

Synthese und Kristallstruktur von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{Sn}(\text{F})\text{FBF}_3]$

Synthesis and Crystal Structure of $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{Sn}(\text{F})\text{FBF}_3]$

Kurt Merzweiler*, Laurent Weisse, Harald Kraus

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **49b**, 425–429 (1994); eingegangen am 23. August 1993

Tin, Tetrafluoroborate, Crystal Structure

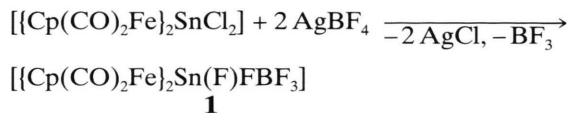
$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{SnCl}_2]$ reacts with AgBF_4 to form $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{Sn}(\text{F})\text{FBF}_3]$ **1**. **1** crystallizes in two monoclinic modifications with $a = 1018.2(4)$, $b = 1321.1(5)$, $c = 1364.8(5)$ pm, $\beta = 104.96(4)^\circ$ (**1a**), and $a = 983.1(2)$, $b = 1760.2(6)$, $c = 1060.4(3)$ pm, $\beta = 104.28(2)^\circ$ (**1b**). **1a** and **1b** contain a nearly tetrahedrally coordinated tin atom which is bonded to two $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$ fragments, a F atom and a BF_4 group.

Einleitung

Metallorganisch substituierte Zinnchloride der Zusammensetzung $\text{R}_x\text{SnCl}_{4-x}$ ($x = 1, 2, 3$; $\text{R} = \{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$, $\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}\}$, $\{(\text{CO})_4\text{Co}\}$, etc.) sind bereits seit langem bekannt und auch strukturell gut charakterisiert [1]. Im Gegensatz dazu liegen über entsprechende Fluorderivate nur wenige Informationen vor. Beispielsweise erwähnten Marks und Seyam im Zusammenhang mit der Synthese von SiF_3 - und GeF_3 -Komplexen nicht näher charakterisierte Zinnanaloga, die durch Umsetzung von SnCl_3 -Komplexen mit AgBF_4 entstehen [2]. Um nun einen genaueren Einblick in die Reaktion von AgBF_4 mit metallorganisch substituierten Zinnhalogeniden zu erhalten, setzten wir in einem Modellexperiment $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{SnCl}_2]$ mit AgBF_4 um.

Ergebnisse und Diskussion

$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{SnCl}_2]$ reagiert mit AgBF_4 in siedendem THF unter Abspaltung von AgCl und BF_3 zu $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{Sn}(\text{F})\text{FBF}_3]$ **1**.



Nach Abfiltrieren des AgCl und Abkondensieren des Lösungsmittels bleibt **1** als eine gelborange, ölige Masse zurück, die aus Aceton/*n*-Hexan umkristallisiert werden kann. **1** bildet dabei orange, rautenförmige Kristalle, die sich in polaren Lösungsmitteln, wie z. B. THF und Aceton, lösen und in unpolaren Kohlenwasserstoffen unlöslich sind. Im IR-Spektrum zeigt **1** νCO -Banden bei 2000 (st), 1970 (mst) und 1950 (st) cm^{-1} .

Kristallstrukturuntersuchungen

1 kristallisiert aus einem Aceton/*n*-Hexan-Gemisch in zwei monoklinen Modifikationen **1a** und **1b**, die wir mit Röntgenbeugungsmethoden untersuchten. Die wichtigsten Angaben zu den Strukturanalysen sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Tab. II und III enthalten Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren. Die wichtigsten Bindungsparameter befinden sich in den Tab. IV und V.

Nach den Ergebnissen der Strukturuntersuchungen enthält **1** isolierte $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{Sn}(\text{F})\text{FBF}_3]$ -Moleküle, in denen das Zinnatom verzerrt tetraedrisch an zwei $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$ -Gruppen, ein Fluoratom und eine BF_4 -Einheit gebunden ist. Die Koordination des Zinnatoms ist in beiden Modifikationen von **1** sehr ähnlich, jedoch unterscheiden sich **1a** und **1b** in der relativen Anordnung der Substituenten zueinander. Am deutlichsten werden diese Unterschiede, wenn man die Stellung der $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$ -Substituenten in **1a** (Abb. 1) und **1b** (Abb. 2) vergleicht. In **1a** sind die $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$ -Gruppen nahezu spiegelbildlich zur Ebene $\text{F}(2) - \text{Sn} - \text{F}(1)$ angeordnet, während die $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$ -Einheiten in **1b** so um die $\text{Sn} - \text{Fe}$ -Bindung gedreht sind, daß die Cp-Ringe in entgegengesetzte Richtungen weisen. Die Geometrie der SnFe_2 -Einheit ist in beiden Modifikationen fast identisch. So findet man $\text{Sn} - \text{Fe}$ -Abstände von 250,6(1) pm in **1a** und 249,6(2) und 250,3(2) pm in **1b**. Die $\text{Fe} - \text{Sn} - \text{Fe}$ -Winkel liegen mit $135,7(1)^\circ$ in **1a** und $132,7(1)^\circ$ in **1b** weit über dem Wert des idealen Tetraederwinkels. Diese Abweichung kann auf den hohen sterischen Anspruch der metallorganischen Substituenten zurückgeführt werden. Ein ähnlich großer $\text{Fe} - \text{Sn} - \text{Fe}$ -Winkel ($128,6(3)^\circ$) konnte auch in $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{SnCl}_2]$ beobachtet werden [3]. Zusätzlich zu den $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$ -Substituenten wird das Zinnatom von den Fluoratomen $\text{F}(1)$ und $\text{F}(2)$ koordiniert. Erwartungsgemäß ist die

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. K. Merzweiler.

Verbindung	1 (Modifikation a)	1 (Modifikation b)
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Gitterkonstanten		
<i>a</i>	1018,2(4) pm	983,1(2) pm
<i>b</i>	1321,1(5) pm	1760,2(6) pm
<i>c</i>	1364,8(5) pm	1060,4(3) pm
β	104,96(4)°	104,28(2)°
Zellvolumen <i>V</i>	1773,8 · 10 ⁶ pm ³	1778,3 · 10 ⁶ pm ³
Meßtemperatur	213 K	R.T.
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4
Dichte (ber.)	1,96 g/cm ³	1,96 g/cm ³
Strahlung	MoK α	MoK α
Meßbereich (2 θ)	3–56°	3–54°
Zahl der gemessenen Reflexe	4568	3832
Zahl der unabh. Reflexe	4056	3180
Zahl der Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$	3930	2841
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	29,5 cm ⁻¹	29,4 cm ⁻¹
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden
Verfeinerung	Alle Atome außer H anisotrop, H-Lagen berechnet	Alle Atome außer H anisotrop, H-Lagen berechnet
Zahl der verfeinerten Parameter	246	246
<i>R/R_w</i> -Wert	0,039/0,037	0,058/0,050
Meßgerät	Siemens AED II	
Verwendete Rechenprogramme	SHELX [10], SCHAKAL [11]	

Tab. I. Daten zu den Kristallstrukturanalysen*.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57957, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

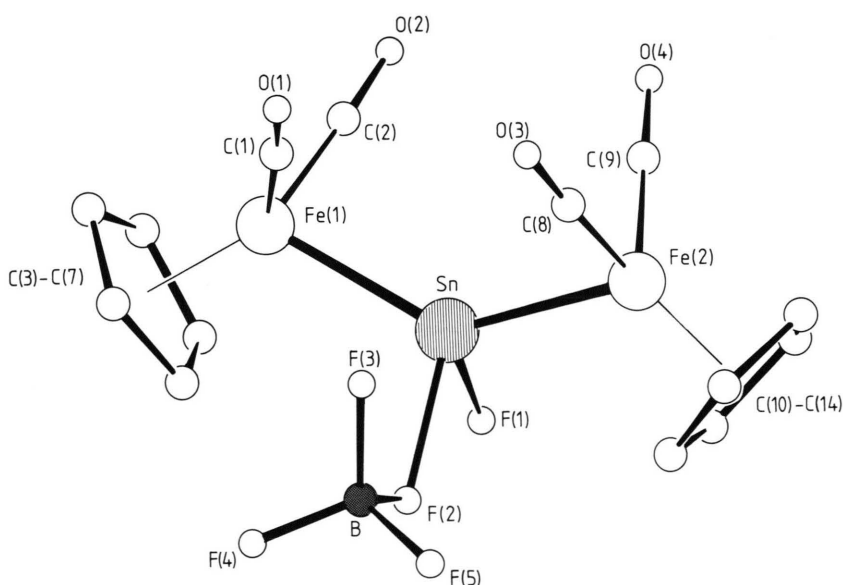


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 (Modifikation a) im Kristall.

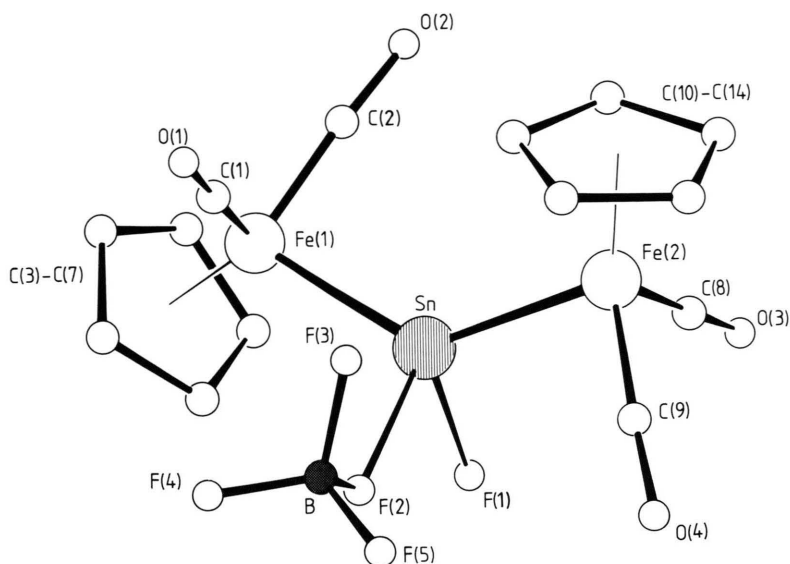


Abb. 2. Molekülstruktur von **1** (Modifikation b) im Kristall.

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$] von **1a**. (U_{eq} definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors).

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}
Sn	0,01837(4)	0,00241(3)	0,20275(3)	0,0153(1)
Fe(1)	-0,2030(1)	0,08819(7)	0,19686(6)	0,0203(3)
Fe(2)	0,2253(1)	-0,04568(7)	0,33897(6)	0,0174(2)
B	-0,0883(8)	-0,2110(6)	0,1285(6)	0,027(2)
F(1)	0,0877(4)	0,0723(3)	0,0925(3)	0,025(1)
F(2)	-0,0175(4)	-0,1223(3)	0,0970(3)	0,036(1)
F(3)	-0,1057(4)	-0,1853(3)	0,2233(3)	0,038(2)
F(4)	-0,2104(5)	-0,2262(4)	0,0593(3)	0,051(2)
F(5)	-0,0083(5)	-0,2962(3)	0,1368(4)	0,052(2)
O(1)	-0,2335(5)	-0,0286(5)	0,3715(4)	0,050(2)
O(2)	-0,0608(6)	0,2592(5)	0,3118(5)	0,056(2)
O(3)	0,0551(5)	-0,1256(4)	0,4637(4)	0,042(2)
O(4)	0,2348(6)	0,1548(4)	0,4274(4)	0,043(2)
C(1)	-0,2174(7)	0,0180(6)	0,3050(5)	0,029(2)
C(2)	-0,1141(7)	0,1908(6)	0,2681(6)	0,035(2)
C(3)	-0,2507(8)	0,1333(7)	0,0449(5)	0,044(3)
C(4)	-0,2809(8)	0,0292(7)	0,0504(5)	0,044(3)
C(5)	-0,3781(8)	0,0206(6)	0,1066(5)	0,041(3)
C(6)	-0,4084(7)	0,1215(6)	0,1340(5)	0,033(2)
C(7)	-0,3296(8)	0,1898(6)	0,0970(6)	0,038(3)
C(8)	0,1194(7)	-0,0951(5)	0,4140(5)	0,027(2)
C(9)	0,2307(7)	0,0768(5)	0,3925(5)	0,024(2)
C(10)	0,2806(7)	-0,1530(7)	0,2429(6)	0,046(3)
C(11)	0,3263(8)	-0,1854(6)	0,3425(7)	0,045(3)
C(12)	0,4160(7)	-0,1142(7)	0,3969(6)	0,043(3)
C(13)	0,4277(7)	-0,0331(6)	0,3309(7)	0,046(3)
C(14)	0,3410(8)	-0,0603(7)	0,2337(6)	0,048(3)

Tab. III. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$] von **1b**. (U_{eq} definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors).

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}
Sn	0,61637(8)	0,13497(4)	0,96734(7)	0,0243(2)
Fe(1)	0,5877(2)	0,2583(1)	0,0740(2)	0,0282(5)
Fe(2)	0,7141(2)	0,1014(1)	0,7778(2)	0,0335(6)
B	0,827(2)	0,0575(9)	0,213(2)	0,050(6)
F(1)	0,4293(6)	0,0807(3)	0,9416(6)	0,037(2)
F(2)	0,6905(7)	0,0528(4)	0,1185(7)	0,058(3)
F(3)	0,8847(7)	0,1265(4)	0,1864(8)	0,070(3)
F(4)	0,9093(8)	-0,0011(4)	0,193(1)	0,090(4)
F(5)	0,810(1)	0,0546(5)	0,3339(7)	0,090(4)
O(1)	0,290(1)	0,2637(6)	0,9469(9)	0,072(4)
O(2)	0,524(1)	0,1760(5)	0,2903(8)	0,056(4)
O(3)	0,997(1)	0,1367(6)	0,9272(9)	0,079(4)
O(4)	0,655(1)	0,2559(6)	0,679(1)	0,084(5)
C(1)	0,401(1)	0,2599(7)	0,990(1)	0,040(4)
C(2)	0,556(2)	0,2082(6)	0,207(1)	0,047(5)
C(3)	0,659(2)	0,3410(7)	0,966(1)	0,065(6)
C(4)	0,611(1)	0,3768(6)	0,069(1)	0,059(6)
C(5)	0,693(1)	0,3473(7)	0,188(1)	0,050(5)
C(6)	0,792(1)	0,2960(7)	0,159(1)	0,048(5)
C(7)	0,773(1)	0,2927(7)	0,026(1)	0,046(5)
C(8)	0,885(1)	0,1218(8)	0,871(1)	0,050(5)
C(9)	0,679(1)	0,1951(8)	0,717(1)	0,048(5)
C(10)	0,620(2)	-0,0045(8)	0,772(1)	0,061(6)
C(11)	0,540(2)	0,0382(8)	0,672(2)	0,060(6)
C(12)	0,623(2)	0,057(1)	0,589(2)	0,084(8)
C(13)	0,753(3)	0,0268(9)	0,639(2)	0,11(1)
C(14)	0,761(2)	-0,0128(8)	0,758(2)	0,073(7)

Bindungslängen (pm)

Sn–Fe(1)	250,6(1)	Sn–Fe(2)	250,6(1)
Sn–F(1)	204,1(4)	Sn–F(2)	215,8(4)
B–F(2)	149,7(9)	B–F(3)	139,3(9)
B–F(4)	136,9(9)	B–F(5)	137,6(9)
Fe(1)–C(1)	178,2(7)	Fe(1)–C(2)	177,4(8)
Fe(1)–C(3)	209,1(7)	Fe(1)–C(4)	210,0(7)
Fe(1)–C(5)	208,8(8)	Fe(1)–C(6)	209,3(7)
Fe(1)–C(7)	210,1(8)	Fe(2)–C(8)	179,1(7)
Fe(2)–C(9)	177,1(7)	Fe(2)–C(10)	210,3(9)
Fe(2)–C(11)	210,7(8)	Fe(2)–C(12)	210,2(8)
Fe(2)–C(13)	209,8(8)	Fe(2)–C(14)	208,9(8)
C(1)–O(1)	114,2(9)	C(2)–O(2)	114(1)
C(8)–O(3)	113,2(8)	C(9)–O(4)	113,1(9)

C–C in den Cp-Ringen: 139(1)–144(1)

Bindungswinkel (°)

Fe(1)–Sn–Fe(2)	135,7(1)	Fe(1)–Sn–F(1)	104,6(1)
Fe(1)–Sn–F(2)	109,2(1)	Fe(2)–Sn–F(1)	106,1(1)
Fe(2)–Sn–F(2)	105,5(1)	F(1)–Sn–F(2)	83,3(2)
Sn–F(2)–B	114,6(4)	F(2)–B–F(3)	105,2(5)
F(2)–B–F(4)	109,6(6)	F(2)–B–F(5)	110,2(6)
F(3)–B–F(4)	111,5(7)	F(3)–B–F(5)	109,7(6)
F(4)–B–F(5)	110,5(6)	Fe(2)–C(9)–O(4)	179,5(6)
Fe(1)–C(1)–O(1)	176,3(6)	Fe(2)–C(8)–O(3)	178,1(6)
Fe(1)–C(2)–O(2)	177,3(7)		

C–C–C in den Cp-Ringen: 107,1(7)–109,0(7)

Tab. IV. Wichtigste Bindungslängen und -winkel in **1a**.

Bindungslängen (pm)

Sn–Fe(1)	249,6(2)	Sn–Fe(2)	250,3(2)
Sn–F(1)	203,0(6)	Sn–F(2)	214,8(7)
B–F(2)	147(2)	B–F(3)	140(2)
B–F(4)	136(2)	B–F(5)	133(2)
Fe(1)–C(1)	183(1)	Fe(1)–C(2)	176(1)
Fe(1)–C(3)	208(1)	Fe(1)–C(4)	210(1)
Fe(1)–C(5)	209(1)	Fe(1)–C(6)	210(1)
Fe(1)–C(7)	209(1)	Fe(2)–C(8)	176(1)
Fe(2)–C(9)	177(1)	Fe(2)–C(10)	207(1)
Fe(2)–C(11)	211(2)	Fe(2)–C(12)	213(2)
Fe(2)–C(13)	208(2)	Fe(2)–C(14)	209(1)
C(1)–O(1)	107(2)	C(2)–O(2)	116(1)
C(8)–O(3)	115(2)	C(9)–O(4)	115(2)

C–C in den Cp-Ringen: 136(3)–144(2)

Bindungswinkel (°)

Fe(1)–Sn–Fe(2)	132,7(1)	Fe(1)–Sn–F(1)	105,7(2)
Fe(1)–Sn–F(2)	107,6(2)	Fe(2)–Sn–F(1)	107,2(2)
Fe(2)–Sn–F(2)	108,3(2)	F(1)–Sn–F(2)	85,0(3)
Sn–F(2)–B	124,0(8)	F(2)–B–F(3)	105(1)
F(2)–B–F(4)	109(1)	F(2)–B–F(5)	110(1)
F(3)–B–F(4)	110(1)	F(3)–B–F(5)	113(1)
F(4)–B–F(5)	110(1)	Fe(1)–C(1)–O(1)	176(1)
Fe(1)–C(2)–O(2)	179(1)	Fe(2)–C(8)–O(3)	177(1)
Fe(2)–C(9)–O(4)	179(1)		

C–C–C in den Cp-Ringen: 101(1)–112(1)

Tab. V. Wichtigste Bindungslängen und -winkel in **1b**.

Sn–F-Bindung zum terminalen Fluoratom F(1) (**1a**: 204,1(4) pm, **1b**: 203,0(6) pm) wesentlich kürzer als die Sn–F-Bindung zum verbrückenden Fluoratom F(2) (**1a**: 215,8(4) pm, **1b**: 214,8(7) pm). Die Sn–F(1)-Abstände ähneln dabei den Werten, die man auch in anderen Verbindungen mit terminalen Sn–F-Bindungen gefunden hat, z. B. $[(t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{F})_2]$ (204,9(5) pm) [4], $[(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSnMe}_2\text{F}]$ (196,5(2) pm), $[(\text{Me}_2\text{Si})_3\text{CSnPh}_2\text{F}]$ (196,5(8) pm) [5]. Dagegen können die Sn–F(2)-Abstände in einen Bereich eingeordnet werden, den man in Sn–F–Sn-Brücken beobachtet hat. Beispielsweise betragen die Sn–F-Abstände in Me_3SnF 215 pm und 245 pm [7], in Me_2SnF_2 212 pm [8]. Die B–F-Bindungen der BF_4 -Einheit gliedern sich in drei kürzere Bindungen zu den terminalen F-Atomen F(3)–F(5) (**1a**: 136,9(9)–139,3(9) pm, **1b**: 133(2)–140(2) pm) und eine längere Bindung zum Brückenfluoratom F(2) (**1a**: 149,7(9) pm, **1b**: 147(2) pm). Diese Bindungslängen sind für koordinierte BF_4 -Einheiten charakteristisch. Beispielsweise findet man in $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{IrFBF}_3]$ [8] B–F-Abstände von 132,9(9)–134,0(8) pm zu den terminalen Fluoratomen und von 144,8(6) pm zum Iridium-gebundenen Fluoratom.

Die BF_4 -Einheit wirkt in **1** als einzähniger Ligand. Neben der starken Sn–F(2)-Bindung scheint jedoch auch eine schwache Wechselwirkung zum Fluoratom F(3) zu bestehen, da der Sn–F(3)-Ab-

stand in **1a** nur 283,0(4) pm und in **1b** 305,8(8) pm beträgt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standard-Verfahren getrocknet. $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe})_2\text{SnCl}_2]$ erhielten wir nach einer Literaturvorschrift [9].

Darstellung von $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe})_2\text{Sn}(\text{F})\text{FBF}_3]$ (**1**)

Zu einer Lösung von 1,63 g (3,0 mmol) $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe})_2\text{SnCl}_2]$ in 100 ml THF gibt man 1,17 g (6,0 mmol) AgBF_4 und erhitzt die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluß. Die Farbe der Reaktionslösung verändert sich dabei von rot nach gelborange und es fällt AgCl aus. Nach dem Abtrennen der unlöslichen Bestandteile wird das Filtrat mit 60 ml *n*-Heptan versetzt und die Lösung auf 50 ml eingengt. Nach Zugabe von 40 ml Ether fällt **1** als gelbes Pulver aus, das aus einem Aceton/*n*-Heptan-Gemisch umkristallisiert werden kann. Dabei erhält man **1** als orange, rautenförmige Kristalle. – Ausbeute: 0,95 g (55%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BF}_3\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Sn}$ (578,42)

Ber. C 29,07 H 1,74%,

Gef. C 28,9 H 1,79%.

IR-Spektrum (KBr): ν_{CO} (cm^{-1}): 2000 (st), 1970 (mst), 1950 (st).

- [1] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, Chem. Rev. **89**, 11 (1989); J. A. Zubieta, J. J. Zuckerman, Prog. Inorg. Chem. **24**, 251 (1978) und dort zitierte Literatur.
- [2] T. J. Marks, A. M. Seyam, J. Organomet. Chem. **31**, C 62 (1971).
- [3] J. E. O'Connor, E. R. Corey, Inorg. Chem. **6**, 968 (1967).
- [4] H. Puff, H. Hevendehl, K. Höfer, H. Reuter, W. Schuh, J. Organomet. Chem. **287**, 163 (1985).
- [5] S. S. Al-Juaid, S. M. Dhaher, C. E. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, J. Organomet. Chem. **325**, 117 (1987).
- [6] K. Yasuda, Y. Kawasaki, N. Kasai, T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **38**, 1216 (1965).
- [7] E. O. Schlemper, W. C. Hamilton, Inorg. Chem. **5**, 995 (1966).
- [8] B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel, W. Beck, Chem. Ber. **115**, 2271 (1982).
- [9] F. Bonati, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1964**, 179.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976), Göttingen (1986).
- [11] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).