

Benzonitril als 6-Elektronen-Donor-Ligand: Die Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3(\eta^2)\text{-NCC}_6\text{H}_5)$ und $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4(\eta^2)\text{-NCC}_6\text{H}_5)$

Egbert Keller* und Doris Wolters

Kristallographisches Institut der Universität Freiburg i. Br.,
Hebelstr. 25, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 7. Juli 1983

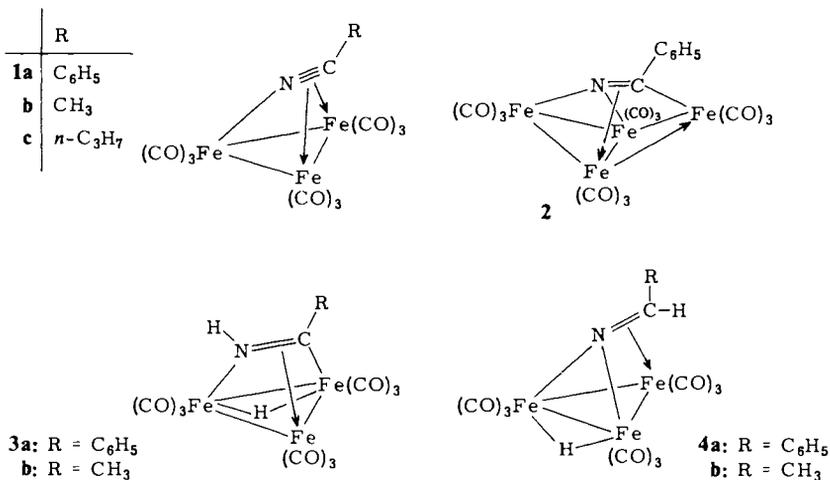
Die Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Benzonitril in Anwesenheit von Wasserstoff führt zu den beiden Benzonitril-Komplexen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3(\eta^2)\text{-NCC}_6\text{H}_5)$ (**1a**) und $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4(\eta^2)\text{-NCC}_6\text{H}_5)$ (**2**). Ihre Strukturen wurden kristallographisch aufgeklärt. Der Benzonitril-Ligand ist in **1a** formal über eine „ σ -Bindung“ und zwei „ π -Bindungen“, in **2** über drei σ -Bindungen und eine π -Bindung an die Eisenatome koordiniert.

Benzonitrile as a 6-Electron Donor Ligand: The Clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3(\eta^2)\text{-NCC}_6\text{H}_5)$ and $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4(\eta^2)\text{-NCC}_6\text{H}_5)$

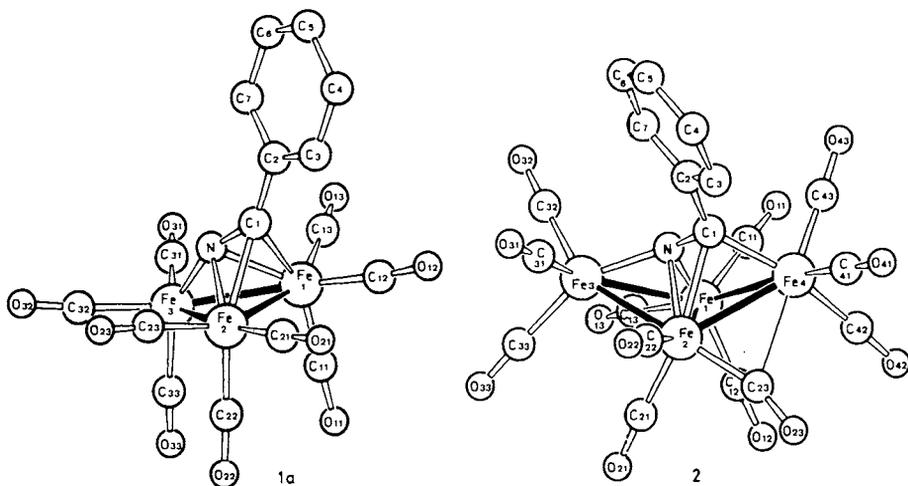
The reaction of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ with benzonitrile in the presence of hydrogen leads to the benzonitrile complexes $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3(\eta^2)\text{-NCC}_6\text{H}_5)$ (**1a**) and $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4(\eta^2)\text{-NCC}_6\text{H}_5)$ (**2**). Their structures were determined crystallographically. The benzonitrile ligand is coordinated to the iron atoms formally *via* one „ σ -bond“ and two „ π -bonds“ in **1a**, and *via* three σ -bonds and one π -bond in **2**.

Nitrile sind in der metallorganischen Komplexchemie hauptsächlich als „end-on“ (gelegentlich auch „side-on“) gebundene 2-Elektronen-Donor-Liganden bekannt¹⁾. Auch in Übergangsmetall-Clusterverbindungen treten sie vorwiegend in dieser Rolle auf²⁾. Die CN-Funktion besitzt andererseits mehr als zwei Elektronen mit Dichtemaxima außerhalb der C–N-Verbindungsline (insgesamt 6 Elektronen in π - und n-Orbitalen), die potentiell für die koordinative Bindung zur Verfügung stehen. Übergangsmetall-Cluster bieten im Gegensatz zu einkernigen Komplexen eine Möglichkeit zur Aktivierung dieser Fähigkeit, da hier die gleichzeitige Koordination an mehr als ein Metallatom möglich ist. Das unseres Wissens einzige bislang bekannte Beispiel für eine derartige Mehrfachkoordination bieten die beiden Dreikern-Cluster **1b** und **c**, in denen die Nitril-Liganden als 6-Elektronen-Donoren wirken³⁾. Wir berichten im folgenden über Darstellung und Struktur zweier weiterer Verbindungen dieser Art, nämlich des zu **1b** und **c** analogen Dreikernclusters **1a**³⁾ und des neuartigen Vierkernclusters **2**, die beide Benzonitril in der Funktion eines 6-Elektronen-Donor-Liganden enthalten.

1a und **2** entstehen nebeneinander bei der in siedendem Cyclohexan durchgeführten Umsetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Benzonitril in Anwesenheit von elementarem Wasserstoff (Gl. (1))⁴⁾. Die chromatographische Aufarbeitung führt zu Ausbeuten um 25% **1a** und 10% **2**. Die Anwesenheit von Wasserstoff im Reaktionsgemisch ist unerlässlich: wird $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Benzonitril in wasserstofffreiem Medium zur Reaktion gebracht, so



entstehen weder **1a** noch **2**, sondern ausschließlich geringe Mengen eines weiteren, bislang noch nicht identifizierten Eisenclusters. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Aussage, daß auch **1b** nicht durch direkte Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ allein mit Acetonitril erhalten werden konnte. **1b** wurde vielmehr durch Oxidation von **3b**, einem seiner beiden direkten Hydrierungsderivate (bei dem zweiten handelt es sich um **4b**) dargestellt³). Die dem Wasserstoff in der hier beschriebenen Reaktion zukommende Funktion liegt nun möglicherweise darin, daß intermediär **3a** (und/oder **4a**) gebildet wird, welches dann zu **1a** und **2** weiterreagiert.

Abb. 1. Molekülstruktur von **1a** und **2**

Identität und Struktur von **1a** und **2** wurden mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur besteht im Falle von **1a** aus zwei Molekülen, bei **2** aus einem Molekül. Die Tabellen 1–5 enthalten die ermittelten Atomparameter, Bindungslängen und -winkel sowie die Ergebnisse einiger Ebenenberechnungen an **2**, Abb. 1 verdeutlicht die Atombezeichnung. Die Strukturparameter der beiden unabhängigen Moleküle von **1a** unterscheiden sich im wesentlichen nur im

Tab. 1. Atomparameter von **1a** (Moleküle 1 und 2)

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe1	0.5227(4)	0.1351(1)	0.4288(2)	0.038(2)	0.045(2)	0.041(2)	-0.004(2)	-0.003(2)	0.000(2)
Fe1	0.3488(4)	0.0906(1)	0.5274(2)	0.040(2)	0.042(2)	0.043(2)	0.001(2)	-0.004(2)	0.004(2)
Fe3	0.3925(5)	0.0759(1)	0.3431(2)	0.042(2)	0.045(2)	0.045(2)	-0.001(2)	-0.010(2)	-0.002(2)
C11	0.722(4)	0.1119(7)	0.438(2)	0.07(2)	0.04(2)	0.08(2)	0.02(1)	-0.01(2)	-0.01(1)
O11	0.861(3)	0.0963(7)	0.444(1)	0.08(2)	0.10(2)	0.07(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)
C12	0.577(3)	0.1693(8)	0.514(2)	0.07(2)	0.06(2)	0.03(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.02(1)
O12	0.591(3)	0.1926(6)	0.574(1)	0.09(2)	0.07(1)	0.06(1)	-0.02(1)	0.00(1)	-0.01(1)
C13	0.566(4)	0.1634(8)	0.324(2)	0.08(2)	0.05(2)	0.06(2)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)
O13	0.590(3)	0.1801(6)	0.259(1)	0.13(2)	0.07(1)	0.06(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)
C21	0.360(4)	0.1098(8)	0.645(2)	0.09(2)	0.05(2)	0.03(2)	-0.01(2)	-0.01(1)	-0.01(1)
O21	0.370(3)	0.1235(6)	0.718(2)	0.10(2)	0.09(2)	0.07(1)	0.02(1)	-0.02(1)	-0.01(1)
C22	0.516(3)	0.0572(7)	0.545(2)	0.05(2)	0.04(2)	0.07(2)	0.02(1)	0.01(1)	0.02(1)
O22	0.617(3)	0.0336(6)	0.564(2)	0.06(1)	0.09(2)	0.10(2)	0.03(1)	0.03(1)	0.03(1)
C23	0.161(3)	0.0602(8)	0.552(2)	0.04(2)	0.05(2)	0.08(2)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.01(1)
O23	0.054(3)	0.0401(7)	0.567(2)	0.06(1)	0.09(2)	0.13(2)	-0.04(1)	-0.02(1)	0.04(2)
C31	0.417(4)	0.0935(9)	0.223(2)	0.05(2)	0.09(2)	0.05(2)	0.00(2)	-0.03(1)	-0.01(2)
O31	0.434(3)	0.1046(6)	0.150(1)	0.14(2)	0.08(2)	0.04(1)	0.02(1)	-0.01(1)	-0.01(1)
C32	0.224(4)	0.0385(9)	0.321(2)	0.08(2)	0.06(2)	0.06(2)	0.02(2)	-0.01(2)	0.00(1)
O32	0.119(3)	0.0177(7)	0.303(2)	0.08(2)	0.09(2)	0.10(2)	-0.04(1)	-0.02(1)	-0.02(1)
C33	0.571(3)	0.0422(8)	0.336(2)	0.05(2)	0.07(2)	0.04(1)	0.02(1)	0.00(1)	-0.02(1)
O33	0.687(3)	0.0228(7)	0.333(2)	0.06(1)	0.11(2)	0.13(2)	0.04(1)	-0.02(1)	-0.03(2)
N	0.285(3)	0.1140(5)	0.405(1)	0.06(1)	0.05(1)	0.03(1)	0.02(1)	-0.012(9)	-0.003(9)
C1	0.260(3)	0.1406(7)	0.465(2)	0.05(1)	0.05(2)	0.06(2)	-0.02(1)	-0.01(1)	0.04(1)
C2	0.151(3)	0.1732(6)	0.477(2)	0.05(2)	0.02(1)	0.08(2)	0.00(1)	-0.01(1)	0.01(1)
C3	0.136(3)	0.1910(7)	0.563(2)	0.04(1)	0.04(2)	0.07(2)	0.00(1)	0.02(1)	-0.02(1)
C4	0.035(5)	0.2249(9)	0.571(3)	0.12(3)	0.05(2)	0.12(3)	0.00(2)	0.07(3)	0.00(2)
C5	-0.062(4)	0.2373(8)	0.481(3)	0.07(2)	0.05(2)	0.09(2)	0.02(2)	0.02(2)	0.01(2)
C6	-0.043(4)	0.2186(9)	0.397(3)	0.06(2)	0.07(2)	0.11(3)	0.00(2)	0.00(2)	0.05(2)
C7	0.057(3)	0.1851(7)	0.393(2)	0.04(1)	0.05(2)	0.07(2)	0.00(1)	-0.01(1)	0.03(1)

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe1	1.0217(4)	0.5631(1)	0.4531(2)	0.037(2)	0.044(2)	0.041(2)	0.004(2)	-0.001(2)	0.001(2)
Fe2	0.8457(4)	0.4080(1)	0.3548(2)	0.039(2)	0.043(2)	0.034(2)	0.002(2)	-0.003(1)	0.001(2)
Fe3	0.8851(4)	0.4214(1)	0.5412(2)	0.038(2)	0.042(2)	0.038(2)	-0.001(2)	0.002(1)	-0.002(2)
C11	1.232(3)	0.3866(7)	0.445(2)	0.05(2)	0.05(2)	0.03(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)
O11	1.358(2)	0.4023(6)	0.441(1)	0.04(1)	0.07(1)	0.11(2)	-0.02(1)	-0.01(1)	-0.01(1)
C12	1.067(3)	0.3277(8)	0.362(2)	0.03(1)	0.07(2)	0.06(2)	0.00(1)	0.01(1)	0.01(1)
O12	1.095(3)	0.3068(6)	0.305(1)	0.09(2)	0.09(2)	0.06(1)	0.03(1)	-0.01(1)	-0.02(1)
C13	1.064(4)	0.3349(7)	0.563(2)	0.10(2)	0.03(1)	0.06(2)	0.01(1)	0.02(2)	-0.01(1)
O13	1.096(3)	0.3164(6)	0.623(1)	0.15(2)	0.07(1)	0.05(1)	0.02(1)	-0.01(1)	0.02(1)
C21	0.863(4)	0.3873(8)	0.239(2)	0.07(2)	0.06(2)	0.06(2)	0.03(2)	-0.01(1)	-0.01(1)
O21	0.877(3)	0.3756(7)	0.162(1)	0.11(2)	0.11(2)	0.05(1)	0.03(1)	0.00(1)	-0.01(1)
C22	1.013(3)	0.4440(8)	0.341(2)	0.04(1)	0.08(2)	0.04(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.02(1)
O22	1.119(3)	0.4656(6)	0.324(1)	0.05(1)	0.10(2)	0.08(1)	-0.03(1)	-0.01(1)	0.04(1)
C23	0.658(3)	0.4390(8)	0.328(2)	0.05(2)	0.04(2)	0.05(2)	0.00(1)	-0.02(1)	0.00(1)
O23	0.553(3)	0.4585(6)	0.306(1)	0.07(1)	0.06(1)	0.09(1)	0.03(1)	-0.01(1)	0.00(1)
C31	0.915(4)	0.4047(8)	0.659(2)	0.06(2)	0.08(2)	0.03(1)	0.02(2)	-0.01(1)	0.00(1)
O31	0.933(3)	0.3931(7)	0.737(1)	0.14(2)	0.12(2)	0.04(1)	0.00(2)	-0.02(1)	-0.01(1)
C32	0.711(4)	0.4555(8)	0.565(2)	0.08(2)	0.05(2)	0.05(2)	0.00(2)	0.04(1)	-0.01(1)
O32	0.601(3)	0.4756(6)	0.578(2)	0.06(1)	0.06(1)	0.10(2)	0.01(1)	0.01(1)	-0.01(1)
C33	1.063(4)	0.4533(7)	0.551(2)	0.06(2)	0.04(2)	0.07(2)	-0.02(1)	0.00(1)	-0.01(1)
O33	1.174(3)	0.4748(6)	0.560(1)	0.07(1)	0.06(1)	0.08(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)
N	0.783(2)	0.3832(5)	0.477(1)	0.04(1)	0.04(1)	0.05(1)	0.007(9)	-0.023(9)	-0.005(9)
C1	0.753(3)	0.3583(8)	0.414(2)	0.04(1)	0.07(2)	0.05(2)	0.02(1)	-0.02(1)	0.01(1)
C2	0.640(3)	0.3248(7)	0.403(2)	0.05(2)	0.03(2)	0.10(2)	-0.02(1)	0.00(2)	0.01(1)
C3	0.632(4)	0.3054(8)	0.318(2)	0.06(2)	0.05(2)	0.07(2)	0.02(1)	-0.01(1)	-0.01(1)
C4	0.531(5)	0.2743(9)	0.309(2)	0.09(2)	0.05(2)	0.09(2)	-0.02(2)	-0.04(2)	-0.03(2)
C5	0.437(4)	0.2608(9)	0.389(3)	0.07(2)	0.05(2)	0.16(4)	-0.01(2)	-0.02(2)	0.00(2)
C6	0.450(4)	0.2801(9)	0.473(3)	0.05(2)	0.04(2)	0.19(4)	0.00(2)	-0.03(2)	0.00(2)
C7	0.552(3)	0.3125(7)	0.488(2)	0.03(1)	0.04(1)	0.09(2)	0.01(1)	0.01(1)	0.02(1)

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in 1a

Abstand	Mol. 1	Mol. 2	Winkel	Mol. 1	Mol. 2	Winkel	Mol. 1	Mol. 2	Winkel	Mol. 1	Mol. 2
1. an Fe1											
Fe1-Fe2	248.0(5)	248.6(5)									
Fe1-Fe3	260.1(5)	261.7(5)									
Fe1-C11	174(3)	181(3)									
Fe1-C12	174(3)	182(3)									
Fe1-C13	180(3)	186(3)									
Fe1-N	199(2)	199(2)									
Fe1-C1	209(2)	214(2)									
Fe2-Fe3	264.9(5)	266.1(5)									
Fe2-C21	178(3)	178(3)									
Fe2-C22	176(3)	181(3)									
Fe2-C23	183(3)	185(3)									
Fe2-N	196(2)	199(2)									
Fe2-C1	208(3)	207(3)									
Fe3-C31	179(3)	177(3)									
Fe3-C32	187(3)	193(3)									
Fe3-C33	182(3)	178(3)									
Fe3-N	180(2)	179(2)									
C11-O11	120(4)	112(3)									
C12-O12	118(3)	111(4)									
C13-O13	110(3)	109(3)									
C21-O21	113(3)	116(4)									
C22-O22	117(3)	114(3)									
C23-O23	110(4)	110(3)									
C31-O31	110(4)	117(3)									
C32-O32	112(4)	112(4)									
C33-O33	112(4)	114(3)									
N - C1	128(3)	127(3)									
C1 - C2	144(3)	147(4)									
C2 - C3	135(4)	137(4)									
C3 - C4	143(4)	135(4)									
C4 - C5	152(5)	142(5)									
C5 - C6	135(5)	136(6)									
C6 - C7	141(4)	140(4)									
C7 - C2	144(4)	143(4)									
2. an Fe2											
Fe1-Fe2-Fe3											
Fe1-Fe2-C21	60.8(1)	61.0(1)									
Fe1-Fe2-C22	104.5(9)	101(1)									
Fe1-Fe2-C23	96.3(9)	97.0(8)									
Fe1-Fe2-C23	154.4(8)	155.5(8)									
Fe1-Fe2-N	51.8(6)	51.5(5)									
Fe1-Fe2-C1	53.6(7)	55.0(7)									
Fe3-Fe2-C21	165.2(9)	162(1)									
Fe3-Fe2-C22	84.8(8)	84.4(8)									
3. an Fe3											
Fe1-Fe3-Fe2											
Fe1-Fe3-C31	96(1)	98(1)									
Fe1-Fe3-C32	130(1)	132(1)									
Fe1-Fe3-C33	151(1)	151(1)									
C12-Fe1-C13	97(1)	100(1)									
C12-Fe1-N	126(1)	123(1)									
C12-Fe1-C1	90(1)	87(1)									
C13-Fe1-N	104(1)	102(1)									
C13-Fe1-C1	109(1)	110(1)									
N - Fe1-C1	36.4(9)	35.7(9)									
4. an den C(OO)-Atomen											
Fe3-Fe2-C23	100.0(9)	100.3(8)									
Fe3-Fe2-N	42.7(6)	42.5(5)									
Fe3-Fe2-C1	78.6(7)	78.4(7)									
C21-Fe2-C22	95(1)	98(1)									
C21-Fe2-C23	95(1)	97(1)									
C21-Fe2-N	131(1)	128(1)									
C21-Fe2-C1	94(1)	96(1)									
C22-Fe2-C23	99(1)	97(1)									
C22-Fe2-N	126(1)	125(1)									
C22-Fe2-C1	150(1)	152(1)									
C23-Fe2-N	103(1)	104(1)									
C23-Fe2-C1	109(1)	108(1)									
N - Fe2-C1	36.7(9)	36.6(9)									
5. an der OH-Gruppe											
Fe1-N-Fe2	77.5(7)	77.5(7)									
Fe1-N-Fe3	86.5(8)	86.5(8)									
Fe1-N-C1	76(1)	78(1)									
Fe2-N-Fe3	89.5(8)	89.5(8)									
Fe2-N-C1	77(1)	75(1)									
Fe3-N-C1	159(2)	161(2)									
Fe1-C1-Fe2	73.1(8)	72.5(8)									
Fe1-C1-N	68(1)	66(1)									
Fe1-C1-C2	132(2)	131(2)									
Fe2-C1-N	67(1)	68(1)									
Fe2-C1-C2	145(2)	148(2)									
N - C1 - C2	159(2)	137(2)									
6. an den C(Ph)-Atomen											
C1 - C2 - C3	122(2)	121(3)									
C1 - C2 - C7	115(2)	116(2)									
C3 - C2 - C7	123(2)	123(2)									
C2 - C3 - C4	120(3)	120(3)									
C3 - C4 - C5	116(3)	121(3)									
C4 - C5 - C6	121(3)	118(3)									
C5 - C6 - C7	121(3)	125(4)									
C6 - C7 - C2	118(3)	113(4)									

Rahmen von 1–2 Standardabweichungen. Kleinere, bei beiden Molekülen auftretende Abweichungen von der Idealsymmetrie C_s (m) (z. B. Fe1–Fe3 = 261 pm, Fe2–Fe3 = 265 pm) dürften auf Packungseffekte zurückzuführen sein; die Struktur des direkten Vergleichskomplexes **1c** weist eine (kristallographische) Spiegelebene auf⁵⁾. Die nach der Symmetrie C_s gemittelten Molekülstrukturparameter von **1a** entsprechen aber in guter Näherung denen von **1c**: sieht man vom Rest R ab, so sind die Unterschiede durchweg nicht größer als eine Standardabweichung.

Tab. 3. Atomparameter von **2**

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe1	-0.0706(2)	0.45520(8)	0.1775(1)	0.0381(9)	0.039(1)	0.042(1)	0.0131(7)	0.0239(7)	0.0080(7)
Fe2	0.0125(2)	0.33611(8)	0.2802(1)	0.0320(9)	0.045(1)	0.039(1)	0.0086(6)	0.0261(7)	0.0104(7)
Fe3	0.2143(2)	0.44047(8)	0.3477(1)	0.0373(9)	0.041(1)	0.0370(9)	0.0041(7)	0.0207(7)	-0.0031(7)
Fe4	-0.1580(2)	0.32822(8)	0.0653(1)	0.0272(9)	0.044(1)	0.039(1)	0.0025(7)	0.0158(7)	0.0030(7)
C11	-0.131(1)	0.4979(7)	0.048(1)	0.070(8)	0.052(7)	0.049(7)	0.012(6)	0.028(7)	0.012(6)
O11	-0.173(1)	0.5274(6)	-0.0340(8)	0.14(1)	0.078(7)	0.072(7)	0.020(7)	0.053(7)	0.031(6)
C12	-0.240(1)	0.4646(8)	0.172(1)	0.047(7)	0.09(1)	0.074(9)	0.027(7)	0.039(7)	0.014(7)
O12	-0.348(1)	0.4699(7)	0.171(1)	0.083(7)	0.14(1)	0.14(1)	0.034(7)	0.091(8)	0.003(8)
C13	0.010(2)	0.5388(6)	0.256(1)	0.078(8)	0.048(7)	0.065(8)	0.015(6)	0.040(7)	-0.006(6)
O13	0.035(1)	0.5989(5)	0.2878(8)	0.101(8)	0.064(6)	0.081(7)	0.025(5)	0.038(6)	-0.008(5)
C21	-0.007(1)	0.3803(7)	0.380(1)	0.084(9)	0.084(9)	0.065(8)	0.041(7)	0.060(8)	0.031(7)
O21	-0.025(1)	0.4054(6)	0.4424(8)	0.114(8)	0.128(9)	0.095(7)	0.039(7)	0.082(7)	0.018(6)
C22	0.130(1)	0.2582(6)	0.3629(9)	0.048(6)	0.053(7)	0.046(6)	0.006(5)	0.031(5)	0.010(6)
O22	0.201(1)	0.2072(5)	0.4149(7)	0.080(6)	0.075(6)	0.070(6)	0.024(5)	0.043(5)	0.029(5)
C23	-0.167(1)	0.2872(7)	0.215(1)	0.038(6)	0.076(8)	0.069(8)	0.010(6)	0.034(6)	0.030(7)
O23	-0.285(1)	0.2541(6)	0.2043(8)	0.052(5)	0.116(8)	0.106(8)	-0.007(5)	0.054(6)	0.026(6)
C31	0.367(1)	0.3779(6)	0.4244(9)	0.035(6)	0.057(7)	0.045(6)	0.007(5)	0.020(5)	0.003(6)
O31	0.466(1)	0.3365(5)	0.4749(7)	0.058(6)	0.095(7)	0.062(6)	0.016(5)	0.022(5)	-0.002(5)
C32	0.327(1)	0.5056(7)	0.3238(9)	0.052(8)	0.060(8)	0.060(8)	-0.005(6)	0.015(6)	-0.001(7)
O32	0.395(1)	0.5442(6)	0.3138(9)	0.084(7)	0.086(7)	0.110(8)	-0.034(6)	0.045(7)	-0.011(6)
C33	0.256(1)	0.4852(7)	0.474(1)	0.060(8)	0.059(8)	0.056(8)	0.017(6)	0.026(7)	0.000(7)
O33	0.275(1)	0.5106(6)	0.5520(7)	0.115(8)	0.092(7)	0.052(6)	0.024(6)	0.042(6)	-0.010(5)
C41	-0.198(1)	0.2358(7)	0.018(1)	0.032(6)	0.053(8)	0.037(7)	0.000(5)	0.014(6)	0.001(6)
O41	-0.234(1)	0.177(5)	-0.0178(9)	0.076(7)	0.055(6)	0.113(8)	0.000(5)	0.037(6)	-0.011(6)
C42	-0.357(1)	0.3508(7)	0.001(1)	0.034(6)	0.074(9)	0.061(8)	0.010(6)	0.015(6)	0.017(7)
O42	-0.483(1)	0.3646(7)	-0.0416(9)	0.041(5)	0.14(1)	0.098(8)	0.023(6)	0.020(5)	0.005(7)
C43	-0.151(1)	0.3554(7)	-0.047(1)	0.063(8)	0.060(8)	0.046(7)	-0.004(6)	0.031(6)	0.000(6)
O43	-0.138(1)	0.3686(6)	-0.1155(8)	0.14(1)	0.102(8)	0.052(6)	-0.020(7)	0.058(6)	-0.004(5)
N	0.0906(8)	0.3943(4)	0.2116(6)	0.028(4)	0.037(4)	0.033(4)	0.002(3)	0.020(4)	0.002(4)
C1	0.065(1)	0.3286(6)	0.1622(7)	0.032(5)	0.048(6)	0.029(5)	-0.002(4)	0.019(4)	0.002(5)
C2	-0.190(1)	0.2861(5)	0.1746(8)	0.033(5)	0.042(6)	0.034(5)	0.004(4)	0.021(4)	-0.001(4)
C3	-0.183(1)	0.2091(6)	0.1667(9)	0.040(6)	0.044(6)	0.054(7)	0.009(5)	0.025(5)	-0.004(4)
C4	0.302(1)	0.1703(7)	0.178(1)	0.060(7)	0.064(8)	0.051(7)	0.016(7)	0.030(6)	-0.005(6)
C5	0.429(1)	0.2078(8)	0.1960(9)	0.058(7)	0.079(9)	0.049(7)	0.025(7)	0.034(6)	0.003(7)
C6	0.435(1)	0.2823(7)	0.201(1)	0.054(7)	0.078(9)	0.059(8)	0.013(7)	0.041(6)	0.000(7)
C7	0.316(1)	0.3229(6)	0.1909(9)	0.037(6)	0.065(7)	0.048(6)	0.006(5)	0.031(5)	0.003(5)

Für den Vierkerncluster **2** steht kein direkter Vergleichskomplex zur Verfügung. Den Ergebnissen der Strukturanalyse und der spektroskopischen Untersuchungen zufolge sind hier vier Eisentricarbonyl-Gruppierungen über fünf Eisen-Eisen-Bindungen zu einem Cluster mit einer als „Schmetterlingsstruktur“ bekannten Gerüstgeometrie verbunden. Das Molekül wird vervollständigt durch den unsymmetrisch an alle vier Eisenatome koordinierten Benzonnitril-Liganden. Dessen Stickstoff-Atom wirkt als μ_3 -Brücke für den einen der beiden „Schmetterlingsflügel“ (Fe1, Fe2, Fe3), sein C(CN)-Atom als μ_2 -Brücke über einer der äußeren Kanten des anderen Flügels (Fe2, Fe4).

An dieser Kante befindet sich außerdem eine von zwei semiverbrückenden Carbonyl-Gruppen (CO23); bei der zweiten CO-Gruppe (CO13) ist die Semiverbrückung weniger ausgeprägt. Zählt man die letztere CO-Gruppe ganz zu Fe1, ordnet aber die CO-Gruppe 23 ihren beiden Bindungspartnern (Fe2 und Fe4) zu gleichen Teilen zu, so läßt sich die Molekülformel so niederschreiben, daß die 18-Elektronen-Regel für alle vier Eisenatome erfüllt ist; andernfalls muß zur Erreichung dieses Ziels formal auf eine Fe2 \rightarrow Fe4-Donorbindung zurückgegriffen werden (s. Formelbild). – Als 62-Elektronen-Komplex gehorcht **2** auch den Wade-Regeln, wenn man als Gerüstatome nur

Tab. 4. Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in 2

Abstand	Länge	Winkel	Grad	Winkel	Grad	Winkel	Grad
Fe1-Fe2	249.8(2)	1. an Fe1		C21-Fe2-C22	100.5(6)	C43-Fe4-C1	88.1(5)
Fe1-Fe3	259.3(2)			C21-Fe2-C23	93.2(7)		
Fe1-Fe4	267.9(2)	Fe2-Fe1-Fe3	61.73(6)	C21-Fe2-N	117.7(6)	5. an den C(CO)-Atomen	
Fe1-C11	178(1)	Fe2-Fe1-Fe4	59.16(6)	C21-Fe2-C1	155.8(6)		
Fe1-C12	179(2)	Fe2-Fe1-C11	143.3(5)	C22-Fe2-C23	94.3(5)	Fe1-C11-011	177(2)
Fe1-C13	180(1)	Fe2-Fe1-C12	95.8(5)	C22-Fe2-N	115.2(6)	Fe1-C12-012	179(2)
Fe1-N	187(1)	Fe2-Fe1-C13	119.3(4)	C22-Fe2-C1	94.5(6)	Fe1-C13-013	166(1)
		Fe2-Fe1-N	51.1(3)	C23-Fe2-N	130.0(5)	Fe2-C21-021	175(1)
Fe2-Fe3	261.3(2)			C23-Fe2-C1	104.6(6)	Fe2-C22-022	178(1)
Fe2-Fe4	256.0(2)	Fe3-Fe1-Fe4	106.96(7)	N-Fe2-C1	38.2(4)	Fe2-C23-023	161(1)
Fe2-C21	180(2)	Fe3-Fe1-C11	123.8(5)	3. an Fe3		Fe3-C31-031	179(1)
Fe2-C22	182(1)	Fe3-Fe1-C12	130.5(4)			Fe3-C32-032	177(1)
Fe2-C23	181(1)	Fe3-Fe1-C13	67.6(4)			Fe3-C33-033	176(1)
Fe2-N	197(1)	Fe3-Fe1-N	44.9(2)	Fe1-Fe3-Fe2	57.35(6)	Fe4-C41-041	175(1)
Fe2-C1	213(1)			Fe1-Fe3-C31	144.6(3)	Fe4-C42-042	179(1)
		Fe4-Fe1-C11	87.0(4)	Fe1-Fe3-C32	107.4(3)	Fe4-C43-043	175(1)
		Fe4-Fe1-C12	94.5(4)	Fe1-Fe3-C33	112.0(4)	6. an der CN-Gruppe	
		Fe4-Fe1-C13	173.0(6)	Fe1-Fe3-N	46.1(3)		
		Fe4-Fe1-N	65.3(2)			Fe1-N-Fe2	81.2(3)
				Fe2-Fe3-C31	91.4(4)	Fe1-N-Fe3	89.0(4)
Fe3-C13	253(1)	C11-Fe1-C12	100.9(7)	Fe2-Fe3-C32	153.4(4)	Fe1-N-C1	121.6(6)
Fe3-C31	176(1)	C11-Fe1-C13	92.5(6)	Fe2-Fe3-C33	111.1(5)	Fe2-N-Fe3	86.8(4)
Fe3-C32	184(2)	C11-Fe1-N	104.2(6)	Fe2-Fe3-N	48.8(3)	Fe2-N-C1	77.3(7)
Fe3-C33	184(2)	C12-Fe1-C13	92.4(7)			Fe3-N-C1	142.0(6)
Fe3-N	183.2(7)	C12-Fe1-N	146.5(5)	C31-Fe3-C32	93.8(6)		
		C13-Fe1-N	108.1(5)	C31-Fe3-C33	93.7(6)		
		2. an Fe2		C31-Fe3-N	101.8(4)	Fe2-C1-Fe4	77.9(5)
		Fe1-Fe2-Fe3	60.92(6)	C32-Fe3-C33	94.6(7)	Fe2-C1-N	64.6(7)
		Fe1-Fe2-Fe4	63.95(6)	C32-Fe3-N	104.6(5)	Fe2-C1-C2	126.8(7)
		Fe1-Fe2-C21	85.7(4)	C33-Fe3-N	154.2(6)	Fe4-C1-N	99.9(7)
		Fe1-Fe2-C22	161.6(5)	4. an Fe4		Fe4-C1-C2	137.5(7)
		Fe1-Fe2-C23	102.7(4)	Fe1-Fe4-Fe2	56.89(6)	N-C1-C2	121.3(8)
		Fe1-Fe2-N	47.6(2)	Fe1-Fe4-C41	168.6(4)	6. an den C(Ph)-Atomen	
		Fe1-Fe2-C1	74.6(3)	Fe1-Fe4-C42	90.2(4)	C1-C2-C3	121(1)
				Fe1-Fe4-C43	98.0(4)	C1-C2-C7	119(1)
		Fe3-Fe2-Fe4	109.97(9)	Fe1-Fe4-C1	73.2(3)	C3-C2-C7	120(1)
		Fe3-Fe2-C21	80.2(5)			C2-C3-C4	120(1)
		Fe3-Fe2-C22	102.8(4)	Fe2-Fe4-C41	11.8(4)	C3-C4-C5	120(1)
		Fe3-Fe2-C23	162.5(4)	Fe2-Fe4-C42	113.7(5)	C4-C5-C6	120(1)
		Fe3-Fe2-N	44.4(2)	Fe2-Fe4-C43	137.9(4)	C5-C6-C7	121(1)
		Fe3-Fe2-C1	78.1(3)	Fe2-Fe4-C1	54.3(4)	C6-C7-C2	119(1)
N-C1	135(1)	Fe4-Fe2-C21	133.7(4)	C41-Fe4-C42	94.3(6)		
C1-C2	148(2)	Fe4-Fe2-C22	119.5(4)	C41-Fe4-C43	9.7(7)		
C2-C3	141(2)	Fe4-Fe2-C23	63.4(5)	C41-Fe4-C1	10.4(5)		
C3-C4	139(2)	Fe4-Fe2-N	67.0(2)	C42-Fe4-C43	98.0(7)		
C4-C5	141(2)	Fe4-Fe2-C1	47.9(2)	C42-Fe4-C1	163.0(5)		
C5-C6	137(2)						
C6-C7	141(2)						
C7-C2	140(2)						

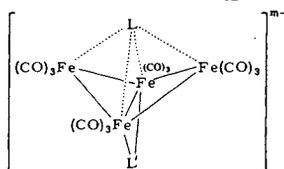
Tab. 5. Ebenenberechnungen an 2; Atomabstände in pm

Atom	Abstand	Atom	Abstand
1. Ebene I (Fe1 - Fe2 - Fe3)		4. Ebene IV (Fe4 - N - C1 - C2)	
N	116	Fe4	-2
C1	204	N	-2
2. Ebene II (Fe1 - Fe2 - Fe4)		C1	7
N	144	C2	-3
C1	158	Fe1	-18
3. Ebene III (N - C1 - C2)		Fe3	67
Fe1	29	5. Interplanarwinkel [°]	
Fe4	35	I - II	135
		I - III	52
		I - IV	52
		II - III	68
		II - IV	62
		III - IV	8

die Eisenatome zuläßt und wenn man das Gerüst als vom Oktaeder abgeleitete *arachno*-Struktur klassifiziert⁶⁾. Bezieht man versuchsweise auch die beiden Atome der CN-Funktion in das Gerüst ein, so erhält man die seltene Form einer „überkappten *nido*-Struktur“^{6b)} (abgeleitet vom Oktaeder, mit Fe3 als Kappe). Für diesen Strukturtyp sind bei 6 Gerüstatomen 7 Skelettelektronenpaare (SEP) zu erwarten. Unter der vernünftigen Voraussetzung, daß alle 5 Elektronen des Stickstoffatoms in **2** am Gerüstaufbau beteiligt sind (kein freies Elektronenpaar am Stickstoff!), erhält man beim Elektronenzählen für **2** jedoch 8 SEP. Eine Betrachtungsweise, die das Gerüst auf die vier Eisenatome beschränkt, ist hier daher vorzuziehen.

2 ordnet sich ein in eine durch **5** – **12** gebildete Reihe von Eisen-Vierkernclustern mit Schmetterlingsgerüst, die alle der Formel $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-L})(\mu_2\text{-L}')_n]^{m-}$ ($n = 0,1$; $m = 0,1,2$) entsprechen und bei denen es sich mit einer Ausnahme (**5**) durchweg um 62-Elektronen-Komplexe handelt (Tab. 6). Unter ihnen fällt **2** zunächst insofern auf, als hier zum ersten Mal die zu den beiden „Flügelebenen“ senkrecht stehende und die beiden Flügelspitzen enthaltende Ebene keine (angenäherte) Symmetrieebene darstellt. Die durch die ungewöhnliche Koordination des Benzonitril-Liganden verursachte Unsymmetrie von **2** spiegelt sich auch in den beiden Bindungslängen $\text{Fe1} - \text{Fe4} = 268$ pm und $\text{Fe2} - \text{Fe4} = 256$ pm wider; der Mittelwert von 262 pm paßt gut zu den Werten für die beiden anderen „peripheren“ Fe-Fe-Bindungen ($\text{Fe1} - \text{Fe3} = 259$, $\text{Fe2} - \text{Fe3} = 261$ pm). Mit Ausnahme von **5** liegen in allen Vergleichskomplexen die peripheren Fe-Fe-Abstände zwischen 260 und 265 pm, bei **9** – **12** auch die Länge der „zentralen“ Fe-Fe-Bindung. Bei denjenigen 62-Elektronen-Clustern, in denen die zentrale Fe-Fe-Bindung nicht noch zusätzlich durch einen Hydridliganden überbrückt wird (**6** – **8**), ist diese Bindung jedoch um etwa 10 pm kürzer als die „peripheren“ Eisen-Eisen-Bindungen (vgl. in **2**: $\text{Fe1} - \text{Fe2} = 250$ pm). Die in **5** – **12** gefundenen Interplanarwinkel für die beiden Fe_3 -Ebenen („Ebene I“ und „Ebene II“) liegen zwischen 101

Tab. 6. Komplexe vom Typ $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-L})(\mu_2\text{-L}')_n]^{m-}$



Nr.	L	L'	m	N ^{a)}	S ^{b)}	d_2 ^{c)}	d_p ^{d)}	φ ^{e)}	Lit.
5	C – CO ₂ CH ₃	–	1	60	C _{2v}	255	243 – 249	130	7)
6	N	–	1	62	C _{2v}	251	260 – 261	102	8)
7	C	–	2	62	C _{2v}	253	264 – 265	102	9)
8	C	CO	0	62	C _{2v}	255	264 – 265	101	10)
9	C	H	1	62	C _{2v}	261	262 – 263	104	11)
10	η^2 -CH	H	0	62	C _s	261	261 – 264	111	12)
11	η^2 -CO	H	1	62	C _s	263	262 – 263	117	13)
12	η^2 -COCH ₃	H	0	62	C _s	261	260 – 265	119	11)
2	η^2 -NCC ₆ H ₅	–	0	62	E	250	256 – 268	135	–

^{a)} Zahl der Cluster-Elektronen. – ^{b)} Idealierte Molekülsymmetrie. – ^{c)} „Zentraler“ Fe-Fe-Abstand [pm]. – ^{d)} Bereich für die „peripheren“ Fe-Fe-Abstände [pm]. – ^{e)} Winkel zwischen den beiden Fe_3 -Ebenen.

und 130° . Durch **2** (135°) wird dieser Winkelbereich auf fast 35° ausgedehnt; das Fe_4 -Schmetterlingsgerüst demonstriert hier eine bemerkenswerte Flexibilität und Anpassungsfähigkeit an die Erfordernisse des jeweiligen μ_4 -Liganden.

Formal geht **2** aus **1a** durch Anlagerung eines $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments (Fe_4) an die $\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2$ -Kante und Ersatz der Bindung $\text{C}_1 - \text{Fe}_1$ durch die Bindung $\text{C}_1 - \text{Fe}_4$ hervor. Das aus den Atomen N, Fe_1 , Fe_2 und Fe_3 gebildete Molekülfragment wird hier von in seiner Geometrie hauptsächlich insofern beeinflusst, als die Bindung $\text{Fe}_1 - \text{N}$ um ca. 10 pm kürzer wird. Relativ unbehelligt bleiben die beiden Tricarbonyl-Gruppierungen an Fe_2 und Fe_3 ; die an Fe_1 gebundenen Carbonylgruppen unterliegen hingegen einer deutlichen Umorientierung (vgl. Abb. 2a, b). Die drastischste Änderung ist bei der Geometrie des Nitril-Liganden zu verzeichnen: Der Abstand $\text{C}_1 - \text{N}$ ist in **2** mit 135 pm um 7–8 pm größer, der Winkel $\text{N} - \text{C}_1 - \text{C}_2$ mit 121° um 17° kleiner als in **1a**. Beim Übergang von **1a** nach **2** erfolgt zudem eine ca. 60° betragende Verdrehung der CN-Gruppe um die durch das N-Atom führende Normale zur $\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2 - \text{Fe}_3$ -Ebene (Ebene I, Tab. 5), und die durch N, C_1 und C_2 gebildete Ebene (Ebene III) ist in **2** um etwa 40° aus der in **1a** näherungsweise eingenommenen Lage senkrecht zur Ebene I abgekippt (vgl. Abb. 2a, b); die Änderungen in der Bindungslänge und im Bindungswinkel entsprechen einer Abnahme der C–N-Bindungsordnung um etwa 0.5 Einheiten¹⁴⁾.

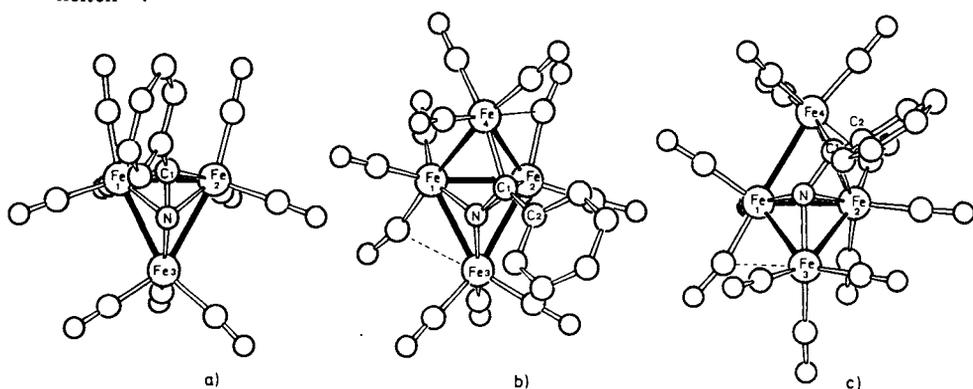
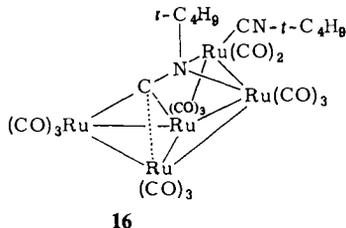
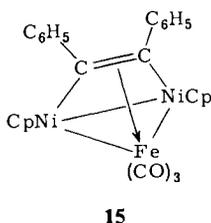
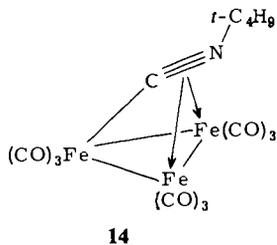
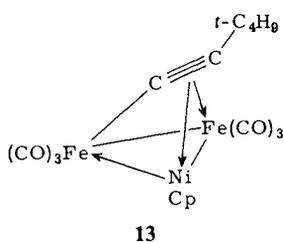


Abb. 2a, b) Molekülstrukturen von **1a** und **2**, Projektion jeweils senkrecht zur $\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2 - \text{Fe}_3$ -Ebene. c) Molekülstruktur von **2**, Projektion senkrecht zur $\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2 - \text{Fe}_4$ -Ebene

Die gute Übereinstimmung des $\text{C}_1 - \text{N}$ -Abstandes und des $\text{N} - \text{C}_1 - \text{C}_2$ -Winkels in **2** mit den entsprechenden Werten aus den Komplexen **3b** (134 pm, 119°) und **4b** (132 pm, 125°)¹⁵⁾ ließ zunächst den Verdacht aufkommen, es würde sich auch bei **2** um einen Hydrido-Cluster mit entweder einem $\text{HN}=\text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ - oder einem $\text{N}=\text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ -Liganden handeln; dies hätte zudem wenigstens für dieses Molekül eindeutig die Rolle des Wasserstoffs bei der Darstellungsreaktion erklärt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, Massenspektrum und Röntgenstrukturanalyse sprachen jedoch gegen das Vorhandensein weiterer Wasserstoff-Atome im Molekül. Tatsächlich ist die Annahme einer irgendwie hydrierten Form des organischen Liganden in **2** auch gar nicht notwendig:

Die beobachteten Geometrieänderungen lassen sich auf die Umwandlung einer der beiden Ligand-Metall-„ π -Bindungen“ in **1a** ($(\text{CN}) - \text{Fe}_1$) in zwei „ σ -Bindungen“ ($\text{N} - \text{Fe}_1$ und $\text{C}_1 - \text{Fe}_4$) in **2** zurückführen. Diese Umwandlung erfordert eine partielle

Umhybridisierung von N und C1 (etwa $sp^{1.5-2} \rightarrow sp^{2-2.5}$), die mit einer entsprechenden Erniedrigung der C-N-Bindungsordnung einhergeht. Das beobachtete „Abkippen“ des Phenylrestes entspringt dann dem Bestreben des in **2** jetzt mehr oder weniger sp^2 -hybridisierten Atoms C1, eine planare Anordnung mit den „Substituenten“ N, C2 und Fe4 zu erreichen (Ebene IV, Tab. 5) und gleichzeitig das verbleibende, näherungsweise orthogonal zu dieser Ebene angeordnete π -Orbital auf Fe2 hin auszurichten. Ganz ähnliche Beziehungen wie zwischen **1a** und **2** finden sich auch in der Übergangsmetallcluster-Chemie der Alkine und Isonitrile. So ist **1a** z. B. mit **13** (C-C = 128 pm, C-C-C(*t*Bu) = 143°)¹⁶⁾ und **14** (C-N = 127 pm, C-N-C(*t*Bu) = 132°)¹⁷⁾ zu vergleichen, in denen der organische Ligand ebenfalls formal über eine σ - und zwei π -Bindungen koordiniert ist. Ihnen sind die Komplexe **15** (C-C = 134 pm, C-C-C(Ph) = 127°)¹⁸⁾ und **16** (C-N = 138 pm, C-N-C(*t*Bu) = 122°)¹⁹⁾ gegenüberzustellen, in denen die entsprechenden π -Bindungen wie in **2** teilweise oder ganz durch σ -Bindungen ersetzt sind.



Auch in den mit **2** zu vergleichenden Komplexen **3b** und **4b** (s. o.) sind die beiden organischen 5-Elektronen-Donor-Liganden $\text{HN}=\text{CCH}_3$ und $\text{N}=\text{CHCH}_3$ durch nur eine π -Bindung und zwei σ -Bindungen an das jeweilige Metallatomdreieck koordiniert. Die Art der Koordination ist dabei in **3b** und **4b** sehr unterschiedlich (s. Formelbilder). Bemerkenswerterweise finden sich in **2** beide Formen gemeinsam wieder: Die Koordination des Benzonitril-Liganden an das Fe1-Fe2-Fe4-Dreieck entspricht recht genau derjenigen des organischen Liganden in **3b**, und gleiches gilt für **4b** und die durch den Benzonitril-Liganden und das Fe1-Fe2-Fe3-Dreieck gebildete Einheit; das H(N)-Atom aus **3b** ist dabei in **2** durch Fe3, das H(C)-Atom aus **4b** durch Fe4 ersetzt (vgl. Abb. 2b, c mit Abb. 4 aus Lit.¹⁵⁾). Formal geht **2** aus **3a/4a** jeweils durch Anlagerung einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit und Abspaltung eines H_2 -Moleküls hervor. Daß dieser (hypothetische) Vorgang in beiden Fällen offenbar ohne Änderungen in der Koordination des organischen Liganden an das ursprüngliche Metallatomdreieck möglich ist, nährt den

anfangs geäußerten Verdacht, einer der beiden Komplexe **3a** oder **4a** sei möglicherweise eine Zwischenstufe bei der Synthesereaktion von **2**.

Die hier dargelegten Ergebnisse machen deutlich, daß die Komplexe vom Typ **1** bezüglich der Mehrfachkoordination eines Nitril-Liganden keinen einmaligen Sonderfall darstellen. Es ist danach anzunehmen, daß die Übergangsmetallcluster-Chemie der Nitrile um einiges variantenreicher ist, als es die bisher bekannten Beispiele vermuten ließen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Vahrenkamp*, Freiburg, für die Unterstützung mit Institutsmitteln und einige kritische Anmerkungen zum Manuskript, Herrn Prof. Dr. *G. Thiele*, Freiburg, für einen bei der Lösung der Struktur von **1a** hilfreichen gruppentheoretischen Hinweis, Herrn Prof. Dr. *G. Huttner*, Konstanz, für die Erlaubnis zur Benutzung des Syntex-Diffraktometers, Herrn Dipl.-Chem. *L. Zsolnai*, Konstanz, für Hilfestellung bei dessen Bedienung, Herrn Dipl.-Chem. *R. Blumhofer*, Freiburg, für die PFT-NMR-Spektren und dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* für Rechenzeit.

Experimenteller Teil

Die präparativen Arbeiten wurden unter Luftausschluß ausgeführt. Cyclohexan und Benzonitril waren trocken und sauerstofffrei. – Chromatographische Trennung: Kieselgel, 10 h i. Vak. bei 180 °C getrocknet. – IR-Daten: Cyclohexan-Lösungen, Perkin-Elmer 177, CO-Valenzschwingungen. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-T 60 A-Gerät mit PFT-Ausrüstung, Lösungsmittel CS₂, internes TMS. – Fe₃(CO)₁₂ wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt²⁰.

(μ₃η²)-Benzonitril)nonacarbonyl-cyclo-tri Eisen(3 Fe – Fe) (**1a**) und (μ₄η²)-Benzonitril)dodecarbonyl-bicyclo-tetra Eisen(5 Fe – Fe) (**2**): 2.28 g (4.5 mmol) Fe₃(CO)₁₂, 0.40 g (3.9 mmol) Benzonitril und 120 ml Cyclohexan wurden unter Durchleiten eines schwachen H₂-Stroms solange unter Rückfluß erhitzt, bis im Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung die von Fe₃(CO)₁₂ herrührende grüne Bande verschwunden war (ca. 2 h). Die flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert und der Extrakt an einer 3 cm × 120 cm-Säule mit Hexan als Laufmittel chromatographiert. Die erste, braune Fraktion lieferte nach Kristallisation aus Hexan bei –30 °C 0.47 g (23%) **1a** in Form schwarzbrauner Kristalle vom Schmp. 95 °C (Zers.). – IR: 2082 s, 2039 st, 2029 sst, 2016 m, 1990 s, 1979 cm⁻¹ ss. – ¹H-NMR: δ = 7.22 st, 7.55 sst, 7.88 s.

C₁₆H₅Fe₃NO₉ (522.8) Ber. C 36.76 H 0.96 N 2.68
Gef. C 36.26 H 0.30 N 2.72 Molmasse 523 (EI-MS)

Die zweite, dunkelbraune Fraktion lieferte nach Kristallisation aus Hexan bei –30 °C 0.26 g (10%) **2** in Form schwarzer blättchenförmiger Kristalle vom Schmp. 118 °C (Zers.). Die Kristalle erhalten nach einiger Zeit der Lagerung an der Oberfläche einen fast metallischen Glanz, und es tritt Geruch nach Benzonitril auf. – IR: 2092 ss, 2059 st, 2025 sst, 2018 Sch, 1990 s, 1938 s, 1930 cm⁻¹ Sch. – ¹H-NMR: δ = 7.22 st, 7.58 sst, 7.83 s.

C₁₉H₅Fe₄NO₁₂ (662.6) Ber. C 34.44 H 0.76 N 2.11
Gef. C 33.74 H 0.56 N 2.34 Molmasse 662 (EI-MS)

Kristallographische Daten und Strukturlösung

1a: Raumgruppe P2₁/c, Z = 8, a = 765.9(4), b = 3527.0(9), c = 1396.7(6) pm, β = 90.40(4)°, d_{ber} = 1.84 gcm⁻³, d_{gef} = 1.82 gcm⁻³, μ = 23.9 cm⁻¹, Nonius-CAD 4-Diffraktometer, 293 K, ω-Scan-Verfahren, Kristallabmessungen ca. 0.7 × 0.3 × 0.3 mm, Lösung mit Patterson- und Fourier-Methoden, Verfeinerung mit 3647 Reflexen mit I > 2σ(I), Einheitswichtung

(Programmsystem XRAY 76²¹⁾), $R = 0.079$, Restelektronendichte: $+2e/10^6 \text{ pm}^3$ jeweils in der Nähe der 6 Fe-Atome, ansonsten zwischen -1 und $+1e/10^6 \text{ pm}^3$.

2: Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 1079.7(3)$, $b = 1829.2(2)$, $c = 1472.5(5) \text{ pm}$, $\beta = 126.15(2)^\circ$, $d_{\text{ber}} = 1.87 \text{ g cm}^{-3}$, $d_{\text{gef}} = 1.86 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 25.4 \text{ cm}^{-1}$, a) Syntex-P3-Diffraktometer, Lösung mit Direkten Methoden (Programm SHELXTL²²⁾), b) Nonius-CAD4-Diffraktometer, 293 K, ω -2 θ -Scan-Verfahren, Kristallabmessungen ca. $0.7 \times 0.1 \times 0.4 \text{ mm}$, Verfeinerung mit 2693 absorptionskorrigierten Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$, Einheitswichtung (Programmsystem XRAY 76), $R = 0.056$, Restelektronendichte zwischen $+0.7$ und $-0.7e/10^6 \text{ pm}^3$; 5 der 7 größten Maxima der ΔF -Synthese ließen sich den 5 Phenylprotonen zuordnen, von den 25 nächstgrößten Maxima war keines an einer chemisch sinnvollen Stelle.

- 1) B. N. Storhoff und H. C. Lewis jr., *Coord. Chem. Rev.* **23**, 1 (1977).
- 2) Siehe z. B. ^{2a)} P. A. Dawson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Puga, P. R. Raithby und M. J. Rosales, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 233. – ^{2b)} V. G. Albano, D. Braga, S. Martinengo, P. Chini, M. Sansoni und D. Strumolo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 52. – ^{2c)} B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, J. Puga, P. R. Raithby, M. J. Rosales, M. McPartlin und W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 277.
- 3) M. A. Andrews und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7255 (1979). – Die zur Synthese von **1b** und c analoge Darstellung von **1a** wird zwar im experimentellen Teil dieser Publikation erwähnt, der Komplex wurde jedoch ausschließlich IR-spektroskopisch charakterisiert.
- 4) Die Reaktion wurde entdeckt bei dem Versuch, den Inden-Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ ²³⁾ durch Umsetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Inden in einem höhersiedenden Petrolether (Ligroin) darzustellen. Das Ligroin war, wie sich später herausstellte, mit ca. 0.1% Benzonitril verunreinigt; Inden wirkte als H_2 -Lieferant. Neben $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ mit 6% Ausbeute wurden auch geringe Mengen von **1a** und **2** erhalten.
- 5) M. A. Andrews, C. B. Knobler und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7260 (1979).
- 6) ^{6a)} K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1 (1976). – ^{6b)} K. Wade und B. F. G. Johnson (Hrsg.), *Transition Metal Clusters*, S. 193, speziell S. 232 f., John Wiley & Sons, Chichester 1980. – ^{6c)} Siehe auch J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5305 (1978).
- 7) J. S. Bradley, G. B. Ansell und E. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7417 (1979).
- 8) D. E. Fjare und W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **20**, 3533 (1981).
- 9) J. H. Davis, M. A. Beno, J. M. Williams, J. Zimmie, M. Tachikawa und E. L. Muetterties, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **78**, 668 (1981).
- 10) J. S. Bradley, G. B. Ansell, M. E. Leonowicz und E. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4968 (1981).
- 11) E. M. Holt, K. H. Whitmire und D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* **213**, 125 (1981).
- 12) M. A. Beno, J. M. Williams, M. Tachikawa und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4542 (1980).
- 13) M. Manassero, M. Sansoni und G. Longoni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 919.
- 14) Vgl. C–N-Dreifachbindung 116 pm, C–N-Doppelbindung 128 pm, C–N-Einfachbindung 147 pm⁵⁾. Die C–N-Bindungslängen in **1a** und **2** (128, 135 pm) sprechen demnach für eine Abnahme der Bindungsordnung von **2** auf etwa 1.5, die N–C–C-Bindungswinkel (137° , 121°) für eine Abnahme von etwa 2.5 auf **2**.
- 15) M. A. Andrews, G. van Buskirk, C. B. Knobler und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7245 (1979).
- 16) A. Marinetti, E. Sappa, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio Camellini, *J. Organomet. Chem.* **197**, 335 (1980).
- 17) M. I. Bruce, T. W. Hambley und B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 353.
- 18) E. Sappa, A. M. Manotti Lanfredi und A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **221**, 93 (1981).
- 19) M. I. Bruce, J. G. Matinsons, J. R. Rodgers und R. C. Wallis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1070.
- 20) R. B. King in *Organometallic Synthesis*, Bd. 1, S. 95, Herausgeber J. J. Eisch und R. B. King, Academic Press, New York und London 1965.
- 21) J. M. Stewart (Hrsg.), University of Maryland, 1976.
- 22) G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1981.
- 23) B. F. Hallam und P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 646.

[229/83]