

## Notiz / Note

Organolanthanid(II)-Chemie: Synthese und Struktur von  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-OC})_2\text{FeCp}^*]_2$ 

Anja Recknagel, Alexander Steiner, Sally Brooker, Dietmar Stalke und Frank T. Edlmann\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

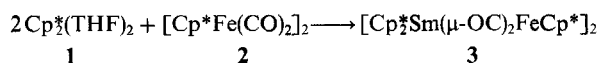
Eingegangen am 24. Januar 1991

Key Words: Samarium complexes / Iron complexes / Lanthanides, organo- / Heterodimetallic complexes

Organolanthanide(II) Chemistry: Synthesis and Structure of  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-OC})_2\text{FeCp}^*]_2$ The tetranuclear complex  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-OC})_2\text{FeCp}^*]_2$  (**3**) has been prepared by reaction of  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$  with  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.

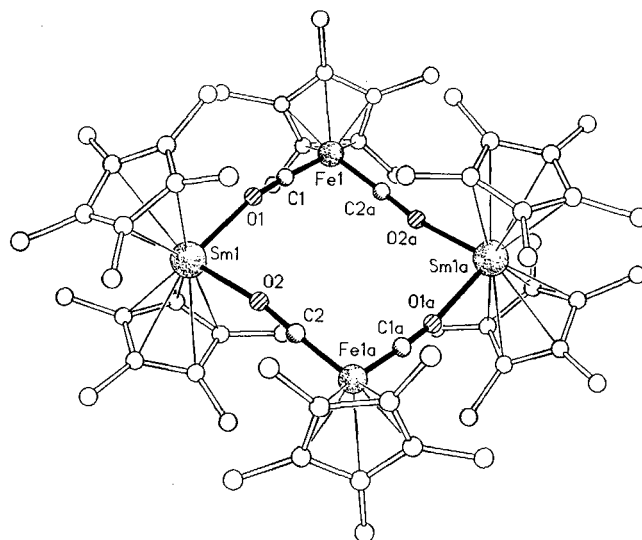
Die Reaktivität des Decamethylsamarocen-Derivats  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$  (**1**) ist gekennzeichnet durch die starke Reduktionswirkung des zweiwertigen Samariums<sup>1)</sup>. So eröffnet beispielsweise die reduktive Spaltung von E–E-Bindungen (E = S, Se, Te) einen einfachen Zugang zu Organosamarium(III)-Komplexen mit „weichen“ Donor-Atomen. Nach dieser Methode konnten wir kürzlich die Verbindungen  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{EMes})(\text{THF})$  (E = Se, Te) und  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}[\text{Se-C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3](\text{THF})$  darstellen und röntgenographisch charakterisieren<sup>2)</sup>. Als eine logische Weiterentwicklung dieser Untersuchungen ergab sich die Frage, ob auch Metall-Metall-Bindungen durch das Decamethylsamarocen reduziert werden. Als Reaktionsprodukte wären Verbindungen mit einer direkten Samarium-Übergangsmetall-Bindung denkbar. Wir sind dieser Fragestellung am Beispiel der Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$  mit  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (**2**) nachgegangen.

$\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$  (**1**) liefert mit  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (**2**) im Molverhältnis 2:1 bei Raumtemperatur in Toluol eine dunkelrote Lösung, aus der sich nach Abkühlen dunkelrote Einkristalle von **3** abscheiden.



Die Verbindung **3** ist sowohl als Feststoff als auch in Lösung luftempfindlich. Kristalle von **3** sind in Hexan kaum, in Toluol mäßig und in THF gut löslich. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei  $\delta = 1.64$  für die  $\text{Cp}^*$ -Ringe am Eisen und ein weiteres bei  $\delta = 1.55$ , das den  $\text{Cp}^*$ -Ringen am Samarium zuzuordnen ist. Das Massenspektrum weist einen Peak bei  $m/z$  669 auf, der dem Fragment  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-OC})_2\text{FeCp}^*]$  zuzuordnen ist. Aus diesen Daten läßt sich zunächst nur die Reduktion der Fe–Fe-Bindung ableiten. Sie erlauben jedoch noch keine Rückschlüsse darauf, ob sich direkte Sm–Fe-Bindungen oder Sm–OC–Fe-Einheiten ausgebildet haben. Das IR-Spektrum von **3** zeigt eine starke  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $1760$  sowie eine mittelstarke  $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei  $1691 \text{ cm}^{-1}$ . Dagegen weist die Ausgangsverbindung **2** zwei starke  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei  $1920$  und  $1746 \text{ cm}^{-1}$  auf. Für das  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]^-$ -Ion wurden  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei  $1877$ ,  $1794$  und  $1770 \text{ cm}^{-1}$  mitgeteilt<sup>3)</sup>. Die starke Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen deutet darauf hin, daß in **3** Samarium und Eisen nicht

durch eine Metall-Metall-Bindung, sondern über  $\Sigma\text{-CO}$ -Brücken miteinander verbunden sind.

Abb. 1. Molekülstruktur von **3** (Aufsicht)

Die Molekülstruktur von **3** konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tab. 1 und 2) aufgeklärt werden. Es liegt ein dimeres Molekül der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-OC})_2\text{FeCp}^*]_2$  vor. In dem zwölfgliedrigen Ring sind die Samarium- und Eisen-Atome jeweils über  $\Sigma$ -Carbonylbrücken verknüpft. Ähnliche Ringsysteme wurden auch in den Verbindungen  $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\mu\text{-OC})_2\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ <sup>4)</sup> und  $[\text{Cp}^*_2\text{Ce}(\mu\text{-OC})_2\text{W}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$  [ $\text{Cp}^* = 1,3\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$ ]<sup>5)</sup> röntgenographisch nachgewiesen. Im Unterschied zu diesen Komplexen enthält **3** jedoch keine endständigen Carbonylliganden. Anschaulich läßt sich **3** als anorganisches Ringsystem mit einer organischen Hülle beschreiben, die in diesem Fall nur aus  $\text{Cp}^*$ -Liganden besteht. Der zwölfgliedrige zentrosymmetrische Ring ist gewellt. Die Sm–O–C-Winkel betragen  $164.5(5)$  bzw.  $168.8(5)^\circ$ .

In der Seitenansicht ergibt sich daraus eine Art Sesselkonformation (Abb. 2). Im Einklang mit dem größeren Ionenradius des Samariums ist der durchschnittliche Sm–O-Abstand mit 234.4(4) pm größer als der Yb–O-Abstand in  $[\text{Cp}^*\text{Yb}(\mu\text{-OC})_2\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$  [227.1(2) pm]. Entsprechend sind auch die O–Sm–O-Winkel [98.3(1)°] um ca. 13° größer als die O–Yb–O-Winkel im Yb–Mn-Komplex [85.6(2)°]. Der durchschnittliche Fe–C-Abstand in **3** beträgt 169.0(6) pm.

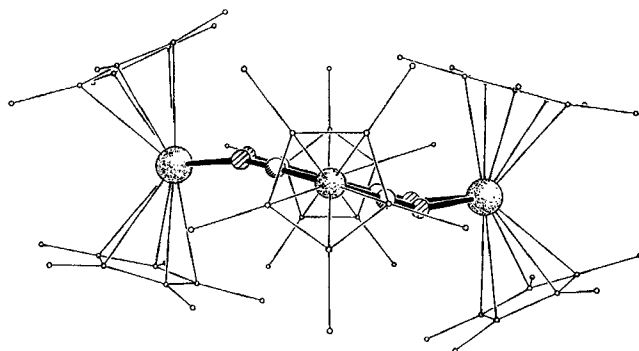


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** (Seitenansicht)

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **3**

	x	y	z	U(eq)*
Sm(1)	2517(1)	5057(1)	3530(1)	21(1)
Fe(1)	4969(1)	2387(1)	4939(1)	25(1)
O(1)	3840(5)	3844(3)	4056(2)	41(2)
C(1)	4293(7)	3219(4)	4409(3)	31(2)
O(2)	3831(5)	6208(3)	4143(2)	42(2)
C(2)	4326(7)	6808(4)	4507(3)	30(2)
C(10)	2623(8)	4457(4)	2343(3)	38(3)
C(11)	1966(6)	5301(4)	2214(3)	35(2)
C(12)	2939(8)	5948(4)	2492(3)	35(2)
C(13)	4189(7)	5524(5)	2796(3)	37(2)
C(14)	4001(9)	4613(5)	2690(3)	44(3)
C(15)	2022(11)	3561(5)	2109(4)	78(4)
C(16)	571(8)	5475(7)	1752(3)	68(3)
C(17)	2673(11)	6949(5)	2466(4)	70(4)
C(18)	5504(9)	6006(8)	3110(4)	81(4)
C(19)	5110(11)	3911(7)	2910(4)	90(5)
C(20)	-4(7)	5579(4)	3570(4)	39(2)
C(21)	-141(7)	4668(4)	3397(3)	36(2)
C(22)	628(7)	4174(4)	3947(3)	31(2)
C(23)	1233(7)	4773(4)	4460(3)	33(2)
C(24)	828(7)	5652(4)	4225(3)	36(2)
C(25)	-739(8)	6359(5)	3164(4)	60(3)
C(26)	-1096(8)	4269(6)	2778(3)	56(3)
C(27)	689(8)	3169(4)	3966(3)	45(3)
C(28)	2119(8)	4550(5)	5145(3)	51(3)
C(29)	1123(9)	6496(5)	4626(4)	61(3)
C(30)	6149(7)	1234(3)	5280(3)	38(2)
C(31)	5753(8)	1256(4)	4577(3)	41(3)
C(32)	4322(9)	1256(4)	4372(3)	41(3)
C(33)	3813(8)	1216(4)	4923(3)	40(3)
C(34)	4919(8)	1214(4)	5483(3)	37(3)
C(35)	7582(9)	1189(5)	5726(4)	74(4)
C(36)	6696(11)	1251(5)	4141(5)	77(4)
C(37)	3452(11)	1256(5)	3655(3)	84(4)
C(38)	2349(9)	1132(5)	4933(5)	81(4)
C(39)	4894(11)	1156(5)	6188(3)	71(4)

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **3**

Sm(1)-O(1)	234.8 (4)	Sm(1)-C(Cp*)	269.4(9)
Sm(1)-O(2)	233.9 (4)		(Mittelwert)
Fe(1)-C(1)	168.8 (6)	Fe(1)-C(Cp*)	210.1(7)
Fe(1)-C(2A)	169.2 (6)		(Mittelwert)
O(1)-C(1)	120.5 (7)		
O(2)-C(2)	119.9 (7)		

Winkel im Ring:

O(1)-Sm(1)-O(2)	98.3(1)	C(1)-Fe(1)-C(2A)	87.0(3)
Sm(1)-O(1)-C(1)	164.5(5)	Fe(1)-C(1)-O(1)	176.6(5)
Sm(1)-O(2)-C(2)	168.8(5)	O(2)-C(2)-Fe(1A)	176.5(5)

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. W. Roesky und Herrn Prof. G. M. Sheldrick für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. J. W. Gilje (University of Hawaii) für hilfreiche Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen unter nachgereinigtem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Das verwendete Toluol wurde sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon frisch destilliert. **1**<sup>6)</sup> und **2**<sup>7)</sup> wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. – IR: Perkin Elmer 180. – <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WP 80 SY, 80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. – MS: Varian MAT CH 5. – Elementaranalyse: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

$[\text{Cp}^*\text{Sm}(\mu\text{-OC})_2\text{FeCp}^*]_2$  (**3**): Zur Lösung von 0.85 g (1.8 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (**2**) in 60 ml Toluol werden langsam 2.00 g (3.5 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{THF})_2$  (**1**) in 40 ml Toluol getropft. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. ist ein roter, kristalliner Niederschlag ausgefallen. Die Suspension wird erwärmt, bis sich die Substanz wieder vollständig gelöst hat; wenn nötig, wird filtriert. Durch langsames Abkühlen der klaren Lösung auf Raumtemp. erhält man 1.50 g (64%) dunkelrote Kristalle, die sich ab 235°C zersetzen. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1760 \text{ cm}^{-1}$  vs (CO), 1691 m (CO), 1262 m, 1023 m, 801 m, 723 m, 686 s, 515 s. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.64$  (s, 30H, FeCp\*), 1.55 (s, 60H, SmCp\*). – EI-MS:  $m/z$  (%) = 669 (6)  $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\mu\text{-OC})_2\text{FeCp}^*]$ , 422 (100)  $[\text{Cp}^*\text{Sm}]$ .

C<sub>64</sub>H<sub>90</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Sm<sub>2</sub> (1335.8) Ber. C 57.5 H 6.7  
Gef. C 56.5 H 6.4

Röntgenstrukturanalyse von **3**<sup>8)</sup>: Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ nm}$ ), Graphitmonochromator, Meßtemperatur  $-120^\circ\text{C}$ . Strukturlösung (Patterson) und Verfeinerung mit SHELXS-86 und modifiziertes SHELX-76<sup>9)</sup>. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Kristallgröße  $0.5 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}$ , C<sub>64</sub>H<sub>90</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Sm<sub>2</sub> (1335.8), monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ , Gitterkonstanten  $a = 10.178(1)$ ,  $b = 14.982(2)$ ,  $c = 21.064(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.10(1)^\circ$ ,  $V = 3086.0(7) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.437 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.39 \text{ mm}^{-1}$ , 5760 gemessene Reflexe, davon 5399 symmetrieunabhängig und 4019 beobachtet mit  $F \geq 3\sigma(F)$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , 325 verfeinerte Parameter,  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.040$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001 F^2$ .

CAS-Registry-Nummern

1: 79372-14-8 / 2: 35344-11-7 / 3: 133474-10-9

<sup>1)</sup> W. J. Evans, *Polyhedron* **6** (1981) 803.

<sup>2)</sup> A. Recknagel, M. Noltemeyer, D. Stalke, U. Pieper, H.-G. Schmidt, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

- <sup>3)</sup> A. Stasunik, D. R. Wilson, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **270** (1984) C18.
- <sup>4)</sup> J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 432.
- <sup>5)</sup> P. N. Hazin, J. C. Huffman, J. W. Bruno, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1473.
- <sup>6)</sup> R. B. King, W. M. Douglas, A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **69** (1974) 131.
- <sup>7)</sup> W. J. Evans, J. W. Grate, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 941.
- <sup>8)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55138, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>9)</sup> W. Robinson, G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 4* (N. W. Isaacs, M. R. Taylor, Hrsg.), S. 366, University Press, Oxford 1988.

[49/91]