

**Di- und Trieisenkomplexe mit funktionellen Isocyanidbrücken**

Götz Christian, Dieter Lentz, Hans Hartl und Wolf Peter Fehlhammer

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

Eingegangen am 10. Dezember 1991

**Key Words:** Isocyanide dichlorides, functional / (Lewis)Basic metals / (Three component)Oxidative additions / Iron complexes, di- and trinuclear / Isocyanide bridges, functional**Isocyanide- and Heteroallene-Bridged Metal Complexes, IX<sup>[1,2]</sup>. – Di- and Triiron Complexes with Functional Bridging Isocyanides**

The reactions of ten mainly functional isocyanide dichlorides  $RN=CCl_2$  with  $Na[FeCp(CO)_2]$  in tetrahydrofuran give mono-isocyanide derivatives  $[Fe_2(Cp)_2(CO)_3CNR]$  (**1a–g**) of  $[FeCp(CO)_2]_2$  in which the isocyanide occupies a bridging position. In three cases also minor amounts of diisocyanide complexes  $[FeCp(\mu-CNR)CO]_2$  (**2c**, **2e**, **8**) have been isolated. The

chlorocarbonyl-substituted aryl isocyanide dichlorides and pentafluorophenyl isocyanide dichloride in addition suffer  $(CO)Cl$  and  $F$ /metal exchange, respectively, with formation of  $\mu_3$ -isocyanide-bridged triiron complexes (**4a–c**, **7**) via the intermediates **5** and **6**. **7** has been studied by X-ray analysis.

Die Enthalogenierung von geminalen Dichloriden mit Metallverbindungen, in denen das Metall in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt, wurde in den letzten Jahren mehrfach zur Synthese von ungewöhnlicheren Metall-C-gebundenen Liganden *am Komplex* angewandt. Beispielhaft seien die zu Pentacarbonyl(thiocarbonyl)-<sup>[3]</sup>, -(2,3-diphenylcyclopropenyliden)-<sup>[4]</sup> und -(aminochlorcarben)chrom<sup>[5]</sup> führenden Reaktionen von  $Na_2Cr(CO)_5$  mit Thiophosgen, 1,1-Dichlor-2,3-diphenylcyclopropen bzw. Phosgeniminiumchlorid genannt, deren letztere sich zudem zu einer Carbin-synthese ausbauen ließ<sup>[6–8]</sup>. Furore machte kürzlich der Ersatz aller vier Halogenatome in  $Cl_4$  durch zwei Porphyrin-eisen-Komplexfragmente<sup>[9]</sup>; jetzt zeigte Beck, daß sich durch Umsetzung der Zwischenstufe (Dihalogen-carben)(porphyrin)eisen mit einem zweiten „basischen Metall“ auch *heterodinukleare* Komplexe mit dem „nackten“ C-Atom als Brücke gewinnen lassen<sup>[10]</sup>.

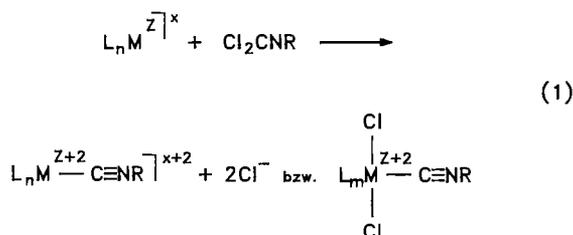
Auf analoge Weise werden Isocyaniddichloride in Isocyanidkomplexe übergeführt, wobei neben dem CNR-Molekül prinzipiell auch die gleichzeitig entstehenden Chlorid-Ionen als Liganden in den Komplex eintreten können (Gl. 1). Für

diese Variante hat sich die Bezeichnung „Dreikomponenten-oxidative Addition“ eingebürgert<sup>[11]</sup>.

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln sind Isocyaniddichloride heute in breiter Palette verfügbar und gut untersucht<sup>[12]</sup>. Viele enthalten interessante funktionelle Gruppen und empfehlen sich damit als Quelle für bisher unbekannt funktionelle Isocyanide, denen nach wie vor unser Hauptaugenmerk gilt. Mit den für oxidative Additionen (auch vom Dreikomponenten-Typ) prädestinierten Metallverbindungen  $RhCl(PPh_3)_3$ ,  $[Rh(Cl)(CO)_2]_2$ ,  $Ir(Cl)CO(PPh_3)_2$  und  $M(PPh_3)_3$  ( $M = Pd, Pt$ ) hatten wir bereits früher solche Reaktionen durchgeführt. Die besten Ergebnisse erzielten wir jedoch mit den dianionischen Carbonylmetallaten  $[Cr(CO)_5]^{2-}$  und  $[Fe(CO)_4]^{2-}$ , die selektiv enthalogenieren, ohne andere Funktionen (CNCOR, CNSO<sub>2</sub>R) in Mitleidenschaft zu ziehen<sup>[13]</sup>.

Dieses offenbar weithin gültige Reaktionsprinzip versuchten wir nun auf das „supernucleophile“ Mono-Anion  $[FeCp(CO)_2]^-$  ( $Cp = \eta-C_5H_5$ ) zu übertragen, wobei unsere Zielvorstellung funktionalisierte Isocyanidderivate des zweikernigen Carbonylkomplexes  $[FeCp(CO)_2]_2$  waren. Wie in der voranstehenden Arbeit geschildert, können wir derartige Spezies auch ausgehend vom Cyanokomplex  $[Fe_2(CN)Cp_2(CO)_3]^-$  synthetisieren<sup>[2,14]</sup>, ein Weg, der freilich für die im folgenden beschriebenen Aryl- oder Perhalogenalkyl-isocyanid-Dieisenkomplexe nicht gangbar ist.

Schema 1. Reaktionsverlauf und Produkte der Dreikomponenten-oxidativen Addition von Isocyaniddichloriden an  $[Fe^0Cp(CO)_2]^- (= Fp^-)$

**Ergebnisse und Diskussion****1. Mono- und Diisocyanid-verbrückte zweikernige Eisenkomplexe**

Mit Blick auf die gewünschten Isocyanid-eisen-Verbindungen der Form  $[Fe_2Cp_2(CO)_3CNR]$ , in denen Carbonyl- und Isocyanidliganden „wahlweise“ terminale und/oder



Tab. 1. Charakteristische IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] der  $\mu$ -Isocyanid- und -triseisenkomplexe **1**, **2**, **4**, **5**, **7** und **8** sowie des Acyleisenkomplexes **6**<sup>[a]</sup>

	Phase	$\nu(\text{CO}_t)$	$\nu(\text{CO}_B)$	$\nu(\text{CN}_B)$	Sonstige
<b>1a</b>	KBr	1978s, 1927s	1782s	1691s	
	$\text{CH}_2\text{H}_2$	1991vs, 1951vs	1790s	1693s	
<b>1b</b> <sup>[b]</sup>	KBr	1981s, 1942m	1770m	1670m	
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1994vs, 1953s	1772vs	1676s	
<b>1c</b>	KBr	1987vs, 1950s	1792vs	1665vs	
	$\text{CHCl}_3$	1997vs, 1959s	1793s	1687vs	
<b>1d</b>	KBr	1984sh, 1958s, 1929m	1788s	1672vs	
	$\text{CHCl}_3$	1999s, 1955s	1781m	1675s, br.	
<b>1e</b>	KBr	1999vs, 1955s, strukt.	1800vs	1658vs, br.	1705sh [ $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{R})$ ] 1207vs [ $\nu_s(\text{CO}_2\text{R})$ ]
	$\text{CHCl}_3$	2008s, 1970m	1798m	1654m, br.	1700sh [ $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{R})$ ]
<b>1f</b>	KBr	2048vs, 1925vs, 1940m	1807s	1625s	1209s, 1150m, 1123m [ $\nu(\text{CF}_3)$ ]
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2048s, 2000vs, 1970m	1807m	1633s	
<b>1g</b> <sup>[c]</sup>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2003vs, 1965s	1800m	1675m, br.	
<b>2c</b>	KBr	1982vs, 1942m		1680vs, br.	
	$\text{CHCl}_3$	1997m, 1960s		1671m, br.	
<b>2e</b>	KBr	1965vs		1648vs, br.	1715m [ $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{R})$ ] 1198vs [ $\nu_s(\text{CO}_2\text{R})$ ]
	$\text{CHCl}_3$	1980vs <sup>[d]</sup>		1641vs, br.	1703sh [ $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{R})$ ] 1210vs [ $\nu_s(\text{CO}_2\text{R})$ ]
<b>4a</b>	KBr	2020s, 1980m, 1958m, 1950sh	1788s	1690s	1615m <sup>[e]</sup>
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2020vs, 1990s, 1965s, 1950sh	1787s	1687s	1620m <sup>[e]</sup>
<b>4b</b>	KBr	2018vs, 1987s, 1962s, 1945sh	1797s	1690vs	1615m <sup>[e]</sup>
	$\text{CHCl}_3$	2028vs, 1999s, 1973s, 1958sh	1795m	1692s	1610s <sup>[e]</sup>
<b>4c</b>	KBr	2018s, 1978s, 1968s, 1945sh	1788s	1683s	1625m <sup>[e]</sup>
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2020vs, 1989s, 1968s, 1950sh	1790m	1683m	1627w <sup>[e]</sup>
<b>5</b> <sup>[f]</sup>	KBr	2018s, 1980sh, 1959s			1617m <sup>[e]</sup>
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2018s, 1990m, 1965s			1618m <sup>[e]</sup>
<b>6</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2025s, 1968s			1652s [ $\nu(\text{C}=\text{N})$ ] <sup>[g]</sup>
<b>7</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2035vs, 2010vs, 1988vs, 1959s	1795m	1680m, br.	
<b>8</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2035s, 2000vs		1680m, br.	

<sup>[a]</sup> t = terminal, B = Brücke. — <sup>[b]</sup> Weitere Banden (KBr): 2167 m, 2110 s; ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 2170 w, 2120 s  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{CN}_t)$ ]. — <sup>[c]</sup> Weitere Banden: 1710 w, 1642 m, br.  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{CN})$ ] (?). — <sup>[d]</sup> Schulter bei 2000  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>[e]</sup> [ $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Acyl}})$ ]. — <sup>[f]</sup> Weitere Banden (KBr): 2105 s; ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 2122 s  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{CN}_t)$ ]. — <sup>[g]</sup> Isocyanidchlorid-Bande.

$\text{CNPh}$ ) und  $[\text{FeCp}(\text{CO})\text{CNPh}]_2$ , die ausschließlich in der Isocyanid-verbrückten Form vorliegen und nach Röntgenstrukturuntersuchungen *cis*- (**1a**) bzw. *trans*-konfiguriert sind<sup>[18]</sup>. Entsprechende Strukturzuweisungen treffen wir versuchsweise auch für die übrigen neu hergestellten Dieisenkomplexe. Tatsächlich finden sich in keinem der IR-Spektren — mit Ausnahme desjenigen von **1b**, das zwei mittelstarke Absorptionen im  $\nu(\text{CN}_t)$ -Bereich zeigt — Anzeichen für einen terminalen Isocyanidliganden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1b** {[ $D_6$ ]Aceton:  $\delta = 4.95$  (s, Cp, 10H); 7.50 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 3H)} erscheinen jedoch wie in dem von **1a** {[ $D_6$ ]Aceton:  $\delta = 4.90$  (s, Cp, 10H); 7.38 (m, Ph, 5H)} die beiden Cp-Liganden nur als ein einzelnes Singulett. Dagegen treten für die Cp-Liganden in **1e** zwei Signale im Intensitätsverhältnis 3:1 auf {[ $D_8$ ]Toluol, 20°C:  $\delta = 1.52$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , 11H); 4.58, 4.68 (2s, Cp, 10H)}, was wir mit dem Vorliegen von *cis-trans*-Isomeren erklären. Hierzu paßt auch das Auftauchen überzähliger  $\nu(\text{CO}_t)$ -Absorptionen. *cis*- und *trans*-Isomere liegen beispielsweise auch in den Komplexen

$[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CN}t\text{Bu}]$  und  $[\text{FeCp}(\text{CO})\text{CNMe}]_2$  nebeneinander vor<sup>[17]</sup>.

Temperaturabhängige NMR-Messungen an **1e** ergaben Koaleszenz der Signale (bzw. Verschwinden des Signals bei tieferem Feld) bei etwa +80°C, in der anschließenden Abkühlphase wurde eine erneute Aufspaltung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals ab +70°C beobachtet. Mit der hieraus abgeschätzten Temperatur  $T_k$  von +75°C errechnet sich eine freie Aktivierungsenthalpie für die *cis-trans*-Isomerisierung („Rotationsbarriere um die Fe–Fe-Bindung der brückengeöffneten Form“, vgl. Lit.<sup>[17]</sup>) von 15–16 kcal/mol.

In den Massenspektren von **1e**, **1f**, **1g** (s.3.) und **2e** (Tab. 2) ist das Molekül-Ion jeweils höchste Massenlinie. Wie in vielen ähnlich gelagerten Fällen tritt anschließend die Serie der CO-Abspaltungsprodukte auf. Die Monocarbonylisocyanid- und die carbonylfreien Isocyanid- und Diisocyanid-Komplexfragmente erscheinen durchwegs mit hoher Intensität, was für die Stärke der Isocyanid-Metall-Bindung spricht. Bemerkenswert ist, daß aus den Verbindungen

**1e** und **2e** nach erfolgter CO-Eliminierung je Isocyanidligand (CNCO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) zuerst ein CO<sub>2</sub>-Molekül herausgespalten wird und die Cyclohexylgruppe erst danach folgt.

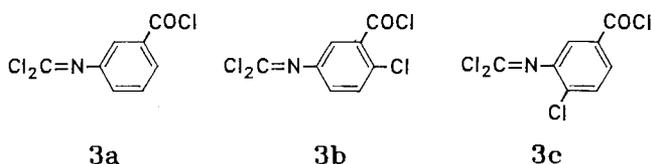
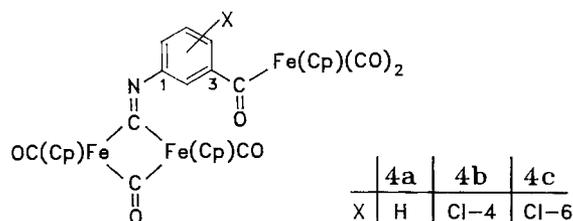
Tab. 2. Ausgewählte Massenspektren [*m/z* (%)] von (μ-Isocyanid)-dieisen-Komplexen

Fragment <sup>[a]</sup>	<b>1e</b>	<b>2e</b>	<b>1f</b>	<b>1g</b> <sup>[b]</sup>
M <sup>+</sup>	479 (17)	604 (21)	421 (14)	519(17)
[M-CO] <sup>+</sup>	451 (9)	576 (4)	393 (24)	491(9)
[M-2CO] <sup>+</sup>	423 (49)	548 (100)	365 (19)	463(17)
[M-2CO-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>		504 (12)		
[Fe <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (CN)CNR] <sup>+</sup>		421 (53)		
[Fe <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (CNR)] <sup>+</sup>	395 (26)	395 (11)	337 (24)	435(60)
[Fe <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (CNCy)] <sup>+</sup>	351 (26)	351 (67)		
[Fe <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> (CN)] <sup>+</sup>	268 (100)	268 (100)	268 (9)	
[Fe <sub>2</sub> Cp <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	242 (19)	242 (15)	242 (5)	242(9)
[FeCp <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>			186 (100)	186(100)

<sup>[a]</sup> M = Fe<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>CNR (**1e, f, g**) bzw. [FeCp(CO)CNR]<sub>2</sub> (**2e**); Cy = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>. - <sup>[b]</sup> Weitere Fragmente: 314 (34) [FeCpCNC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 121 (57) [FeCp]<sup>+</sup>.

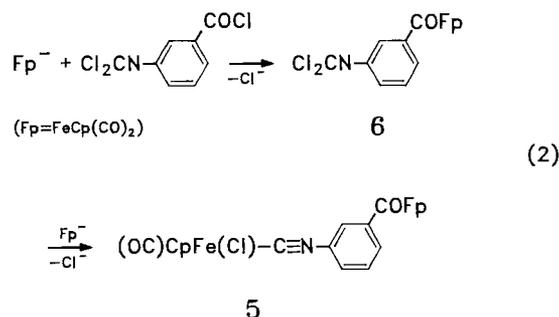
## 2. Trimetallierung von Isocyaniddichloriden mit einer COCl-Seitenkettenfunktionalisierung

Als weiteren Typ funktioneller Isocyaniddichloride untersuchten wir die *m*-Chlorcarbonyl-substituierten Phenylderivate **3a–c**. Ihre Umsetzungen mit [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, die wir für die unter 1. beschriebenen Reaktionen anwandten, jedoch wurde die dreifach molare Menge Metallbasen eingesetzt, da wir mit einem – möglicherweise sogar bevorzugten – Chlor/Metall-Austausch an der Säurechloridgruppe rechneten. Dieser tritt in der Tat zusammen mit der Entchlorierung der Isocyaniddichlorid-Funktion ein, so daß die dreikernigen Komplexe **4a–c** erhalten wurden.



Bei allen drei Reaktionen war wieder die Carbonyl-Stammverbindung nachzuweisen. In einem Fall isolierten wir den Zweikernkomplex **5**, dessen Auftreten ein Beleg für Produkt C im allgemeinen Reaktionsschema 1 (s.1.) ist und gleichzeitig auf einen stufenweisen Aufbau der Verbindungen **4** womöglich über ein primäres metallfunktionalisiertes Isocyaniddichlorid **6** hindeutet (Gl.2).

Dessen Darstellung gelang uns aus einem 1:1-Ansatz von [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und **3a**; es handelt sich um ein rotbraunes zähflüssiges, aber offenbar analysenreines Öl (Tab. 3), von dem wir lediglich ein Lösungs-IR-Spektrum aufnahmen.



Die Charakterisierung der Verbindungen **4a–c** und **5** ist wieder auf Lösungs- und Festkörper-IR-Spektren gestützt (Tab. 1) sowie durch je ein repräsentatives <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum ergänzt. Um die IR-Zuordnung zu erleichtern, synthetisierten wir den Acylkomplex Fe(COPh)Cp(CO)<sub>2</sub> als Vergleichssubstanz, die in Lösung zwei sehr starke Absorptionen bei 2025 und 1970 cm<sup>-1</sup> [ν(CO)] und eine weitere starke Bande bei 1610 cm<sup>-1</sup> [ν(C=O<sub>Acyl</sub>)] aufweist<sup>[19]</sup>. Aus Werten dieser Größenordnung und gemittelten Bandenlagen für den Isocyanid-verbrückten Dieisenteil lassen sich die Spektren der Dreikernkomplexe **4** problemlos additiv zusammensetzen. Entsprechendes gilt für **5** wie **6**, das auch die geforderte Bande (1652 cm<sup>-1</sup>) im für die Isocyaniddichlorid-Funktion typischen Bereich aufweist.

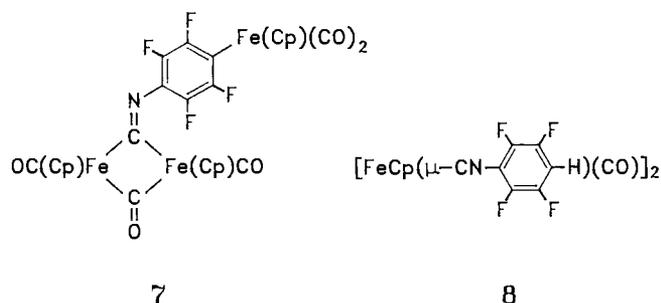
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4c** zeigt nur zwei Cp-Signale [δ = 4.88 (s, 10H); 5.03 (s, 5H)] und die Linien der Aromatenprotonen [δ = 7.05–7.42 (m, 3H)]; der Komplex liegt demnach isomerenrein (und vermutlich *cis*-konfiguriert) vor. Im Massenspektrum beobachtet man das Molekül-Ion und von ihm ausgehend interessanterweise die sukzessive Abspaltung von bis zu sechs (!) CO-Gruppen zu einem Arylisocyanid-verklammerten (CpFe)<sub>3</sub>-Fragment, das Basispeak ist. Diesem Zerfall überlagert sich ab Massenzahl 462 ein zweiter, der sich nun vom Zweikern-Fragment [Fe<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>-CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl]<sup>+</sup> ableitet (Exp. Teil).

## 3. Di- und Trimetallierung von Pentafluorphenylisocyaniddichlorid und Röntgenstrukturanalyse von 7

Pentafluorphenylisocyaniddichlorid nimmt hier in mehrfacher Hinsicht eine Sonderstellung ein. Zunächst bestand ein Hauptinteresse darin, das ihm zugrundeliegende, frei sehr zersetzliche und deshalb noch wenig untersuchte funktionelle Isocyanid – vermutlich ein ähnlich exzellenter π-Akzeptor wie CNCF<sub>3</sub><sup>[20,21]</sup> – auf die beschriebene schonende Weise in [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> einzuführen<sup>[22]</sup>. Tatsächlich läßt sich nach Umsetzung mit [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ein Komplex vom Typ **1** (**1g**) nachweisen, doch enttäuschen Ausbeute und Reinheitsgrad; wie **1f** fällt **1g** neben viel [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> an, von dem es selbst mit aufwendigen chromatographischen Mitteln nicht vollständig abgetrennt werden kann (Exp. Teil). Trotzdem ist **1g** durch sein IR- (Tab. 1), Massen-

(Tab. 2) und  $^1\text{H}$ - sowie  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanzspektrum — letzteres weist das typische AA'BB'C-Muster des Pentafluorphenylrings auf — ausreichend charakterisiert.

Hauptprodukt der Reaktion ist jedoch eine in rotbraunen Kristallen anfallende Verbindung (7), bei der über die Enthalogenierung der Isocyaniddichlorid-Funktion hinaus Fluoridsubstitution im Kern stattgefunden hat. (Eine entsprechende Substitution des in den Isocyaniddichloriden 3 kernständigen Chloratoms wurde dagegen in keinem Fall beobachtet.)



Wie schon aus dem AA'BB'-Spintyp des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums hervorgeht, ist das dritte Äquivalent Metallbase in die *para*-Position eingetreten<sup>[23]</sup>; insgesamt resultiert so ein zu Typ 4 verwandter Dreikernkomplex, von dem eine Kristallstrukturanalyse vorliegt.

Trotz des qualitativ nicht voll befriedigenden Datensatzes können wir ihr folgende Strukturaussagen entnehmen:

1. Das Kristallgitter ist aus diskreten Molekülen 7 (Abb. 1) aufgebaut, zwischen denen keine ungewöhnlich nahen Kontakte bestehen; größere Lücken sind von Solvensmolekülen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) besetzt, bei denen Fehlordnung vorliegt.

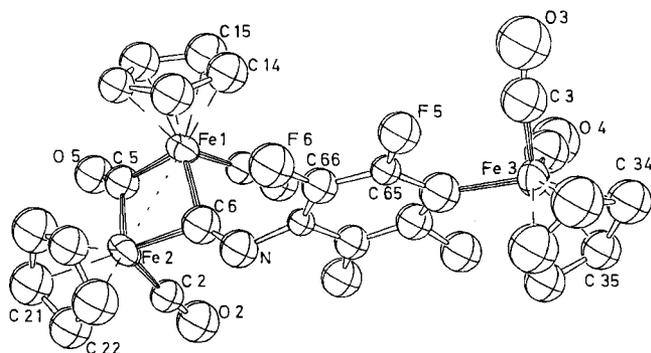


Abb. 1. Molekülstruktur von 7. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

2. Der vom funktionellen metallierten Isocyanid und einem CO-Liganden überbrückte Dieisenteil ist (wie alle röntgenographisch vermessenen *Monoisocyanid*derivate von  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ <sup>[17]</sup>) *cis*-konfiguriert, d. h. die beiden Cp-Liganden (wie auch die terminalen CO-Gruppen) befinden sich auf der gleichen Seite einer durch die Atome Fe1, Fe2, C5, C6 gelegten „besten“ Ebene.

3. Der zentrale  $\text{Fe}_2(\mu\text{-C})_2$ -Vierring ist erwartungsgemäß längs Fe1...Fe2 gefaltet; der Interplanarwinkel beträgt

$158.7(2.3)^\circ$  und zeigt damit eine vergleichsweise starke Faltung an, für die sterische wie elektronische Ursachen verantwortlich gemacht werden können<sup>[1,17]</sup>.

4. Die diversen in 7 vorhandenen Fe—C-Bindungen weisen im Einklang mit gängigen Bindungsvorstellungen und publizierten Strukturen eine in der Reihenfolge Fe—CO<sub>A</sub> (1.69 Å), Fe—CN<sub>B</sub> (1.89 Å), Fe—CO<sub>B</sub> (1.93 Å), Fe—C(Aryl) [1.95(4) Å] und Fe—C(Cp) (2.11 Å) zunehmende Länge auf, deren Werte durchaus mit Literaturdaten korrespondieren; dennoch verbieten die hohen Standardabweichungen eine detailliertere Diskussion.

5. Sämtliche Cyclopentadienylringe und der zentrale Benzolkern sind nach „Beste-Ebenen“-Rechnungen sehr weitgehend planar, eine Feststellung, die auf das  $\pi$ -Elektronensystem  $\mu_3$ -Brücke nun keineswegs zutrifft. Vielmehr beschreiben die Torsionswinkel Fe1—C6—N—C61 [ $-19.7(74)^\circ$ ] und C6—N—C61—C62 [ $-88.7(45)^\circ$ ] eine Schraubenbewegung hin zu einer praktisch orthogonalen Anordnung von  $[\text{Fe}_2]\mu\text{-CNC}$ - und  $\text{C}_6\text{F}_4$ -Teil, die  $p_\pi$ - $p_\pi$ -Wechselwirkungen [möglicherweise zugunsten einer solchen des Typs (N) $n_\pi \rightarrow$ (C6) $p_\pi$ ] ausschließt.

Diese Geometrie scheint in derartigen Komplexen der (hauptsächlich doch sterisch motivierte) Regelfall zu sein<sup>[1,17,18,24,25]</sup>.

Von den im Ansatz  $\text{Cl}_2\text{CNC}_6\text{F}_5 + [\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$  dünn-schichtchromatographisch festgestellten mehreren Produkten gelang lediglich noch die Isolierung eines weiteren und dies nur in Spuren. Diese Verbindung 8, die sich zunächst nur als Verunreinigung von 7 bemerkbar gemacht hatte, ist nach dem Massen- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum als Bis-2,3,5,6-tetrafluorphenylisocyanid-verbrücktes  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ -Derivat vom Typ der Komplexe 2 zu formulieren.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. E. Kühle, Farbwerke Bayer AG, gilt unser Dank für die Überlassung einer Reihe von Isocyaniddichloriden.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden routinemäßig unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff oder Argon in Schutzgas-gesättigten, getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden im Hochvak. ausgeheizt. — Chromatographische Trennungen: Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm bzw. 0.015–0.040 mm). —  $\text{Fe}(\text{COPh})\text{Cp}(\text{CO})_2$  wurde wie in Lit.<sup>[19]</sup> beschrieben,  $\text{Na}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$  (= NaFp) in Anlehnung an eine Vorschrift von Ellis und Flom<sup>[26]</sup>, hergestellt; das Carbonylmetallat kam direkt als die ca. 0.08 M Tetrahydrofuranlösung zum Einsatz, als die es nach Filtrieren des Reaktionsansatzes durch eine mit Seesand beschickte Fritte vorlag. Das Gros der Isocyaniddichloride stellte uns dankenswerterweise die Bayer AG, Leverkusen, zur Verfügung,  $\text{Br}_2\text{CNC}_6\text{F}_5$  und  $\text{Cl}_2\text{CNC}_6\text{F}_5$  wurden nach bereits publizierten Vorschriften synthetisiert<sup>[27,28]</sup>. — IR: Perkin-Elmer 621 und 983. — NMR: Jeol JNM-C-60 HL und FX 90Q. — MS: Varian CH 5 (Anregungsenergie 70 eV), Finnigan MAT 711 (80 eV). — Elementaranalysen (C,H,N): Heraeus, CHN-Rapid. — Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Büchi Modell 510.

1.  $\mu$ -Carbonyl-dicarbonylbis(cyclopentadienyl)( $\mu$ -phenylisocyanid)dieisen (1a): Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.77 g (10.0 mmol) NaFp (s. o.) in 125 ml THF läßt man aus einer Pipette

Tab. 3. Analysen, Ausbeuten und physikalische Eigenschaften der Eisenkomplexe **1**, **2**, **4** und **6**

Farbe	Schmp. (°C)	Ausbeute (g (%))	Summenformel (Molmasse)	Ber. C Gef.	Ber. H Gef.	Ber. N Gef.
<b>1a</b> tiefviolett	125 - 130	0.54 (25)	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> Fe <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> (429.04)	55.99 56.53	3.53 3.51	3.27 3.30
<b>1b</b> schwarzviolett	78	3.4 (90)	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> ClF <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> (531.50)	47.45 47.10	2.47 2.54	2.64 2.55
<b>1c</b> violett	151	0.3(15)	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> (497.90)	48.24 48.05	2.64 2.70	2.81 2.71
<b>1d</b> violett	ab 160 (Zers.)	0.3(12)	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> (497.90)	48.24 48.79	2.64 2.53	2.81 2.79
<b>1e</b> karminrot	78	0.2(8)	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> Fe <sub>2</sub> NO <sub>5</sub> (479.00)	52.61 52.54	4.38 4.32	2.92 2.98
<b>1f</b> orangerot	105		C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> (421.15)	42.76 39.83	2.38 2.02	3.33 2.30
<b>2c</b> hellviolett	ab 145 (Zers.)	0.2(11)	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (641.91)	48.61 48.34	2.52 2.47	4.37 4.05
<b>2e</b> rotviolett	ab 112 (Zers.)		C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (604.37)	55.63 58.81	5.30 6.39	4.64 4.84
<b>4a</b> tiefviolett	108-110	0.2(8)	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> Fe <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> (633.23)	53.13 53.54	3.03 3.33	2.21 2.14
<b>4b</b> hellviolett	110-130 (Zers.)	0.2(10)	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClFe <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> (667.51)	50.37 50.33	2.69 2.74	2.09 2.11
<b>4c</b> tiefviolett	120-130 (Zers.)	0.2(10)	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClFe <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> (667.51)	50.37 50.33	2.69 2.74	2.09 2.11
<b>6</b> rotbraun	Öl		C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> FeNO <sub>3</sub> (376.84)	47.66 47.63	2.40 2.96	3.71 3.63

eine auf die gleiche Temp. gebrachte Lösung von 0.67 ml (0.87 g, 5.0 mmol) Phenylisocyaniddichlorid in 175 ml THF fließen. Die Reaktion ist, wie ein IR-Spektrum der Lösung zeigt, unmittelbar nach dem Zusammengeben der Reaktanden bereits beendet. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf und chromatographiert das Gemisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel (7 × 4 cm-Säule). Die erste Fraktion besteht aus [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.7 g, 39%), die zweite aus **1a**.

2. *μ-Carbonyl-dicarbonyl[μ-4-chlor-2-(trifluormethyl)phenylisocyanid]bis(cyclopentadienyl)dieisen (1b)*: Man vereinigt die -78 °C kalten Lösungen von 2.55 g (14.4 mmol) NaFp in 210 ml THF und von 2.0 g (7.2 mmol) 4-Chlor-2-(trifluormethyl)phenylisocyaniddichlorid in 100 ml des gleichen Solvens, läßt auf Raumtemp. erwärmen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Den Rückstand nimmt man in Dichlormethan auf, filtriert über eine mit Seesand beschickte Fritte und engt erneut zur Trockne ein. Das so gewonnene Produkt **1b** ist bereits analysenrein (Tab. 3).

3. *Umsetzung von Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)ferrat mit 2,4-Dichlorphenylisocyaniddichlorid*: Die Lösung von 1.42 g (8.0 mmol) NaFp und 0.97 g (4.0 mmol) 2,4-Dichlorphenylisocyaniddichlorid in je 100 ml THF werden bei -78 °C zusammengegeben. Man verfährt weiter wie unter 1., d.h. entwickelt das Produktgemisch auf einer 5 × 4 cm-Kieselgelsäule. Die erste Fraktion besteht wieder aus [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, die zweite enthält **1c**. Dünnschichtchromatographisch beobachtet man eine dritte Verbindung, die sich an der Säule nicht rein isolieren läßt. Man wäscht daher die Säule mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF (10:1) aus, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und entwickelt jetzt mit *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:3) auf einer präparativen DC-Platte (Kieselgel, 20 × 20 cm). Es resultieren ca. 200 mg (11%) hellviolette **2c**.

4. *μ-Carbonyl-dicarbonylbis(cyclopentadienyl)(μ-3,4-dichlorphenylisocyanid)dieisen (1d)*: Ansatz: 1.77 g (10.0 mmol) NaFp und

1.2 g (5.0 mmol) 3,4-Dichlorphenylisocyaniddichlorid in je 100 ml THF. Reaktionstemp. -78 °C. Aufarbeitung siehe 1.

5. *Umsetzung von Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)ferrat mit Cyclohexyloxycarbonylisocyaniddichlorid*: 125 ml der NaFp-Stammlösung in THF (1.77 g, 10.0 mmol) läßt man bei -78 °C zu einer auf die gleiche Temp. gebrachten Lösung von 1.06 g (5.0 mmol) Cl<sub>2</sub>CNCO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> in 100 ml THF tropfen. Bereits nach wenigen min entfernt man das Lösungsmittel, rührt kurz mit Pentan aus und erhält so ein pulveriges Produkt, allerdings ohne Trenneffekt. Mittels Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel Ether) entfernt man sodann [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, wäscht die Säule mit Ether/Aceton (10:3) aus und entfernt das Solvens im Wasserstrahlvak. Die weitere Auftrennung der Substanzen erfolgt auf einer DC-Platte (Kieselgel, 20 × 20 cm, Laufmittel Ether). Nach der Entwicklung trocknet man das Chromatogramm mit einem Fön, nimmt die Fraktionen von der Platte ab, eluiert mit Ether, engt die Filtrate ein und trocknet abschließend i. Hochvak. Verbindung **1e** ist bereits analysenrein, bei **2e** wird wegen der geringen Substanzmenge auf eine weitere Reinigung verzichtet.

**1e**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. Standard CHCl<sub>3</sub>): δ = 1.52 (m, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 11 H); 4.76, 4.83 (2 s, Cp, 10H); ([D<sub>8</sub>]Toluol, +80 °C): δ = 1.39 (m, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 4.65 (s, Cp).

6. *μ-Carbonyl-dicarbonylbis(cyclopentadienyl)(μ-trifluormethylisocyanid)dieisen (1f)*: Zu 125 ml der NaFp-Stammlösung (1.77 g, 10.0 mmol) werden bei -78 °C unverdünnt aus einer Pipette 1.28 g (5.0 mmol) Trifluormethylisocyaniddibromid getropft. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende Rohprodukt bringt man als Dichlormethanolösung auf eine 10 × 4 cm-Kieselgelsäule und entwickelt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die erhaltenen zwei Fraktionen sind jedoch noch nicht sauber, so daß sie ein weiteres Mal auf präparativen DC-Platten entwickelt werden. Trotzdem werden in der 1. Fraktion nach wie vor [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und **1f** nebeneinander

identifiziert, während die Hauptmenge des gesuchten, aber weiterhin nicht analysenreinen **1f** in Fraktion zwei enthalten ist.

7. *Reaktionen von Dicarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)ferrat mit Chlorcarbonyl-substituierten Arylisocyaniddichloriden*: Jeweils 125 ml (10.0 mmol) der NaFp-THF-Lösung werden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Lösungen von 0.76 g (3.3 mmol) **3a** bzw. 0.89 g (3.3 mmol) **3b** und **3c** in je 100 ml THF umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. entfernt man das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak., nimmt den klebrigen Rückstand in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und filtriert über eine kurze (1 cm) Kieselgelsäule. Auf ihr bleibt ein gallertartiger Körper zurück, der nicht weiter untersucht wurde. Das so gewonnene Filtrat wird zur Trockne eingengt, dann wird wieder in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und zur Abtrennung von  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$  chromatographiert (3  $\times$  4 cm-Kieselgelsäule,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Die verbleibenden Produkte **4a**–**c** werden mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (10:1) eluiert und schließlich dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel) rein isoliert. Hierbei empfiehlt es sich, höchstens 0.3 g Substanz aufzutragen. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

**4c**: MS:  $m/z$  (%) = 667 (12), 639 (26), 611 (38), 583 (38), 555 (17), 527 (21), 499 (100)  $[\text{M}^+ - n \text{CO} (n = 0-6)]$ ; 462 (59)  $[\text{M}^+ - \text{FeCp}(\text{CO})_2]$ ; 434 (38)  $[\text{M}^+ - 6 \text{CO} - \text{Cp}]$ ; 427 (13), 399 (18), 343 (21)  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{CNC}_6\text{H}_5^+ - n \text{CO} (n = 0, 1, 3)]$ ; 378 (164)  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\text{CNC}_6\text{H}_5\text{Cl}^+]$ ; 298 (64), 270 (26), 242 (100)  $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2^+ - n \text{CO} (n = 0-2)]$ ; 287 (17)  $[\text{FeCp}_2\text{CNC}_6\text{H}_5^+]$ ; 222 (24)  $[\text{FeCpCNC}_6\text{H}_5^+]$ .

8. *1:1-Umsetzung von Dicarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)ferrat mit 3a*: 125 ml (10.0 mmol) der NaFp-Lösung und eine Lösung von 2.76 g (10.0 mmol) **3a** in 125 ml THF werden auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und vereinigt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und die zurückbleibende viskose Substanz an Kieselgel (10  $\times$  4 cm-Säule,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) chromatographiert.  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$  läßt sich so gut abtrennen, zur Abtrennung von unumgesetztem Isocyaniddichlorid muß dagegen mehrfach chromatographiert oder eine entsprechend lange Säule (20–25 cm) verwendet und mit viel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgewaschen werden; beide Prozesse sind sehr verlustreich. Die Ausbeute an **6** wurde nicht bestimmt.

9. *Umsetzung von Pentafluorphenylisocyaniddichlorid mit Dicarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)ferrat*: Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.12 g (12.0 mmol) NaFp in 150 ml THF fügt man 2.65 g (10.0 mmol)  $\text{Cl}_2\text{CNC}_6\text{F}_5$ , entfernt die Kühlung und läßt noch 3 h bei Raumtemp. rühren. Anschließend wird zentrifugiert, der abgetrennte Bodenkörper mit THF gewaschen, erneut zentrifugiert und die beiden Zentrifugate vereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Kieselgel (Woelm, 63–200  $\mu\text{m}$ ) versetzt und im Rotationsverdampfer wieder zur Trockne eingengt. Das so imprägnierte Kieselgel bringt man auf eine Kieselgelsäule und eluiert zunächst mit Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1). Die aufgefängene Hauptfraktion (Fraktion 1) enthält wenig **1g** neben viel  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ . Elution mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergibt eine zweite Fraktion, die hauptsächlich aus **7** (und etwas **8**) besteht. Beide Fraktionen werden zur weiteren Auftrennung einer Mitteldruck-Säulenchromatographie [Fa. Reichelt;  $l = 90$  cm,  $d = 2.5$  cm; Kieselgel 60, Merck, 0.015–0.040 mm; Petrolether (Siedebereich  $40-60^\circ\text{C}$ )/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1)] unterworfen. Die am langsamsten laufende Zone von Fraktion 1 ergibt beim Einengen i. Vak. 13 mg rote Kristalle (**1g**) mit Schmp.  $> 210^\circ\text{C}$  (ab  $190^\circ\text{C}$  Dunkelfärbung), die allerdings nach einem DC-Test noch immer Spuren von  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$  enthält.

Die Entwicklung von Fraktion 2 auf der Mitteldrucksäule (s. o.) ergibt drei Banden, von denen die mittlere das Hauptprodukt **7** enthält. Sie wird nach Elution mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i. Vak. eingengt und mit *n*-Pentan versetzt. Bei  $-18^\circ\text{C}$  kristallisieren 400 mg rotbraunes **7**

mit Schmp.  $110-119^\circ\text{C}$  (Zers.). Elution und Einengen i. Vak. der am langsamsten laufenden Zone führen schließlich zu Spuren eines roten Feststoffes, der spektroskopisch als **8** identifiziert wird.

**1g**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 4.99$  (s, Cp). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, ext. Standard  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -152.7$  (2F),  $-162.5$  (2F),  $-164.6$  (1F).

**7**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 5.27$  (s, Cp, 5H); 4.88 (s, Cp, 10H). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, ext. Standard  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -102.0$  (2F);  $-148.0$  (2F). – MS:  $m/z$  (%) = 677 (2), 649 (2), 621 (3), 593 (2), 565 (1), 537 (12)  $[\text{M}^+ - n \text{CO} (n = 0-5)]$ .

**8**:  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ext. Standard  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -108.4$  (2F);  $-153.5$  (2F). – MS:  $m/z$  (%) = 648 (3), 620 (3), 592 (5)  $[\text{M}^+ - n \text{CO} (n = 0-2)]$ .

10. *Röntgenstrukturanalyse von 7*<sup>[29]</sup>: Weissenberg-Aufnahmen von Einkristallen von **7** ergaben orthorhombische Symmetrie und die Auslöschungsbedingungen  $h00: h = 2n + 1, 0k0: k = 2n + 1$  und  $00l: l = 2n + 1$ , d. h. Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19). Die Gitterkonstanten  $a = 21.504(2)$ ,  $b = 8.296(1)$  und  $c = 15.942(2)$  Å mit  $V = 2844.0$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber}} = 1.708$  g cm<sup>-3</sup> und  $Z = 4$  wurden aus 15 diffraktometrisch vermessenen hochindizierten Reflexen bestimmt. Die Intensitätsmessung ( $20^\circ\text{C}$ ) erfolgte an einem blättchenförmigen Kristall der Größe  $0.31 \times 0.14 \times 0.05$  mm auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega/2\theta$ -Abtastung,  $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ ,  $h: 0$  bis 20,  $k: 0$  bis 7,  $l: 0$  bis 15). Von den erhaltenen 1541 symmetrieunabhängigen Reflexen besaßen 606 eine Intensität  $I < 2\sigma(I)$ ; sie wurden als unbeobachtet eingestuft. – Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (197 Parameter). Mit anisotropen Temperaturfaktoren für Fe und isotropen für C, N, O und F sowie Einheitsgewichten und isotroper Extinktionskorrektur (Extinktionskoeffizient  $g = 0.003$ ) wurde schließlich ein *R*-Wert von 0.083 erreicht. Die maximale Restelektronendichte betrug  $1 \text{ e}/\text{Å}^3$ , die maximale Parameterverschiebung nach dem letzten Verfeinerungszyklus weniger als 1% der Standardabweichung.

Die Packung des sehr sperrigen **7** hinterläßt große Lücken, die von Solvensmolekülen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in mindestens zwei Orientierungen besetzt sind. Diese Fehlordnung wird durch Angabe eines C- und dreier Cl-Atome mit unterschiedlichen Populationsparametern (und isotropen Temperaturfaktoren) angenähert beschrieben. Der fehlgeordnete Gitteraufbau dürfte die Ursache für das schlechte Streuvermögen der Kristalle sein, das besonders bei größeren  $2\theta$ -Winkeln stark abfällt. Der hohe Anteil an unbeobachteten Reflexen und das ungünstige Verhältnis von verfeinerten Parametern zu Reflexintensitäten  $> 2\sigma(I)$  von ca. 1:5 führt zu relativ großen Standardabweichungen bei den Koordinaten und damit bei den Bindungslängen und -winkeln. Die H-Atomlagen konnten nicht bestimmt werden.

Die kristallographischen Rechnungen wurden mit Programmen des Systems XTAL3 durchgeführt<sup>[30]</sup>.

<sup>[1]</sup> Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag.

<sup>[2]</sup> VIII. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, A. Schröder, W. Sperber, J. Fuchs, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1087–1092; voranstehend.

<sup>[3]</sup> B. D. Dombek, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7516–7518; M. Kubota, C. J. Curtis, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2277–2278.

<sup>[4]</sup> K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032–1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 950; *ibid.* **1969**, *8*, 1, 936 bzw. **1969**, *8*, 916.

<sup>[5]</sup> A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 929–930.

<sup>[6]</sup> A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 761–762.

<sup>[7]</sup> H. Fischer, A. Motsch, W. Kleine, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 914–915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 842.

- [8] Nach praktisch gleichem Muster reagieren geminale Dichloride mit Organoelement-14-substituierten Carbonylmetallaten zu Carbenkomplexen: U. Kirchgässner, H. Piana, U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2228–2232.
- [9] D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 681–690; D. Mansuy, J.-P. Lecomte, J.-C. Chottard, J.-F. Bartoli, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3119–3121.
- [10] W. Beck, W. Knauer, C. Robl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 331–333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 318–320.
- [11] M. F. Lappert, A. J. Oliver, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 274–275.
- [12] E. Kühle, B. Anders, G. Zumach, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 663–680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 649; E. Kühle, B. Anders, E. Klauke, H. Tarnow, G. Zumach, *ibid.* **1969**, *81*, 18–32 bzw. **1969**, *8*, 20.
- [13] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, B. Olgemöller, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 290–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 369–370.
- [14] W. P. Fehlhammer, A. Schröder, F. Schoder, J. Fuchs, A. Völkl, B. Boyadjiev, S. Schrölkamp, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 405–417.
- [15] T. Carofiglio, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4417–4419.
- [16] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, G. Christian, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 920–921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 866–867.
- [17] 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. 523.
- [18] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organoiner Compounds*, C4, 8. Aufl., **1981**, S. 148f.
- [19] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 15–37.
- [20] D. Lentz, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *24*, 523–530, und dort zitierte Literatur.
- [21] D. Lentz, B. Pötter, R. Marschall, I. Brüdgam, J. Fuchs, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 257–260, und dort zitierte Literatur.
- [22] D. Lentz, K. Graske, D. Preugschat, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1445–1447.
- [23] M. L. Bruce, F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 835–841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 747.
- [24] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, W. Kehr, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 327–334.
- [25] L. Busetto, L. Carlucci, V. Zanotti, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 243–250.
- [26] J. E. Ellis, E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 263–268.
- [27] N. N. Greenwood, K. A. Hooton, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 751–754.
- [28] T. I. Savchenko, I. V. Kolesnikova, T. D. Petrova, V. E. Platonov, *J. Fluorine Chem.* **1983**, *22*, 439–458.
- [29] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55991, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [30] S. R. Hall, J. M. Stuart *XTAL3.0 Reference Manual*, Universities of Western Australia and Maryland, **1990**.

[479/91]

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 12149-07-4 / **1b**: 139758-97-7 / **1c**: 139758-98-8 / **1d**: 139759-00-5 / *cis-1e*: 139759-01-6 / *trans-1e*: 139894-25-0 / **1f**: 139759-03-8 / **1g**: 139759-08-3 / **2c**: 139758-99-9 / **2e**: 139759-02-7 / **3a**: 15999-51-6 / **3b**: 139758-95-5 / **3c**: 139758-96-6 / **4a**: 139759-09-4 / **4b**: 139869-55-9 / **4c**: 139759-04-9 / **5**: 139759-05-9 / **6**: 139759-

06-1 / **7**: 139894-26-1 /  $7 \cdot x \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 139973-18-5 / **8**: 139759-07-2 /  $\text{PhN}=\text{CCl}_2$ : 622-44-6 / 4-Cl-2-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CCl<sub>2</sub>: 654-74-0 / 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CCl<sub>2</sub>: 2666-70-8 / 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CCl<sub>2</sub>: 16001-40-4 / C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>CN=CCl<sub>2</sub>: 139758-94-4 / CF<sub>3</sub>N=CBr<sub>2</sub>: 7739-47-1 / C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>N=CCl<sub>2</sub>: 64317-34-6 / [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: 12154-95-9 / NaFp: 12152-20-4