

Isocyanid- und Heteroallen-verbrückte Metallkomplexe, X^[1,2]

Protonierung und Alkylierung von (μ -Acylisocyanid)- und (μ -Iminoacylisocyanid)dieisen-Komplexen

Andreas Schröder, Wilfried Sperber, Joachim Fuchs 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: Iron complexes, dinuclear / Bridging functional isocyanides / *N*-Protonation (alkylation) / μ -Aminocarbyne / μ -2-Azaallyl vs. μ -2-azaallenium ligand

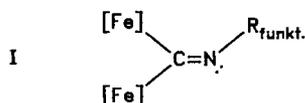
Isocyanide- and Heteroallene-Bridged Metal Complexes, X^[1,2]. – Protonation and Alkylation of (μ -Acylisocyanide)- and (μ -Iminoacylisocyanide)diiron Complexes

Protonation of the acyl isocyanide-bridged diiron complexes *cis*-[Fe₂Cp₂(CO)₃(μ -CNCOR)] [R = Ph (**1a**); C₆H₄NO₂-4 (**1b**)] with HBF₄ or HPF₆ occurs at the isocyanato nitrogen to give the cationic μ -aminocarbyne complexes **2a** and **2b**, respectively. In contrast, the μ -iminoacyl isocyanide complex **3** is both pro-

tonated and alkylated at the imino nitrogen. According to an X-ray structure analysis of **4a**, the resulting ligand systems in *cis*-[Fe₂Cp₂(CO)₃{ μ -C \equiv N \equiv C(Ph) \equiv N(Ph)R}]⁺BF₄⁻ [R = H (**4a**); Et (**4b**)] are best described as hybrids of μ -2-azaallylidene- and μ -2-azaallenylidene-type resonance structures.

Manning, Howell und andere haben sich in grundlegenden Arbeiten mit Synthesen, Strukturen, Bindungsverhältnissen und ersten Reaktionen von Isocyanidderivaten von [FeCp(CO)₂]₂ (Cp = η -C₅H₅) befaßt^[3–6]. In der Regel kamen hierbei nichtfunktionelle Alkyl- und Arylisocyanide zum Einsatz, die in den Zweikernkomplexen terminale und/oder Brückenpositionen einnehmen. Isocyanidbrücken unterscheiden sich von der linearen terminalen Variante zum einen strukturchemisch durch die zweifache Abwinkelung der M–C–N–R-Sequenz an C und N, zum anderen geht mit dem Positionswechsel terminal→Brücke eine Reaktivitätsumpolung einher, die aus dem C-Elektrophil ein N-Nucleophil macht, das zu μ -Aminocarbin- bzw. -iminium-Spezies protoniert, alkyliert und acyliert werden kann^[5,6].

Wir haben in den letzten Jahren Methoden entwickelt, die es uns erlauben, auch labile oder frei nicht existenzfähige funktionelle Isocyanide, darunter μ -Acyl- und -Iminoacylisocyanide^[7], in Dieisenkomplexen obengenannten Typs aufzubauen und daran die Besonderheiten der Chemie von Isocyaniden in Brückenposition, d.h. des Strukturelements I zu studieren^[2,8].



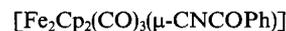
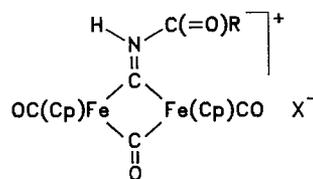
Hier berichten wir über Protonierungs- und Alkylierungsversuche an solchen Komplexen.

Ergebnisse und Diskussion

1. Protonierung von [Fe₂Cp₂(CO)₃(μ -CNCOR)]

Die Umsetzungen von [Fe₂Cp₂(CO)₃(μ -CNCOPh)] (**1a**) in Ether mit etherischer HBF₄ und von [Fe₂Cp₂(CO)₃(μ -

CNCOC₆H₄NO₂-4)] (**1b**) mit wäßriger HPF₆ ergeben wenig lagerfähige rote Feststoffe, die wir als *N*-protonierte ionische Spezies **2** formulieren. Deren IR-Spektren (Exp. Teil) zeigen ein ähnliches Absorptionsmuster wie die der gut untersuchten *N*-protonierten und -alkylierten Komplexe nichtfunktioneller Alkylisocyanide *cis*-[Fe₂Cp₂(CO)₃(μ -CNR'R'')]X^[5a,5b,6], ergänzt durch die zusätzliche Absorption im Bereich um 1730 cm⁻¹, die der (C=O_{Acyl})-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Die Protonierung der μ -Acylisocyanid-Ausgangskomplexe bewirkt eine Frequenzabsenkung der ν (CN)-Bande von ca. 1630 nach 1600 cm⁻¹; parallel dazu beobachtet man ein Ansteigen der Wellenzahlenwerte sowohl der terminalen und Brückencarbonyl-Schwingungen als auch der Acylbande um jeweils etwa 30 cm⁻¹. Sämtliche Verschiebungen stehen im Einklang mit gängigen Bindungsvorstellungen und den an Strukturvorschlag **2** geknüpften Erwartungen; insbesondere reflektieren sie ein im Vergleich zum μ -CNCOR-Liganden stark erhöhtes π -Akzeptorvermögen der Acyliminium-Brücke bei gleichzeitig eher verminderter Elektronendelokalisierung zwischen den Funktionen (s. auch 3.). Die vergleichsweise langwelligeren und breiten

**1a****1b**

	R	X
2a	Ph	BF ₄
b	C ₆ H ₄ NO ₂ -4	PF ₆

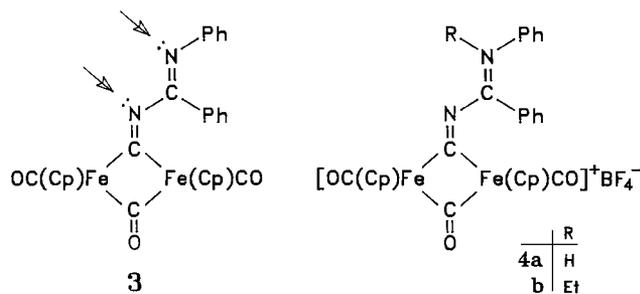
NH-Valenzschwingungsbanden sind ebenso wie die sehr strukturierten bzw. aufgespaltenen $\nu(\text{BF}_4)$ - und $\nu(\text{PF}_6)$ -Absorptionen untrügliche Kennzeichen starker Wasserstoffbrücken (Exp. Teil und 3.)^[9].

Auf NMR-Untersuchungen wurde wegen der Labilität der Verbindungen in Lösung verzichtet. Als labil hatten sich bereits die durch Acylierung von Tricarbonylbis(cyclopentadienyl)(isocyanid)dieisen mit Acetyl- und Benzoylchlorid gewonnenen Alkylderivate von **2** erwiesen^[5c]. Der Versuch, diese Verbindungen umgekehrt durch Alkylierung der μ -Acylisocyanid-Ausgangskomplexe **1** mit Meerwein-Salzen darzustellen, war nicht erfolgreich^[10].

Ebensowenig ergaben sich Anhaltspunkte für die Bildung *N*-bis-acylierter μ -Cyano-dieisen-Komplexe bei Einwirkung eines Überschusses an Acylchlorid auf $[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]^-$ ^[11].

2. Protonierung und Alkylierung von *cis*- $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\{\mu\text{-CNC}(\text{Ph})=\text{NPh}\}]$

Anders als in den μ -Acylisocyanid-Komplexen **1** stehen im μ -Iminoacyl-Komplex **3** für die Protonierung wie für die Alkylierung zwei basische Stickstoffzentren zur Auswahl. Beide Reaktionen – mit HBF_4 und Triethyloxonium-tetrafluorborat – verlaufen glatt, die erhaltenen Produkte **4a** und **4b** sind stabile, aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ in dunkelroten Prismen kristallisierende Festkörper. Die im IR-Spektrum von **3** durch die Umsetzung mit den (Lewis)Säuren ausgelösten Bandenverschiebungen gleichen im Trend denen unter **1**, in den relativen Ausmaßen sind sie jedoch sehr verschieden (Exp. Teil). So erfährt die vermutlich der $\nu(\text{CN}_\text{B})$ -Schwingung zuzuordnende 1697-cm^{-1} -Bande eine sehr starke Frequenzerniedrigung um im Mittel 75 cm^{-1} , deren elektronische Ursachen vom ausgedehnten π -Elektronensystem des funktionellen Isocyanidliganden aber offenbar nur sehr abgeschwächt an den Restkomplex weitergereicht werden; jedenfalls bewegen sich die $\nu(\text{CO}_\text{A})$ - und $\nu(\text{CO}_\text{B})$ -Banden nur unwesentlich ($< 10\text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen. Mit allem Vorbehalt könnte man dies als Indiz dafür werten, daß Protonierung und Alkylierung am peripheren Stickstoffatom, d. h. an N-4 des *trans*-2,4-Diazabutadienyliden-Brückenliganden stattgefunden haben. Letztlich beweisbar ist dies jedoch nur über eine Röntgenstrukturanalyse.



3. Röntgenstrukturanalyse von **4a** und Diskussion

Wie Tricarbonylbis(cyclopentadienyl)(μ -pentafluorbenzoylisocyanid)dieisen (**5**)^[8] (und alle übrigen röntgenographisch vermessenen Monoisocyanid-Derivate von $[\text{FeCp}$ -

$(\text{CO})_2]_2$ ^[3,12]) ist auch **4a** *cis*-konfiguriert, d. h. die beiden Cyclopentadienylringe befinden sich auf derselben Seite einer durch die beiden Fe-Atome und ein Brücken-C-Atom gelegten Ebene (Abb. 1). Der zentrale Fe_2C_2 -Vierring ist mit einem $\text{Fe1Fe2C3}/\text{Fe1Fe2C4}$ -Ebenenwinkel von $161.7(3)^\circ$ vergleichsweise stark gefaltet, woran wie im Falle des μ -Pentafluorbenzoylisocyanid-Komplexes der eher noch höhere Raumbedarf des vielatomigen Brückenliganden seinen Anteil haben dürfte^[13]. Der (nichtbindende (vgl. Lit.^{[8]) Eisen-Eisen-Abstand [$2.516(2)\text{ \AA}$] ist signifikant kürzer als der etwa in *cis*- $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ [$2.531(2)\text{ \AA}$]^[14]. Dies ist klar eine Folge der massiven Verkürzung aller vier Metall- μ -C-Bindungsabstände, die zum verbrückenden $\text{C}_2\text{N}_2\text{Ph}_2\text{H}^+$ -Liganden hin am stärksten ausgeprägt ist und mit $1.871(6)$ und $1.877(6)\text{ \AA}$ die im μ -Acylisocyanid-Komplex **5** ($1.895, 1.906\text{ \AA}$) weit übertrifft. Ähnliche Werte finden sich im μ -Aminocarbinkomplex *cis*- $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CNH}_2)]\text{Cl}$ ^[15].}

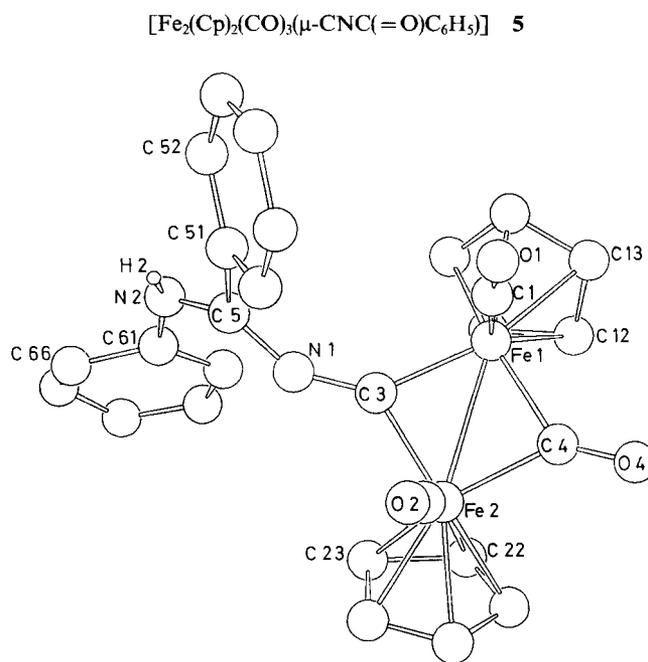


Abb. 1. Struktur des komplexen Kations von **4a**

Die Frage, an welchem Stickstoffatom das Proton sitzt, kann eindeutig beantwortet werden: Im Gegensatz zu den Komplexen $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CNCOR})]$, in denen der Isocyanidstickstoff protoniert wird, residiert das in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisierte H-Atom in **4a** am Imidoylstickstoff (N2, kristallographische Numerierung) und stellt von dort aus eine Wasserstoffbrücken-Beziehung zum BF_4^- -Anion her^[16]. Der Abstand $\text{H2}\cdots\text{F3}$ von $1.90(8)\text{ \AA}$ unterschreitet deutlich die Summe der van-der-Waals-Radien (2.55 \AA)^[17], so daß dieser intermolekularen Wechselwirkung für den Zusammenhalt im Kristallverband erhebliche Bedeutung zukommen dürfte.

Einen ersten Hinweis auf die Position des H2-Atoms gab bereits die mit $1.29(2)\text{ \AA}$ „lange“ C5-N2-Doppelbindung, eine typische Konsequenz der koordinativen Beanspru-

chung des N-Lone Pairs in Alkyliidenaminen. Der C3–N1-Abstand [1.249(8) Å] entspricht umgekehrt dem einer kurzen Doppelbindung, während die dazwischen liegende N1–C5-Bindung mit 1.32(2) Å wesentlich kürzer als eine Einfachbindung ist, d.h. beträchtliche Mehrfachbindungsanteile besitzt (Tab. 1).

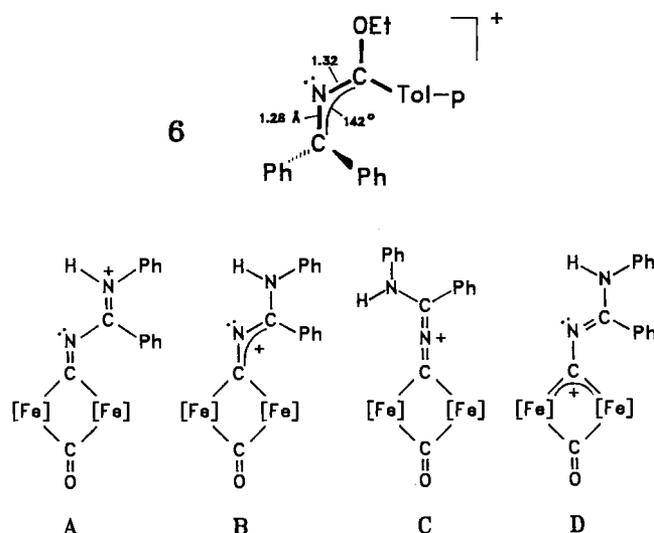
Tab. 1. Ausgewählte Kontaktabstände, Bindungslängen [Å], -winkel [°] und „beste“ Ebenen in **4a**^[a]

Kontaktabstände ^[b]			
H2...F3 ^I	1.90(8)	N2...F3 ^I	2.81(2)
H11...F2 ^I	2.58(9)	O4...H14 ^{III}	2.83(8)
H52...F1 ^{II}	2.61(7)	O4...H13 ^{III}	2.9(1)
H15...F1 ^{II}	2.63(8)	C14...H63 ^{III}	2.9(1)
Bindungslängen			
Fe1 - Fe2	2.516(2)		
Fe1 - C1	1.731(6)	Fe2 - C2	1.743(6)
Fe1 - C3	1.872(6)	Fe2 - C3	1.877(6)
Fe1 - C4	1.912(6)	Fe2 - C4	1.908(6)
Fe1 - C(Cp)		Fe2 - C(Cp)	
(Mittelwert)	2.09	(Mittelwert)	2.10
C1 - O1	1.161(8)	C2 - O2	1.157(8)
C4 - O4	1.183(8)		
C3 - N1	1.249(8)	N1 - C5	1.32(2)
C5 - N2	1.29(2)	N2 - C61	1.43(2)
C5 - C51	1.53(2)	N2 - H2	0.96(8)
Bindungswinkel			
Fe1 - C3 - Fe2	84.3(2)	Fe1 - C4 - Fe2	82.4(2)
Fe1 - C3 - N1	140.3(5)	Fe2 - C3 - N1	135.3(5)
Fe1 - C4 - O4	137.9(5)	Fe2 - C4 - O4	139.7(5)
Fe1 - C1 - O1	176.2(6)	Fe2 - C2 - O2	178.0(6)
N1 - C5 - N2	120(2)	C3 - N1 - C5	146.5(9)
N1 - C5 - C51	125(1)	C5 - N2 - C61	124(2)
"Beste" Ebenen			
I: Fe1, Fe2, C3; II: Fe1, Fe2, C4; III: C3, N1, C5; IV: N1, N2, C5;			
V: N1, N2, C5, C51; VI: C51-C56; VII: C5, N2, C61; VIII: C61-C66;			
IX: Fe1, Fe2, C3, N1; X: N1, C5, C51, N2.			
Interplanarwinkel			
I/II	161.7(3)	I/III	38.5(2)
III/IV		III/IV	36.5(3)
IV/VI	39.0(7)	VII/VII	37.2(2)
IX/X		IX/X	69.7(3)
Torsionswinkel			
Fe1-C3-N1-C5	-42(2)	C3-N1-C5-C51	-33(3)
N1-C5-C51-C56	-36(1)		

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

Zur Interpretation der Bindungsverhältnisse in der protonierten Imidoylisocyanid-Brücke von **4a** dient die Serie plausibler Grenzstrukturen A–D, deren „Gewicht“ anhand der tatsächlichen Stereochemie zu überprüfen ist. Danach hat die Basisformel A des N4- [bzw. N2- (kristallographische Numerierung)] protonierten μ -*trans*-2,4-Diazabutadienyliens mit den geringsten Realitätsbezug, sowohl was die falsch vorausgesagten CN-Bindungslängen um N1 und C5 als auch was den C3–N1–C5-Winkel angeht. Erstere wer-

den weitaus richtiger durch die (Diferrio)azaallyl-Formel **B** ausgedrückt, deren rein organische Varianten, z.B. **6**, erstaunlich ähnliche Bindungsparameter aufweisen^[18]. Azaallyl-Charakter wurde auch diversen einkernigen Metallorganika zuerkannt, so etwa dem Komplex $W(CO)_5\{C(SET)NCPH_2\}$, der einen Winkel am N-Atom von $149.4(20)^\circ$ aufweist, aber auch dem „kationischen Isocyanid“ in *trans*- $BrW(CO)_4(CNCPH_2)$, das zwar stärker gewinkelt ist, jedoch in seinen CN-Bindungslängen sehr gut mit **4a** korrespondiert^[19].



In diesen und weiteren Arbeiten stellen H. Fischer et al. diverse Übergänge zwischen Azaallyl- und Azaallenium-Strukturen vor, zwischen denen auch wir uns mit **5**^[8] und **4a** bewegen. Dabei ist Verbindung **4a** klar ein höheres Maß an Azaallenium-Charakter, d.h. ein erheblicher C-Anteil zuzuschreiben, der nicht nur den stark aufgeweiteten C3–N1–C5-Winkel zwanglos erklärt, sondern vor allem auch den einer Azaallyl-Beschreibung entgegenstehenden Fe1Fe2C3/N1N2C5C51-Torsionswinkel von rund 70° ^[20]. Mit zugemischter Iminocarbinform **D**, die für die Bindungsverkürzungen um die Fe-Zentren aufkommt, gelangen wir schließlich zu einer mit der vorgefundenen Geometrie konformen Bindungsbeschreibung.

Mit die interessanteste Feststellung dieser und anderer parallel durchgeführter Untersuchungen^[8,11] betrifft zweifellos die enorme Ähnlichkeit zwischen ein- und mehrfach metallierten und rein organischen Heterokumulenen und Heterodienen, die sich über strukturelle Entsprechungen hinaus auch auf elektronische Analogien und Reaktivitätsmuster erstreckt. Die fast deckungsgleichen Bindungsparameter in **6** und **4a** wurden bereits angesprochen; zu ihnen gesellen sich ähnliche Interplanar- und Torsionswinkel (der Winkel zwischen den Methylenebenen von **6** beträgt 83°), die in beiden Fällen ausgedehnte Schraubenbewegungen entlang der Hauptatomsequenzen beschreiben (Tab. 1)^[18].

Rechnungen an einfachen Modellsustanzen wie $CH_2=NCHO$ und $CH_2=NCH=NH$ sagen überdies exakt

die von uns an den metallorganischen Systemen gemachten Beobachtungen voraus, so die verdrillte *cisoid*e Geometrie der μ -Acylisocyanid-Brücke in **5**^[8] und deren Protonierung am Isocyanid-Stickstoff wie umgekehrt auch die (Imino-)*N*-Alkylierung und -Protonierung von **3** mitsamt der Allen-/Allyl-Kompromißstruktur der erhaltenen Produkte^[18,20,21].

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“* für die großzügige finanzielle Förderung unserer Arbeit. Herrn Prof. Dr. E.-U. Würthwein verdanken wir wertvolle Hinweise und Anregungen.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden routinemäßig unter Argon und in getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. HBF₄ (in Ether), HPF₆ (wäßrige Lösung) und [Et₃O][BF₄] wurden im Handel bezogen, die Ausgangskomplexe **1** und **3** wie in Lit.^[8] beschrieben synthetisiert. — IR: Beckman IR 4220, Perkin Elmer IR 983. — MS: Varian MAT CH 5 DF, pos-FAB-Ionisation mit Neutralteilchenquelle (Xe) der Fa. AMD-Intectra. — Elementaranalysen (C, H, N): Heraeus, CHN-Rapid. — Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Gallenkamp Melting Point Apparatus.

1. [μ -(Benzoylamino)carbin]- μ -carbonyl-bis[carbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen]-tetrafluoroborat (**2a**): Zu einer eisgekühlten Lösung von 0.20 g (0.44 mmol) **1a** in 40 ml Diethylether gibt man etwa 0.1 ml einer 54proz. Lösung von HBF₄ in Ether. Der sofort auftretende rote Niederschlag wird nach 2 h abfiltriert, mit wenig Ether gewaschen und zweimal aus Dichlormethan/Ether umgefällt. Es resultiert ein rotes Pulver (210 mg, 81%), das trotz mehrtägigem Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemp. 1 mol CH₂Cl₂ zurückbehält. **2a** schmilzt unter Zersetzung zwischen 140 und 143°C; es löst sich in CH₂Cl₂, Aceton, Tetrahydrofuran und Methanol, jedoch sind die Lösungen sehr instabil. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3210 cm⁻¹ vw, br. [ν (NH)]; 2029 vs, 1995 s [ν (CO_i)]; 1843 s [ν (CO_B)]; 1734 s [ν (C=O_{acyl})]; 1596 w [ν (CN)]; 1120–980 s-vs, strukt. [ν (BF₄)].

C₂₁H₁₆BF₄Fe₂N₂O₄ · CH₂Cl₂ (592.6) Ber. C 44.59 H 3.06 N 2.36
Gef. C 44.71 H 2.88 N 2.44

2. μ -Carbonyl-[μ -(4-nitrobenzoylamino)carbin]bis[carbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen]-hexafluorophosphat (**2b**): 0.20 g (0.40 mmol) **1b** werden in 40 ml Ether gelöst und bei 0°C mit ca. 0.1 ml einer 65proz. wäßrigen Lösung von HPF₆ zur Reaktion gebracht. Aufarbeitung wie unter 1., jedoch wird aus THF/*n*-Hexan umkristallisiert. Rotes Produkt (170 mg, 66%), Zers.-P. 152–154°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3200 cm⁻¹ m, vbr. [ν (NH)]; 2023 vs, 1998 s [ν (CO_i)]; 1836 vs, br. [ν (CO_B)]; 1733 s [ν (C=O_{acyl})]; 1602 w [ν (CN)]; 1525 s, 1346 s [ν (NO₂)]; 843 vs, 741 m [ν (PF₆)].

C₂₁H₁₅F₆Fe₂N₂O₆P (648.0) Ber. C 39.92 H 2.33 N 4.32
Gef. C 39.11 H 2.94 N 4.52

3. Darstellung von [Fe₂Cp₂(CO)₃{ μ -CNC(Ph)=N(H)Ph}]BF₄ (**4a**): Eine Lösung von 200 mg (0.38 mmol) **3** in 30 ml Ether wird mit 0.06 ml einer 54proz. HBF₄/Ether-Lösung versetzt. Nach 2 h filtriert man den dunkelroten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Ether und kristallisiert mehrmals aus CH₂Cl₂/Ether um. Schließlich verbleiben 170 mg (72%) **4a** in Form dunkelroter Prismen mit Schmp. 156°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3270 cm⁻¹ m [ν (NH)]; 1997 vs, 1949 s [ν (CO_i)]; 1799 s [ν (CO_B)]; 1649 m, br., 1608 w (?) [ν (CN)]; 1130–995 vs, strukt. [ν (BF₄)]; (MeCN): 2011 vs, 1942 s [ν (CO_i)]; 1808 s [ν (CO_B)]; 1626 m, 1598 w (?) [ν (CN)]. — pos-FAB-MS: *m/z* (%) = 533 (15) [M]⁺, 477 (8) [M – 2 CO]⁺, 449 (6) [M –

3 CO]⁺, 268 (49) [Fe₂Cp₂CN]⁺, 186 (85) [FeCp₂]⁺, 180 (100) [PhCNPh]⁺, 121 (24) [FeCp]⁺.

C₂₇H₂₁BF₄Fe₂N₂O₃ (612.9) Ber. C 52.31 H 3.41 N 4.54
Gef. C 52.56 H 4.01 N 4.32

4. Darstellung von [Fe₂Cp₂(CO)₃{ μ -CNC(Ph)=N(Et)Ph}]BF₄ (**4b**): Unter Rühren werden 108 mg (0.56 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in eine Lösung von 300 mg (0.56 mmol) **3** in 50 ml Ether eingetragen. Dann verfährt man weiter wie unter 3., kristallisiert jedoch aus THF/Ether um und erhält 230 mg (64%) rotviolett **4b** mit Schmp. 172°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2004 cm⁻¹ vs, 1962 s [ν (CO_i)]; 1805 vs [ν (CO_B)]; 1621 m, br., 1609 w (?) [ν (CN)]; 1087 vs, 1022 s [ν (BF₄)].

C₂₉H₂₅BF₄Fe₂N₂O₃ (648.1) Ber. C 53.75 H 3.88 N 4.32
Gef. C 53.40 H 4.25 N 4.50

5. Röntgenstrukturanalyse von **4a**^[22]: Einkristalle wurden aus einer Aceton/Ether-Lösung von **4a** bei –25°C erhalten. Wegen der

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren ($\times 10^2$) von **4a**^[a]

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Fe 1	.68681(7)	.23131(7)	.20905(4)	4.74
Fe 2	.69540(7)	.01206(7)	.18652(4)	4.86
C 1	.5741(6)	.2731(5)	.1545(3)	6.13
C 2	.5889(5)	-.0016(6)	.1229(3)	6.44
C 3	.7562(5)	.1436(5)	.1436(3)	4.76
C 4	.5945(5)	.1029(5)	.2380(3)	5.23
C 5 ^[b]	.843(1)	.224(1)	.045(1)	6.64
C 50 ^[c]	.900(7)	.208(6)	.062(3)	4.67
N 1	.8194(5)	.1580(5)	.0962(3)	6.86
N 2 ^[b]	.948(1)	.2398(9)	.0301(9)	7.2
N 20 ^[c]	.875(5)	.246(2)	-.003(2)	4.5
O 1	.4958(4)	.3040(4)	.1208(2)	9.37
O 2	.5207(4)	-.0105(5)	.0794(2)	8.76
O 4	.5152(4)	.0892(4)	.2714(2)	7.67
C 11	.8326(9)	.2663(9)	.2715(6)	8.76
C 12	.736(1)	.2690(9)	.3080(5)	9.8
C 13	.6634(8)	.3610(9)	.2812(5)	9.0
C 14	.7213(9)	.4092(7)	.2291(5)	8.93
C 15	.8236(8)	.3522(8)	.2245(5)	8.73
C 21	.714(1)	-.110(1)	.2666(6)	10.9
C 22	.808(2)	-.048(1)	.2665(8)	11.1
C 23	.858(1)	-.074(2)	.196(2)	19.9
C 24	.774(2)	-.147(1)	.1673(7)	15.0
C 25	.699(1)	-.1668(9)	.210(1)	13.1
C 51	.7530(6)	.2912(6)	.0011(3)	6.77
C 52	.7664(8)	.4062(7)	-.0198(4)	8.1
C 53	.672(1)	.4639(8)	-.0491(4)	9.1
C 54	.5691(9)	.4086(9)	-.0590(4)	8.5
C 55	.5566(7)	.2934(9)	-.0386(4)	8.11
C 56	.6492(8)	.2341(8)	-.0089(4)	7.70
C 61	1.0452(7)	.1876(7)	.0655(4)	8.69
C 62	1.0647(7)	.1734(7)	.1318(4)	8.43
C 63	1.1716(8)	.1315(8)	.1585(5)	9.70
C 64	1.2569(7)	.1007(9)	.1198(5)	12.7
C 65	1.247(1)	.129(2)	.0577(7)	17.4
C 66	1.123(2)	.147(2)	.0228(7)	19.1
B	.0717(8)	.0907(7)	.3805(4)	7.14
F 1	.0274(4)	-.0131(4)	.3955(3)	13.59
F 2	.0634(3)	.1052(4)	.3125(2)	9.52
F 3	.0111(4)	.1841(4)	.4052(2)	12.68
F 4	.1835(4)	.1001(4)	.3999(2)	12.67

[a] Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern. — [b] Populationsparameter 0.8. — [c] Populationsparameter 0.2.

Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz wurde der zu vermessende Kristall ($0.55 \times 0.35 \times 0.35 \text{ mm}^3$) in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen und zur Bestimmung der Gitterkonstanten [$P2_1/c$; $a = 11.608(4)$, $b = 11.272(5)$, $c = 20.258(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91.13^\circ$ mit $V = 2646.7 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.56 \text{ g/cm}^3$, $Z = 4$; $\mu = 11.93 \text{ cm}^{-1}$] und Messung der Reflexintensitäten [2770, davon 2356 mit $I \geq 2\sigma(I)$] auf ein Stoe-Vierkreisdiffraktometer montiert (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\Theta$ -Abtastung, $4^\circ \leq 2\Theta \leq 41.6^\circ$, 20°C). Die Lösung der Struktur erfolgte mittels direkter Methoden (Rechenprogramm MULTAN 77^[23a]) und sukzessiver Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Minimierung der Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit dem Wichtungsschema $w = 1/\sigma(I)$. Absorptionskorrektur ($0.863 \leq A \leq 1.119$, DIFABS^[23b]) und Mitverfeinerung der Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren (insgesamt 450 Parameter) senkten den R-Wert auf 0.045 ($R_w = 0.035$). Die maximale Parameterverschiebung im letzten Verfeinerungszyklus betrug 0.94 (Shift/Error der x-Koordinate von C24) bei einem Durchschnittswert von 0.15.

Die unverhältnismäßig hohen Standardabweichungen im Umfeld der Atome C5 und N2 sind die Konsequenz einer Fehlordnung in diesem Bereich. Erst die Annahme einer zu ca. 20% populierten alternativen Orientierung der Atome C5 (C50) und N2 (N20), die man als Resultat einer gegensinnigen Torsionsbewegung um die C3–N1-Bindung (s. oben) auffassen kann, führte zu akzeptablen Temperaturfaktoren und vernünftigen Bindungslängen. Eine Ausnahme bilden die Cp-Kohlenstoffatome C21–C25 infolge starker Librationsbewegungen in der Ringebene (Tab. 1, Tab. 2).

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

^[2] G. Christian, D. Lentz, H. Hartl, W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 1093–1100; voranstehend.

^[3] 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.

^[4] J. Bellerby, M. J. Boylan, M. Ennis, A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1185–1189.

^[5] ^[5a] S. Willis, A. R. Manning, F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 23–27. — ^[5b] S. Willis, A. R. Manning, F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 186–191. — ^[5c] S. Willis, A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 322–324. — ^[5d] A. R. Manning, P. Murray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2399.

^[6] J. A. S. Howell, A. J. Rowan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 503–510.

^[7] Vgl. jedoch: ^[7a] G. Höfle, B. Lange, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 272–273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 262. — ^[7b] G. Höfle, B. Lange, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 727.

^[8] W. P. Fehlhammer, A. Schröder, W. Sperber, J. Fuchs, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1087–1092.

^[9] K. Richter, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 187–196; W. Beck, K. Schloter, *Z. Naturforsch., Teil B.* **1978**, *33*, 1214–1222; K. Schloter, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3775–3782.

^[10] Dagegen gelingen N-Alkylierungen von [μ -(Alkylthio)carbonyl-isocyanid]diseisen-Komplexen offenbar problemlos: L. Busetto, L. Carlucci, V. Zanotti, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 243–250.

^[11] Vgl. hierzu: W. P. Fehlhammer, A. Schröder, J. Fuchs, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

^[12] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organoeisen Compounds C4*, 8. Aufl., Springer, Berlin, **1981**.

^[13] Vermutlich spielen hier jedoch auch elektronische Faktoren herein: E. D. Jemmis, A. R. Pinhas, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2576 und Lit.^[8].

^[14] R. F. Bryan, P. T. Greene, M. J. Newlands, D. S. Field, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3068–3074.

^[15] F. Schoder, G. Beck, W. P. Fehlhammer, unveröffentlicht.

^[16] Vermutlich deshalb ist BF_4^- in der vorliegenden Struktur nicht wie in den meisten Fällen fehlgeordnet; allerdings weisen die Fluoratome durchwegs hohe Temperaturfaktoren auf.

^[17] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.

^[18] R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel, R. Allemann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 643–652.

^[19] H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 201–212; H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 537–539.

^[20] Allerdings müssen gewinkelte 2-Azaallyl-Kationen nicht notwendig planar sein. Vielmehr sagen Rechnungen für Heteroatom-substituierte 2-Azaallyl- bzw. -allenium-Salze als energieärmste Formen verdrillte Strukturen voraus, wie überhaupt eine extreme Strukturflexibilität das Charakteristikum dieser Stoffklasse zu sein scheint: E.-U. Würthwein, R. Kupfer, C. Kaliba, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 247–248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 252, und nachfolgende Arbeiten.

^[21] P. Luthardt, Dissertation, Universität Münster, **1989**.

^[22] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55989, der Autorennamen und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

^[23] ^[23a] G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1971**, *27*, 368 [Update 1977]. — ^[23b] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158.

[480/91]

CAS-Registry-Nummern

1a: 139704-16-8 / 1b: 139704-18-0 / 2a: 139973-55-0 / 2b: 139973-56-1 / 3: 139704-23-7 / 4a: 139973-57-2 / 4b: 139871-78-6