4712.
- [11] S.-G. Lee, J. A. Kim, Y. K. Chung, T.-S. Yoon, N.-J. Kim, W. Shin, J. Kim, K. Kim, *Organometallics* **1995**, *14*, 1023.
- [12] J. F. Helling, W. Hendrickson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 87–95.
- [13] Kristallstrukturbestimmung von **4a**: C₅₈H₈₅Fe₂LiO₃, *M_r* = 948.90, 0.44 × 0.44 × 0.08 mm³, monoklin, Raumgruppe *P*_{2₁}/*n*, *a* = 17.857(3), *b* = 17.645(2), *c* = 18.355(3) Å, β = 111.407(18)°, *V* = 5384.5(15) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.171 g cm⁻³. IPDS-Diffraktometer (Stoe), MoK_α-Strahlung, λ = 71.073 pm, *T* = 293(2) K, 2θ_{max} = 51.36°, 359 Aufnahmen mit 0° ≤ φ ≤ 359° und Δφ = 1.0°, μ(MoK_α) = 5.79 cm⁻¹, numerische Absorptionskorrektur (ABST/PLATON 98), Transmissionsfaktoren 0.79820 bis 0.95565. Strukturlösung: Direkte Methoden (SIR97), Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen *F*_o² (SHELXL-97), 73047 Reflexe, 9790 unabhängige Reflexe, 610 Parameter, 3 Restraints, *R*1(*F*_o > 2σ(*F*_o)) = 0.0435, *wR*2(all) = 0.0884, min./max. Restelektronendichte = +0.299/−0.194 e Å⁻³. CH- und CH₃-Gruppen wurden als starre Gruppen mit variablen Torsionswinkeln verfeinert (C-H 0.96 Å, C-C-H und H-C-H 109.5°).
- [14] Wenn die Komplexe **1**, isoliert durch Pentanextraktion, Filtration und Einengen, wieder in Pentan gelöst werden, bleibt stets eine kleine Menge an ungelöstem Material zurück. Dabei handelt es sich vermutlich um Alkalihalogenid, das in Pentan mitgelöst wurde. Auch nach zweimaliger Wiederholung dieser Prozedur wird beim Wiederauflösen immer noch eine sichtbare Trübung beobachtet. Für die hier beschriebenen Reaktionen wurde das Material aus dem ersten Pentanextrakt verwendet.
- [15] A. Almenningen, A. Haaland, S. Samdal, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *149*, 219–229.
- [16] K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169–173.
- [17] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [18] F. Baumann, E. Dormann, Y. Ehleiter, W. Kaim, J. Kärcher, M. Kelemen, R. Krammer, D. Saurens, D. Stalke, C. Wachter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 267–283.