

Dieisenkomplexe mit Acylisocyanid- und Iminoacylisocyanid-Brückenliganden

Wolf Peter Fehlhammer*, Andreas Schröder, Wilfried Sperber und Joachim Fuchs

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

Eingegangen am 10. Dezember 1991

Key Words: Isocyanides, functional / Isocyanide-bridged metal complexes / Iron complexes, dinuclear

Isocyanide- and Heteroallene-Bridged Metal Complexes, VIII^[1,2]. – Diiron Complexes with Bridging Acyl Isocyanide and Iminoacyl Isocyanide Ligands

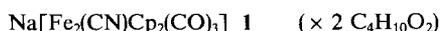
Acylation (aroylation, carbamoylation, imino acylation) of the terminal cyano ligand in $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]$ (**1**) leads to the acyl isocyanide (aroyl, carbamoyl, iminoacyl isocyanide)-bridged neutral complexes $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CNC}(=\text{O})\text{R}\}(\text{CO})_3]$ (**2a–i**) and $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CNC}(=\text{NPh})\text{Ph}\}(\text{CO})_3]$ (**3**). An X-ray structure analysis has been carried out of the pentafluorobenzoyl isocyanide complex **2f**, important results of which are the

cis configuration of the complex, the 163.7° puckering of the central $\text{Fe}_2(\mu\text{-C})_2$ rhomboid, short [1.892(5), 1.911(5) Å] $\text{Fe}-\mu\text{-C}$ distances to the acyl isocyanide ligand, the nonplanarity of the latter and the 132° bend at the isocyanato nitrogen. The contribution of a μ_2 -2-azaallenyldiene form is assumed to explain the bonding.

Acylisocyanidkomplexe mit terminal gebundenen Liganden haben vereinzelt Beachtung gefunden, so wegen der starken π -Akzeptoreigenschaften des Liganden, die denen von CS nahekommen^[3–6], aber auch als potentielle Intermediate bei Synthesen metallfreier Acylisocyanide^[7,8], als Acylierungsmittel^[9,10] und sogar als (chirale) Katalysatoren^[3,11]. Mit Ausnahme der ersten Bisacylisocyanid-Komplexe $\text{FeTPP}\{\text{CNC}(=\text{O})\text{R}\}_2$ (TPP = Tetraphenylporphyrinat(2–); R = Ph, *t*Bu) und $\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{CNC}(=\text{O})\text{R}\}_2$ (R = Ph, Adamantyl), deren Herstellung über die freien Liganden erfolgte^[12,13], wurden sie sämtlich durch Acylierung der zugrundeliegenden Cyanokomplexe gewonnen. Andere Methoden wie beispielsweise die Entchlorierung von Benzoylisocyaniddichlorid (*N*-Benzoyldichlormethanimin) mittels $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ sind demgegenüber nur von marginalem Interesse^[14].

In der Reaktion von (μ -Alkylthiocarbin)dieisen-Komplexen mit Cyanat (NCO^-), das sich in die C(Carbin)–S-Bindung einschleibt, fanden Busetto et al. vor kurzem einen überraschenden Zugang zu *verbrückenden* Acylisocyanidliganden, allerdings mit der Beschränkung auf den Sonderfall der (Alkylthio)carbonylisocyanid-Brücke $\text{CNC}(=\text{O})\text{SR}$ ^[15].

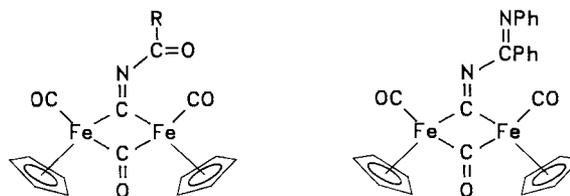
Einen wesentlich allgemeineren Syntheseweg für diese Substanzklasse bietet die Umsetzung des kürzlich von uns beschriebenen Cyanokomplexes $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]$ (**1**)^[16] mit Acyl-, Aroyl-, Carbamoyl- und Imidoylchloriden, die wir bereits kurz vorstellten^[17] und über die wir im folgenden eingehender berichten. (Einen weiteren synthetischen Zugang zu Dieisenkomplexen mit verbrückenden funktionellen Isocyaniden – unter ihnen ein Alkoxy-carbonylisocyanid – beschreibt der nachstehende Aufsatz.)



Ergebnisse und Diskussion

1. Umsetzungen von $[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]^-$ mit Carbonsäure-, Carbamidsäure- und Imidoylchloriden

Läßt man **1** mit der äquimolaren Menge Säurechlorid in Dichlormethan bei 0°C bis Raumtemperatur zwei bis acht Stunden reagieren und arbeitet dann (in der Regel) chromatographisch auf, so erhält man die roten kristallinen μ -Acyl-, -Aroyl- und -Carbamoylisocyanid-Komplexe **2**. Da sich **2g** und **2h** auf der Säule zersetzen, erfolgt ihre Abtrennung und Reindarstellung durch Extraktion mit Ether und Kristallisation mit *n*-Hexan. Zur Trifluoracetylierung (**2h**) wurde Trifluoressigsäureanhydrid eingesetzt. Bei der Umsetzung von **1** mit *N*-Phenylbenzimidoylchlorid zum dunkelroten **3** war Tetrahydrofuran Reaktionsmedium^[18].



R	2a	2b	2c	R	2d	2e	2f	R	2g	2h	2i
Et				4-MeOC ₆ H ₄				CCl ₃			
CH=CH ₂				4-O ₂ NC ₆ H ₄				CF ₃			
Ph				C ₆ F ₅				NMe ₂			

Aus den IR-Spektren der zweikernigen Neutralverbindungen (Tab. 1) geht hervor, daß im Gegensatz zu nichtfunktionellen Alkylisocyaniden der Acylisocyanid-Ligand in diesem Komplexentyp sowohl in Lösung als auch im Festzustand ausschließlich die Brückenposition einnimmt. Er

Tab. 1. Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] der (Acylisocyanid)- und (Iminoacylisocyanid)eisen-Komplexe **2a–i** und **3**

	$\nu(\text{CO}_t)$	$\nu(\text{CO}_B)$	$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Acyl}})$	$\nu(\text{CN}_B)$	Sonstige	Phase
2a	1980vs, 1942s	1802s	1711m	1651s, br.		KBr
	1994vs, 1955s	1795s	1712s	1648vs		CH_2Cl_2
2b	1975vs, 1935s	1807s	1686s	1626m	1590m [$\nu(\text{C}=\text{C})$]	KBr
	1998vs, 1960s	1799s	1703s	1644s, 1640s	1602m [$\nu(\text{C}=\text{C})$]	CH_2Cl_2
2c	1979vs, 1951s	1797s	1683s	1630vs, br.	1594m, 1576m [$\nu(\text{Ph})$]	KBr
	1998vs, 1961s	1799s	1701s	1634vs, br.	1597m [$\nu(\text{Ph})$]	CH_2Cl_2
2d	1983vs, 1945s	1775vs	1695vs	1631s, br.	1602s [$\nu(\text{Ph})$]	KBr
	1995vs, 1957s	1795s	1696s	1631s, 1621sh	1601m [$\nu(\text{Ph})$]	CH_2Cl_2
2e	1991vs, 1959s	1780s	1686s	1625vs	1520s, 1348s [$\nu(\text{NO}_2)$]	KBr
	2001vs, 1962s	1800s	1692s	1634s, br.	1600m [$\nu(\text{Ph})$], 1528s [$\nu(\text{NO}_2)$]	CH_2Cl_2
2e'				1619s		CH_2Cl_2
2f	1986vs, 1956s	1791s	1690sh	1639vs, br.		KBr
	2006vs, 1966s	1805vs	1691sh	1648sh, 1634vs	1520m [$\nu(\text{Ph})$]	CH_2Cl_2
2g	1993vs, 1961s	1813s	1669s	1629vs, br.	655vs [$\nu(\text{CCl}_3)$]	KBr
	2009vs, 1971s	1809s	1664s	1622s, br.		CH_2Cl_2
2h	1992vs, 1955s	1807s	1672s	1612s, br.	1205s [$\nu(\text{CF}_3)$]	KBr
	2017vs, 1974s	1811s	1669s	1605vs, br.		CH_2Cl_2
2i	1976vs, 1932s	1794s	1682s	1633s		KBr
	1991vs, 1953s	1793s	1683s	1640s		CH_2Cl_2
3	1988vs, 1953s	1770s		1683s, br. ?	1598m, 1582m [$\nu(\text{Ph})+\nu(\text{C}=\text{N})$] ?	KBr
	1993vs, 1954s	1792s		1697s, br. ?	1598m, 1583m, 1568m [$\nu(\text{Ph})+\nu(\text{C}=\text{N})$] ?	CH_2Cl_2

Tab. 2. Ausgewählte ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2a–i** und **3**^[a]

	^1H -NMR	^{13}C -NMR
2a	4.86 (4.72) (Cp, s, 10H) 2.58 (CH_2 , q, 2H) 1.24 (Me, t, $J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$, 3H)	
2b	6.55 (CH, m, 1H), 6.42 ($\text{CH}_2(\text{H}_A)$, m, 1H), 6.03 ($\text{CH}_2(\text{H}_B)$, m, 1H) 4.92 (4.88) (Cp, s, 10H)	268.2 (CO_B), 261.0 (CN), 212.0 (212.4) (CO_t) 168.7 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Acyl}}$), 134.3 (CH), 131.2 (CH_2), 89.1 (90.5) (Cp)
2c	7.5 (Ph, m, 5H), 4.94 (4.90) (Cp, s, 10H)	271.1 (CO_B), 262.5 (CN), 209.9 (CO_t), 158.2 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Acyl}}$), 132.9, 130.3, 128.6 (Ph), 87.9 (89.7) (Cp)
2e ^[b]		270.1 (CO_B), 265.6 (CN), 211.7 (212.4) (CO_t), 151.8 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Acyl}}$), 141.0, 131.8, 124.6 (C_6 -Aromat) 88.9 (90.7) (Cp)
2f ^[b,c]	4.93 (4.87) (Cp, s, 10H)	273.2 (CO_B), 266.8 (CN), 211.3 (CO_t), 157.4 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Acyl}}$), 148.8, 132.4 (C_6F_5), 88.3 (89.9) (Cp)
2g		280.1 (277.6) (CO_B), 265.2 (CN), 208.3 (211.3) (CO_t), 158.7 (157.4) ($\text{C}=\text{O}_{\text{Acyl}}$), 94.1 (CCl_3), 87.9 (89.3) (Cp)
2h	5.11 (4.77) (Cp, s, 10H)	
2i	4.95 (4.86) (Cp, s, 10H), 3.16, 3.08 (3.28, 3.2) (Me, 2s, 6H)	269.6 (CO_B), 261.8 (CN), 210.3 (CO_t), 157.7 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Acyl}}$), 87.8 (89.5) (Cp), 37.7, 35.7 (Me)
3	7.92 - 7.25 (Ph, m, 10H), 4.48 (Cp, s, 10H)	266.2 (CO_B), 253.6 (CN), 210.0 (CO_t), 155.3 ($\text{C}=\text{N}$), 150.4 (NC(Ph)), 134.8 - 122.4 (Ph), 87.6 (89.3) (Cp)

^[a] δ -Werte, Solvens CDCl_3 , int. Standard CHCl_3 . Das *cis/trans*-Isomerenverhältnis bewegt sich zwischen 4:1 und 5:1; die Werte in Klammern beziehen sich auf das *trans*-Isomer. — ^[b] ^{13}C -NMR: Solvens [D_6]Aceton. — ^[c] ^{19}F -NMR (CDCl_3 , ext. Standard CFCl_3), AA'BB'C-Spektrum: $\delta = -138.0$ (o-F), -148 (p-F), -159.5 (m-F), $J(m\text{-F}/p\text{-F}) = 19$, $J(m\text{-F}/o\text{-F}) = 18$ Hz.

gleicht darin dem Phenylisocyanid, dessen Dieisenkomplexe $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CNPh}$ und $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2(\text{CNPh})_2$ ebenfalls keine für terminale Isocyanidliganden typischen $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen um bzw. über 2100 cm^{-1} aufweisen^[19]. Bereits in früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß elektronenziehende Reste am Isocyanidstickstoff den Isocyanidliganden für die (elektronenreiche) Brückenposition prädestinieren^[20].

Sämtliche röntgenstrukturanalytisch untersuchten Monoalkyl- und -arylisocyanid-Derivate des Bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisens] sind im Festkörper *cis*-konfiguriert. In Lösung liegen dagegen zumeist *cis*- und *trans*-Form nebeneinander vor^[19]. Analoges konnte man für die (Acylisocyanid)dieisen-Komplexe erwarten. Die IR-Spektren von **2** zeigen jedoch auch in Lösung im wesentlichen scharfe Banden. Auf das Vorliegen beider Isomeren deutet lediglich eine gewisse Verbreiterung der $\nu(\text{CN}_B)$ -Bande, welche in einigen Fällen (**2b**, **f**) auch aufspaltet (Tab. 1). Wir ordnen die $\nu(\text{CN}_B)$ -Schwingung versuchsweise im Bereich zwischen 1650 und 1600 cm^{-1} (also größenordnungsmäßig 50 Wellenzahlen unterhalb der Werte nichtfunktioneller Alkyl- und Arylisocyanid-Brückenliganden in Dieisenkomplexen) zu, da die dort befindliche Bande in einem ^{13}C -Markierungsexperiment (**2e**: 1634 cm^{-1} versus $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\{\mu\text{-}^{13}\text{CNC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NO}_2\}]$ (**2e'**): 1619 cm^{-1}) die größte Veränderung aufwies. Die beiden Absorptionen der terminalen CO-Liganden fallen in die Bereiche $1990\text{--}2020$ und $1950\text{--}1975\text{ cm}^{-1}$, die der Brückencarbonyl liegen zwischen 1780 und 1810 cm^{-1} . Dabei entstammen jeweils die Minimalwerte dem Lösungsspektrum von **2i** und die Maximalwerte dem von **2h**, das gleichzeitig die niedrigste $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{acyl}})$ -Frequenz besitzt. Ihren deckungsgleichen $\nu(\text{CO})$ -Mustern zufolge sind **2i** und **3** elektronisch außerordentlich ähnlich; die Bandenzuordnungen zu Schwingungen des μ -Imidoylisocyanid-Liganden in **3** erfolgen vorerst jedoch nur mit Vorbehalt (Tab. 1).

In den bei Raumtemperatur aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren treten stets zwei Signale sehr unterschiedlicher Intensität auf, die von den C_5H_5 -Protonen der beiden Isomeren herrühren. Aus den Integrationen ergibt sich ein auffallend konstantes *cis/trans*-Verhältnis von $4:1$ bis $5:1$ (Tab. 2). Wegen der Zersetzlichkeit der Verbindungen in Lösung wurde jedoch von einer Untersuchung der *cis-trans*-Isomerisierung mittels temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektren abgesehen.

Eine eindeutige Zuordnung der μ -Isocyanid- und damit auch der μ -Carbonyl-Kohlenstoffatome zu Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 2) gelang wieder über die ^{13}C -markierte Verbindung **2e'**. Ihre Isocyanid-Kohlenstoffresonanz^[21] liegt bei $\delta = 265.6$, d.h. sie ist im Vergleich zu denen nichtfunktioneller μ -Alkyl- und -Arylisocyanid-Komplexe [$\delta(\text{CN})$: $230\text{--}257$] geringfügig tieffeldverschoben.

Die beiden Methylgruppen im Carbamoylisocyanid-verbrückten **2i** ergeben im ^1H - wie im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Singulets. Ihre Nichtäquivalenz rührt offensichtlich von einer gehinderten Rotation um die $\text{C}\text{--}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Bindung her, die wiederum eine Vorzugskonformation mit coplanarer Anordnung aller C- und N-Atome des Brückenliganden wahrscheinlich macht (vgl. jedoch Kapitel 2).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **2f** zeigt das erwartete AA'BB'C-Muster (Tab. 2).

In den Massenspektren der Verbindungen **2** und **3** (Tab. 5) erscheinen jeweils der Molekülpeak und die Linien

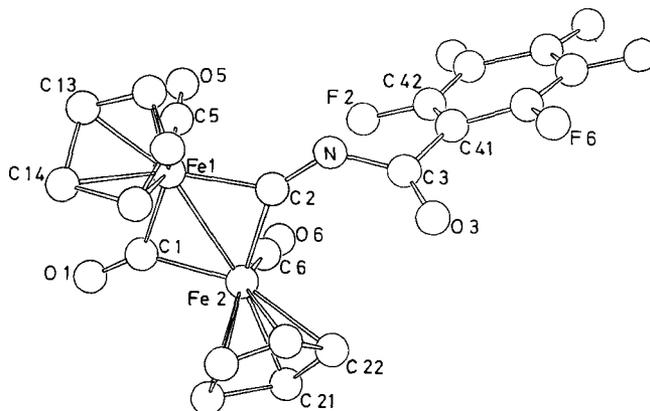


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **2f**

Tab. 3. Ausgewählte Kontaktabstände, Bindungslängen [Å], -winkel [°] und „beste“ Ebenen^[a]

Kontaktabstände ^[b]			
O1...H24 ^I	2.78(7)	H13...F6 ^{II}	2.59(5)
O3...H21 ^I	2.85(7)	H13...F5 ^{II}	2.70(5)
F4...H12 ^{III}	2.72(7)	H15...O6 ^{II}	2.73(7)
F5...H12 ^{III}	2.82(7)	F3...F3 ^{III}	2.891(6)
F3...F4 ^{III}	2.956(5)		
Bindungslängen			
Fe1 - Fe2	2.523(1)	Fe2 - C1	1.926(6)
Fe1 - C1	1.910(5)	Fe2 - C2	1.911(5)
Fe1 - C2	1.892(5)	Fe2 - C6	1.750(5)
Fe1 - C5	1.760(5)	Fe2 - C(Cp) ^[c]	2.104
Fe1 - C(Cp) ^[c]	2.103		
C2 - N	1.261(6)	C3 - O3	1.197(6)
N - C3	1.361(6)	C5 - O5	1.138(6)
C1 - O1	1.175(7)	C6 - O6	1.145(6)
C3 - C41	1.520(8)		
Bindungswinkel			
Fe1 - C1 - Fe2	82.3(2)	Fe1 - C2 - Fe2	83.1(2)
Fe1 - C2 - N	135.8(3)	Fe2 - C2 - N	140.9(3)
Fe1 - C1 - O1	139.1(4)	Fe2 - C1 - O1	138.6(4)
Fe1 - C5 - O5	178.6(5)	Fe2 - C6 - O6	177.0(4)
C2 - N - C3	131.9(4)	N - C3 - O3	126.0(5)
O3 - C3 - C41	120.1(5)	N - C3 - C41	113.7(4)
„Beste“ Ebenen			
I: Fe1, Fe2, C1; II: Fe1, Fe2, C2; III: C2, N, C3; IV: Fe1, Fe2, C2, N; V: C3, N, O3, C41; VI: C41 - C46; VII: C11 - C15; VIII: C21 - C25			
Interplanarwinkel			
I/II	163.7(3)	II/III	11.5(6)
IV/V	63.3(2)	V/VI	36.1(2)
		VII/VIII	84.3(4)

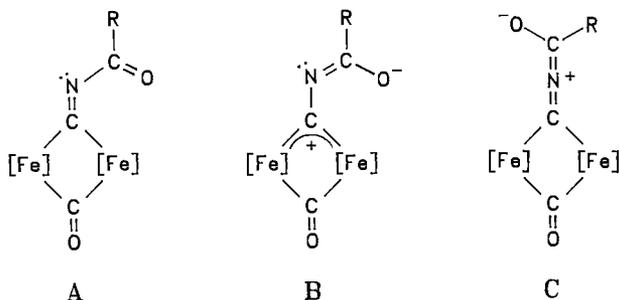
^[a] Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an. ^[b] Die römischen Ziffern bezeichnen folgende symmetrieäquivalente Positionen: I: $-x, y - 1/2, -z - 1/2$; II: $x - 1, y, z$; III: $-x, -y, -z$. ^[c] Mittelwert.

für die Abspaltung von bis zu vier (!) CO-Gruppen. Dies und die intensiven Signale der Acyl- und Iminoacylsubstituenten, die zusammen mit den Fragmenten $[\text{FeCp}]^+$ und $[\text{FeCp}_2]^+$ häufig den Basispeak bilden, sind ein starkes Indiz für die leichte Spaltbarkeit der $\text{CN}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ - bzw. $\text{CN}-\text{C}(=\text{NPh})\text{Ph}$ -Bindung, die tatsächlich die Chemie von Komplexen mit terminalen Acylisocyanid-Liganden dominiert^[7,9,22].

2. Kristall- und Molekülstruktur von 2f

Tricarbonylbis(cyclopentadienyl)(μ -pentafluorbenzoylisocyanid)dieisen (**2f**), dessen Stereochemie aus Abb. 1 hervorgeht, ist wie erwartet *cis*-konfiguriert. Der (nicht-bindende^[19,23–25]) $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ -Abstand stimmt praktisch überein mit denjenigen der ebenfalls *cis*-konfigurierten Komplexe *cis*- $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ [2.531(2) Å] und *cis*- $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CNPh})]$ [2.532(2) Å]^[26,27]. Mit einem Ebenenwinkel von 163.7° ist die Faltung des Fe_2C_2 -Vierrings längs $\text{Fe1}\cdots\text{Fe2}$ stärker ausgeprägt als in den *cis*-Komplexen *cis*- $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ (166°) oder $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CS})]$ ^[28] (167°) und geht deutlich über das für den Carbonyl-Grundkörper berechnete Optimum von 170° hinaus^[24b]. Eine mögliche Erklärung liegt im großen Raumbedarf der Pentafluorbenzoylgruppe^[29], die durch die Faltung aus dem Cp-Bereich weg bewegt wird. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß sich bereits hier der hohe Elektronenbedarf des Acylisocyanid-Liganden bemerkbar macht, der sich auf diese Weise aus dem $[\text{FeCpCO}]_2$ -Reservoir wirksamer decken läßt^[24b].

Interessanter sind die Abmessungen im und um den Brückenliganden, da man von ihnen Aufschluß über die Bindungsverhältnisse in diesem Komplextyp erwarten darf. Sie sollten zwischen den Alternativ-Formulierungen einer μ -Acylisocyanid- (**A**), μ -Iminocarbon- (**B**) oder μ -2-Azaallyliden-Brücke (**C**) entscheiden helfen.



Freilich vermag keine dieser Grenzstrukturen **A**–**C** allein die Bindungssituation in der CNCOR-Brücke adäquat zu beschreiben. So entsprechen die $\text{C2}-\text{N}$ - und $\text{C3}-\text{O3}$ -Abstände mit 1.261(6) bzw. 1.197(6) Å zwar echten Doppelbindungen, wie dies **A** (und zum Teil auch **C**) fordert, jedoch ist die $\text{N}-\text{C3}$ -Bindungslänge signifikant kürzer als eine $\text{N}-\text{C}$ -Einfachbindung und selbst noch deutlich kürzer als der entsprechende Abstand in Busetto's *cis*- $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\{\mu\text{-CN}(\text{CO})\text{SMe}\}]$ [1.40(1) Å]^[15]. Damit einher gehen die Winkelauflöschung am N auf 131.9° und, wichtiger, ein offenbar völliger Verzicht auf Coplanarität entlang den sp^2 -hybridisierten C- und N-Atomen des ausgedehnten (μ -Pentafluorbenzoylisocyanid)dieisen-Teils^[30]. So ist die „beste“ Ebene

um das Aroylzentrum C3 (Ebene V, Tab. 3) 63.3° (!) gegen die um C2 (Fe1, Fe2, C2, N) gekippt, eine Anordnung, die eine Konjugation zwischen diesen π -Systemen praktisch ausschließt. Ebenfalls weit entfernt von einer maximalen π -Wechselwirkung mit der Acylfunktion ist die Pentafluorphenylgruppe; hier errechnet sich ein Interplanarwinkel von gut 36°. Die eigenartige helicale Verdrillung der einzelnen π -Ebenen des Brückenliganden wird besser durch die drei aufeinanderfolgenden Torsionswinkel $\text{Fe2}-\text{C2}-\text{N}-\text{C3}$ [$-14.8(9)^\circ$], $\text{C2}-\text{N}-\text{C3}-\text{O}$ [$-56.8(9)^\circ$] und $\text{N}-\text{C3}-\text{C41}-\text{C42}$ [$-40.3(7)^\circ$] zum Ausdruck gebracht. Auf der anderen Seite ist nicht zu übersehen, daß sich durch die Acylebenen-Orientierung eine Tendenz zur Delokalisierung von Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar am N-Atom im Sinne von $(\text{N})\text{p}_\pi \rightarrow (\text{C3})\text{p}_\pi$ andeutet. Alle diese Befunde sprechen klar für die Beteiligung von **B** und insbesondere auch von **C** am Grundzustand von **2f**, wobei sich zusätzlich der Einfluß des besonders stark elektronenanziehenden C_6F_5 -Substituenten an N bemerkbar macht. Insgesamt resultiert so eine Situation, die interessanterweise derjenigen in Komplexen mit terminalen 2-Azaallyliden- und/oder 2-Azaallyliden- bzw. Methylidenaminocarbon-Liganden nicht unähnlich ist^[31]. Ein weiteres Indiz für das vor allem durch **B** ausgedrückte π -Akzeptorvermögen des Acylisocyanid-Brückenliganden findet sich schließlich in den $\text{Fe}-\text{C}(\mu\text{-CNCOR})$ -Abständen, die um durchschnittlich 0.03 Å kürzer sind als die Bindungen $\text{Fe}-\text{C}(\mu\text{-CO})$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ für die großzügige finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Argon und in getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – Chromatographische Trennungen: Kieselgel (Fa. Merck, 0.063–0.200

Tab. 4. Analysen, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Verbindungen **2a**–**i** und **3**

	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten Gef. (Ber.)			Schmp. [°C]	Ausb. [%]
		C	H	N		
2a	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Fe}_2\text{NO}_4$ (409.0)	49.79 (49.92)	3.73 (3.69)	3.54 (3.42)	141–142	47
2b	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Fe}_2\text{NO}_4$ (407.0)	50.11 (50.17)	3.27 (3.22)	3.60 (3.44)	112–114	61
2c	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Fe}_2\text{NO}_4$ (457.1)	54.84 (55.19)	3.54 (3.31)	2.99 (3.06)	161–163	82
2d	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Fe}_2\text{NO}_5$ (487.1)	54.76 (54.25)	3.39 (3.52)	2.50 (2.86)	172–173	75
2e	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_6$ (502.1)	50.74 (50.24)	3.18 (2.81)	5.79 (5.58)	187	86
2f	$\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{Fe}_2\text{NO}_4$ (547.4)	46.05 (46.11)	2.19 (1.84)	2.72 (2.56)	169–170	71
2g	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{Fe}_2\text{NO}_4$ (498.3)	38.74 (38.57)	2.39 (2.02)	3.05 (2.81)	119 (Zers.)	54
2h	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{Fe}_2\text{NO}_4$ (448.9)	42.70 (42.80)	2.31 (2.25)	3.10 (3.12)	115 (Zers.)	39
2i	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (424.0)	48.14 (48.16)	3.81 (3.80)	6.65 (6.61)	157	40
3	$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_3$ (532.2)	60.82 (60.94)	4.22 (3.98)	5.22 (5.26)	138	81

Tab. 5. Massenspektren [m/z (%)] der (μ -Acylisocyanid)- und (μ -Imidoisocyanid)dieisen-Komplexe **2a–i** und **3**

	2a	2b	2c	2d	2e [a]	2f	2g	2h	2i	3
[M] ⁺	409(130)	407(8)	457(15)	487(19)	502(11)	547(28)	497(4)	449(19)	424(10)	532(12)
[M-CO] ⁺	381(5)	379(2)				519(4)	469(1)	421(8)		504(8)
[M-2CO] ⁺	353(22)	351(17)	401(51)	431(22)	446(20)	491(2)	441(3)	393(24)	368(27)	476(4)
[M-3CO] ⁺	325(17)	323(6)	373(10)	403(7)	418(9)	463(9)	413(9)	365(24)	340(13)	448(2)
[M-4CO] ⁺	297(15)	295(18)	345(39)	375(31)	390(6)	435(55)		343(10)		
[Fe ₂ Cp ₂ CN] ⁺	268(49)	268(30)	268(56)	268(28)	268(31)	268(98)	268(12)	268(100)	268(21)	268(9)
[Fe ₂ Cp ₂] ⁺	242(19)	242(28)	242(12)	242(9)	242(13)	242(19)		242(19)		242(3)
[FeCp ₂] ⁺	186(56)	186(100)	186(45)	186(41)	186(25)	186(71)	186(56)	186(78)	186(100)	186(20)
[FeCp(CO) ₂ CN] ⁺	203(9)	203(16)			203(21)	203(14)		203(4)	203(8)	
[FeCp(CO)CN] ⁺		175(22)			175(42)					
[FeCpCN] ⁺		147(39)			147(100)					
[FeCp] ⁺	121(100)	121(85)	121(66)	121(42)	121(26)	121(100)	121(100)	121(86)	121(54)	121(24)
[Fe] ⁺	56(54)	56(14)	56(29)	56(19)	56(27)	56(30)	56(27)	56(19)	56(38)	56(8)
RCO ⁺ bzw. PhCNPh ⁺	57(20)	55(31)	105(100)	135(100)	150(9)	195(47)			72(88)	180(100)

[a] Zusätzliche Fragmente: 324 (5) [M - CO - RCO]⁺, 296 (8) [M - 2 CO - RCO]⁺.

mm). – **1** ($\times 2$ C₄H₁₀O₂) wurde nach Lit.^[16] synthetisiert. – IR: Beckman Spectrophotometer IR 4220 und Perkin-Elmer 983. – NMR: Jeol FX 90Q und Bruker AM 270. – MS: Varian CH 5 und Finnigan MAT 711 (Anregungsenergie jeweils 80 eV). – Elementaranalysen: CHN-Rapid. – Schmelz- und Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Gallenkamp Melting Point Apparatus bzw. Büchi Modell 510.

1. (μ -Acylisocyanid)- μ -carbonyl-bis[carbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen] (**2a–i**): Sämtliche (μ -Acylisocyanid)dieisen-Komplexe **2** werden im Prinzip nach dem gleichen Verfahren synthetisiert, das am Beispiel μ -Carbonyl-(μ -4-nitrobenzoylisocyanid)-bis[carbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen] (**2e**) erläutert sei: Eine Lösung von 1.20 g (2.16 mmol) **1** in 40 ml CH₂Cl₂ wird mit 400 mg (2.16 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Es wird ca. 5 h bei Raumtemp. stehengelassen, dann das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel (30 \times 2 cm-Säule, CH₂Cl₂/THF 10:1) chromatographiert. Die rote, das Produkt enthaltende Fraktion wird auf ein Volumen von ca. 15 ml eingengt und mit 3–5 ml *n*-Hexan überschichtet. **2e** fällt in dunkelroten Kristallen an.

Ausbeuten, Analysen und Schmelzpunkte der Verbindungen **2a–i** und **3** enthält Tab. 4, die Molmassen wurden massenspektrometrisch ermittelt (Tab. 5). Allgemein verlaufen die Umsetzungen mit Acylchloriden rascher (Reaktionszeiten 2–4 h) als mit Aroylchloriden (Reaktionszeiten 5–8 h). Dimethylcarbamoylchlorid und Trichloracetylchlorid werden bei 0°C umgesetzt. Für die Trifluoracetylierung wird Trifluoressigsäure verwendet. **2g** und **2h** werden durch Extraktion des Rückstands mit Diethylether und Kristallisation aus Ether/Hexan-Gemischen analysenrein gewonnen. Unter Schutzgas sind alle Verbindungen über Monate hinweg stabil.

Tab. 6. Kristall- und Meßdaten von **2f**

Summenformel: C₂₁H₁₀F₃Fe₂NO₄; Molmasse: 547.4; Kristallhabitus: dunkelrote quadratische Pyramiden; Kristallabmessungen: 0.41 \times 0.40 \times 0.12 mm; Raumgruppe: P2₁/c; Z = 4; a = 11.558(3), b = 7.832(3), c = 22.480(6) Å; β = 98.93(4)°; V = 2010.1 Å³; d_{ber} = 1.81 g cm⁻³; μ (Mo K α) = 15.65 cm⁻¹; Absorptionskorrektur: 0.73400 \leq A \leq 0.87497 (für -1.96; 2.11); 4° \leq 2 θ \leq 50°; Scan-Modus: ω -scan; Gesamtzahl unabhängiger Reflexe: 3552; beobachtete Reflexe [I \geq 2 σ (I)]: 2995; 338 verfeinerte Parameter; max. Restelektronendichte: 0.43 e/Å³; max. Parameterveränderung beim letzten Verfeinerungszyklus (Bruchteil der Standardabweichung): 0.47

2. μ -Carbonyl-(μ -*N*-phenylbenzimidoylisocyanid)-bis[carbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen] (**3**): 700 mg (1.26 mmol) **1** in 40 ml THF werden bei 0°C mit 270 mg (1.26 mmol) *N*-Phenylbenzimidoyl-

Tab. 7. Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren ($\times 10^2$) von **2f**^[a]

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq} [b]
Fe1	.10597(5)	.22271(8)	.12631(3)	3.92(2)
Fe2	.24273(6)	.14642(8)	.22129(3)	4.28(2)
N	.3502(3)	.1792(5)	.1088(2)	5.3(2)
F2	.3697(3)	-.1684(4)	.1002(2)	9.3(2)
F3	.4809(4)	-.4250(5)	.0564(2)	10.2(2)
F4	.6952(3)	-.3773(5)	.0250(2)	9.8(2)
F5	.7945(3)	-.0640(6)	.0351(2)	11.2(2)
F6	.6852(3)	.1963(5)	.0787(2)	10.5(2)
O1	-.0060(4)	.0972(6)	.2247(2)	9.1(3)
O3	.5300(3)	.2671(6)	.1550(2)	8.4(3)
O5	.0717(4)	-.1108(5)	.0705(2)	8.4(3)
O6	.2617(4)	-.2204(5)	.2104(2)	8.6(4)
C1	.0747(4)	.1344(6)	.2014(2)	5.4(2)
C2	.2697(4)	.1852(5)	.1406(2)	4.2(2)
C3	.4688(4)	.1691(7)	.1236(2)	5.7(3)
C5	.0852(4)	.0193(6)	.0931(2)	5.4(3)
C6	.2532(5)	-.0750(6)	.2131(2)	5.7(3)
C11	.1343(5)	.4655(7)	.0900(3)	7.2(3)
C12	.0662(6)	.3638(8)	.0474(2)	6.5(2)
C13	-.0358(5)	.3235(7)	.0682(3)	6.5(2)
C14	-.0327(6)	.400(1)	.1232(3)	8.0(3)
C15	.0712(8)	.4855(8)	.1378(3)	8.1(3)
C21	.324(1)	.128(1)	.3099(3)	11.3(3)
C22	.4007(6)	.200(1)	.2752(4)	10.9(3)
C23	.3523(6)	.354(1)	.2540(3)	7.8(3)
C24	.2479(6)	.3741(8)	.2739(3)	6.8(3)
C25	.2283(7)	.236(1)	.3090(3)	8.5(3)
C41	.5232(4)	.0248(7)	.0922(2)	5.2(3)
C42	.4733(4)	-.1357(7)	.0835(2)	5.8(3)
C43	.5288(5)	-.2708(7)	.0600(2)	6.4(3)
C44	.6378(5)	-.2454(8)	.0445(2)	6.5(4)
C45	.6882(5)	-.0883(9)	.0503(3)	7.1(2)
C46	.6325(4)	.0443(8)	.0744(2)	6.3(2)

[a] Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an. – [b] U_{eq} = 1/3(U₁₁ + U₂₂ + U₃₃); bei Wasserstoffatomen isotroper Temperaturfaktor U.

chlorid zur Reaktion gebracht. Aufarbeitung wie unter 1. Umfällen aus Ether/*n*-Hexan ergibt dunkelrotes kristallines 3.

3. Röntgenstrukturanalyse von **2f**^[32]: Einkristalle wurden aus Diethylether/*n*-Hexan bei -25°C erhalten. Weissenberg-Filmaufnahmen ergaben monokline Symmetrie mit den Auslöschungsbedingungen $h0l: l = 2n, 0k0: k = 2n$ und $00l: l = 2n$. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. 6) und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_{α} , $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden (Rechenprogramm MULTAN 77^[33]) und sukzessiver Differenz-Fourier-Synthesen (X-Ray 76^[34]) gelöst, die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Minimierung der Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit Einheitsgewichten. Absorptionskorrektur (ABSCOR) und Mitverfeinerung der Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren führten schließlich zu einem Übereinstimmungsfaktor von 0.044 ($R_w = 0.042$). Die Atomparameter sind in Tab. 7 aufgelistet.

^[1] Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

^[2] VII. Mitteilung: H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, M. Monari, V. Zanotti, L. Busetto, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 73–80.

^[3] G. Simonneaux, P. Le Maux, G. Jaouen, R. Dabard, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3167–3170.

^[4] P. Le Maux, G. Simonneaux, P. Caillet, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 177, C1–C7.

^[5] J. Y. Saillard, A. Le Beuze, G. Simonneaux, P. Le Maux, G. Jaouen, *J. Mol. Struct.* **1981**, 86, 149–154.

^[6] F. Degel, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1981**.

^[7] G. Höfle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1975**, 30, 982–983.

^[8] G. Höfle, B. Lange, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 272–273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 262.

^[9] R. E. Maginn, US-Patente 3,095,436; 3,136,797; *Chem. Abstr.* **1964**, 61, 7044f; 3,330,860; *Chem. Abstr.* **1967**, 67, 99869h.

^[10] J. A. Connor, E. M. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2119–2124.

^[11] P. Le Maux, G. Simonneaux, G. Jaouen, L. Ouahab, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4312–4314.

^[12] M. Le Plouzenec, A. Bondon, G. Simonneaux, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4398–4399.

^[13] S. J. Carter, B. M. Foxman, L. S. Stuhl, *Organomet.* **1986**, 5, 1918–1920.

^[14] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, B. Olgemöller, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 290–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 369–370.

^[15] L. Busetto, L. Carlucci, V. Zanotti, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 243–250.

^[16] W. P. Fehlhammer, A. Schröder, F. Schoder, J. Fuchs, A. Völkl, B. Boyadjiev, S. Schrölkamp, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 405–417.

^[17] A. Schröder, W. P. Fehlhammer, *Proceedings of the 13th International Conference on Organometallic Chemistry*, Turin, **1988**.

^[18] *N*-Phenylbenzimidoylisocyanid existiert auch metallfrei: G. Höfle, B. Lange, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 727.

^[19] Zusammenfassende Übersicht: W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Bd. 4, S. 513.

^[20] J. A. S. Howell, J.-Y. Saillard, A. Le Beuze, G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2533–2537.

^[21] Wegen der geringen Konzentration an *trans*-Isomer wird im ¹³C-NMR-Spektrum meist nur dessen Cp-Signal beobachtet.

^[22] A. Schröder, Dissertation, Freie Universität Berlin, **1989**.

^[23] A. Mitschler, B. Rees, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3390–3397.

^[24] ^[24a] M. Benard, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2782–2785. — ^[24b] E. D. Jemmis, A. R. Pinhas, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2576–2585. — ^[24d] F. Bottomley, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2656–2660.

^[25] Vgl. jedoch C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386, 203–208.

^[26] R. F. Bryan, P. T. Greene, M. J. Newlands, D. S. Field, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3068–3074.

^[27] K. K. Joshi, O. S. Mills, P. L. Pauson, B. W. Shaw, W. H. Stubbs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 181–182.

^[28] D. E. Beckman, R. A. Jacobson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179, 187.

^[29] Vermutlich ist hierauf auch die *cisoid*e Geometrie des 2-Aza-4-oxabutadienylen-Brückenliganden in **2f** zurückzuführen; der (Imino)*N*-protonierte Iminoacylligand im analogen [Fe₂Cp₂(CO)₃{μ-CNC(Ph)NHPh}]BF₄ nimmt dagegen eine *transoid*e Konformation ein: A. Schröder, W. Sperber, J. Fuchs, W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1101–1105.

^[30] In terminaler Position ist Benzoylisocyanid dagegen praktisch planar: J. Y. Le Marouille, P. Caillet, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1982**, 38, 267–269; siehe auch Lit.^[11,13]

^[31] ^[31a] H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, J. Vogel, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 131–132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 121. — ^[31b] H. Fischer, U. Schubert, R. Märkl, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3412–3420. — ^[31c] H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2080–2093.

^[32] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55990, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[33] G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1971**, 27, 368 [Update 1977].

^[34] J. M. Stewart, *Program System for X-ray Crystallography*, Computer Science Center, University of Maryland, **1976**.

[478/91]

CAS-Registry-Nummern

1: 136082-90-1 / *cis*-**2a**: 139704-14-6 / *trans*-**2a**: 139890-97-4 / *cis*-**2b**: 139704-15-7 / *trans*-**2b**: 139890-98-5 / *cis*-**2c**: 139704-16-8 / *trans*-**2c**: 139890-99-6 / *cis*-**2d**: 139704-17-9 / *trans*-**2d**: 139891-00-2 / *cis*-**2e**: 139704-18-0 / *trans*-**2e**: 139891-01-3 / *cis*-**2f**: 139704-

19-1 / *trans*-**2f**: 139891-02-4 / *cis*-**2g**: 139704-20-4 / *trans*-**2g**: 139891-03-5 / *cis*-**2h**: 139704-21-5 / *trans*-**2h**: 139891-04-6 / *cis*-**2i**: 139704-22-6 / *trans*-**2i**: 139891-05-7 / *cis*-**3**: 139704-23-7 / *trans*-**3**: 139891-06-8 / 4-Nitrobenzoylchlorid: 122-04-3 / *N*-Phenylbenzimidoylchlorid: 4903-36-0