

ISOCYANID- UND HETEROALLEN-VERBRÜCKTE METALLKOMPLEXE

IV*. DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON *trans-anti*-BIS[η -CYCLOPENTADIENYL(μ -PHENYLISOCYANID)- (PHENYLISOCYANID)EISEN] (*Fe-Fe*), $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-CNC}_6\text{H}_5)\text{CNC}_6\text{H}_5]_2$. DIREKTER STEREOCHEMISCHER VERGLEICH ZWISCHEN BRÜCKEN- UND TERMINALEN ISOCYANIDLIGANDEN

WOLF PETER FEHLHAMMER *, ANDREAS MAYR und WOLFGANG KEHR

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1,
D-8520 Erlangen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 21. März 1980)

Summary

trans-anti- $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-CNC}_6\text{H}_5)\text{CNC}_6\text{H}_5]_2$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ (a 8.095(2), b 17.39(2), c 11.064(2) Å, β 100.00(2)°) with 1/2 molecule in the asymmetric unit ($Z = 2$). The two halves are linked together through a strictly planar Fe_2C_2 rhombus with the four edges having an average distance of 1.920(6) Å. Major structural differences are established between terminal and bridging isocyanide ligands, the most significant occurring in the CNC angles of 171.1(6)° vs. 126.4(5)°, and in the CN multiple bond lengths of 1.161(8) vs. 1.242(8) Å.

Zusammenfassung

Die Titelverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a 8.095(2), b 17.39(2), c 11.064(2) Å, β 100.00(2)° und $Z = 2$. Die beiden Molekülhälften spannen zwischen sich einen exakt planaren Fe_2C_2 -Rhombus auf, der eine mittlere Kantenlänge von 1.920(6) Å besitzt. Zwischen terminalen und Brücken-Isocyanidliganden bestehen signifikante Strukturunterschiede, die sich vor allem in den CNC-Bindungswinkeln (171.1(6) bzw. 126.4(5)°) und CN-Mehrfachbindungsabständen (1.161(8) bzw. 1.242(8) Å) dokumentieren.

* III. Mitteilung: siehe Ref. 8.

Einleitung

Die vielzitierte Ähnlichkeit zwischen Isocyaniden und Kohlenmonoxid findet ihren Niederschlag in einer ständig wachsenden Zahl von Isocyanidderivaten der Metallcarbonyle. Entsprechende Syntheseanstrengungen werden mit dem Ziel unternommen, über die variable Isocyanid-Seitenkette die elektronischen und sterischen Verhältnisse am Metall zu steuern bzw. die Komplexe durch den Einbau reaktiver Gruppen zu funktionalisieren.

Hinzukommt ein lebhaftes Interesse am dynamischen Verhalten Isocyanid-substituierter mehrkerniger Metallcarbonyle, in denen der Isocyanidligand eine dem CO-Liganden vergleichbare Mobilität zeigt. Als "interne NMR-Sonde" kann die Isocyanid-Seitenkette wesentlich zur Aufklärung solcher Prozesse beitragen [1]. Ein Mehr an Information ist schliesslich von Strukturuntersuchungen an solchen Isocyanid/Carbonyl-Clustern zu erwarten. Nur sie können letztlich Aufschluss über: (i) die Auswirkungen der Substitution durch Isocyanid auf die Gesamtmolekülgeometrie, (ii) die Art der Verbrückung von Metallatomen durch Isocyanid bzw. CO, oder (iii) die relative Orientierung der Substituenten am nichtlinearen Brückenisocyanid geben.

In den bisher röntgenographisch untersuchten mono- und disubstituierten Isocyanidderivaten des "klassischen" Halbsandwich-Zweikernkomplexes $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ sind die CNR-Liganden entweder nur in der Brücke oder nur terminal gebunden [2–4].

Wir berichten im folgenden über die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse der tetra-Isocyanid-substituierten Verbindung $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CNC}_6\text{H}_5)_2]_2$ [5], in der beide Positionen von Isocyanidliganden eingenommen werden.

Experimentelles

Schwarzviolette Einkristalle von $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CNC}_6\text{H}_5)_2]_2$ wurden durch vorsichtiges Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit Pentan gezüchtet [5]. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben monokline Symmetrie und die Auslöschungsbedingungen $h0l: l = 2n + 1$ und $0k0: k = 2n + 1$, d.h. Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Gitterkonstanten wurden diffraktometrisch erhalten (Tabelle 1).

Ein Kristall der ungefähren Grösse $0.1 \times 0.2 \times 0.4$ mm wurde am Einkristalldiffraktometer Philips PW 1100 vermessen. Im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 16^\circ$ wurde die Intensität von insgesamt 4044 Reflexen bestimmt. Die Messung erfolgte im

TABELLE 1
KRISTALLDATEN

Summenformel (Molekülmasse)	$\text{Fe}_2\text{N}_4\text{C}_{38}\text{H}_{30}$ (654.37)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Gitterkonstanten	a 8.095(2), b 17.39(2), c 11.064(2) Å, β 100.00(2)°
Zellvolumen	V 1534 Å ³
Dichte	$d_{\text{gem.}}$ 1.41, $d_{\text{ber.}}$ 1.417 g cm ⁻³
Moleküle/Zelle	$Z = 2$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Ag-K}\alpha)$ 5.04 cm ⁻¹

ω -scan-Verfahren (Registriereschwindigkeit $0.1^\circ/\text{sec}$) mit monochromatisierter Ag- K_α -Strahlung (λ 0.5614 Å). Nach jeweils 60 Minuten Messzeit wurden 3 Standardreflexe gemessen. Dabei traten keine signifikanten Intensitätsänderungen zutage.

Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Mittelung verblieben 1545 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und nach dem Block-Diagonal-Matrix-Verfahren verfeinert (3 Blöcke, 246 Parameter). Alle Rechnungen wurden mit dem SHELX-76-Programm [6] an einem TR 440-Rechner durchgeführt. Es wurden Atomformfaktoren für ungeladene Atome verwendet [7]. Die Lage des Fe-Atoms wurde einer Patterson-Synthese entnommen. Bereits die erste Fourier-Synthese ergab die Positionen sämtlicher C- und N-Atome. Nach mehreren Zyklen anisotroper Verfeinerung konnten in einer Differenzen-Fourier-Synthese auch alle Wasserstoffatome lokalisiert werden.

Eine abschliessende gewichtete Verfeinerung (Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop) unter Verwendung aller Daten führte zu einem R_w von 0.0559 (R 0.0735) mit $w = 0.393/(\sigma^2(F_o) + 0.00001 F_o^2)$. Dabei ist $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = \Sigma\Delta/\Sigma|F_o|$ und $R_w = \Sigma w^{1/2}\Delta/\Sigma w^{1/2}|F_o|$.

Die maximale Standardabweichung der Ortsparameter für Nichtwasserstoffatome betrug nach dem letzten Zyklus 0.00067, die maximale Koordinatenverschiebung lag bei 29% der Standardabweichung.

Die Koordinaten sämtlicher Atome sind in Tabelle 2 aufgelistet *. Tabelle 3 enthält eine Auswahl kürzester nichtbindender Kontakte, Tabelle 4 die intramolekularen Bindungsabstände und -winkel.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Das Kristallgitter von $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CNC}_6\text{H}_5)_2]_2$ (I) baut sich aus diskreten Molekülen auf, zwischen denen lediglich Van der Waals-Kontakte bestehen (Tab. 3). Fig. 1 gibt eine Ansicht des Moleküls wieder und legt zugleich die Atombezeichnung fest, wie sie in den Tabellen 2–4 verwandt wird.

Die beiden Hälften der zweikernigen Molekel sind über ein kristallographisches Inversionszentrum miteinander verknüpft. Daraus folgen automatisch (1) "trans-Stellung" sowohl des Cyclopentadienylringe als auch der terminalen Isocyanidliganden bezüglich der ligandüberbrückten Fe–Fe-Bindung, (2) anti-Konformation der beiden Phenylsubstituenten an den Brückenisocyanidliganden und (3) exakt planarer Bau des zentralen Fe_2C_2 -Vierrings, wie er ebenso in der trans-konfigurierten Carbonyl-Stammverbindung $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ [2,3] und in dessen Diphenylisocyanidderivat *trans-anti*- $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-CNC}_6\text{H}_5)\text{CO}]_2$ [10] angetroffen wird.

Überhaupt erstaunt, wie wenig die Stereochemie des $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)"\text{C}_2"]_2$ -Grundgerüsts vom Substitutionsgrad durch Isocyanid abhängt, ein Befund, auf den bereits im Zusammenhang mit Strukturuntersuchungen an den Komplexverbindungen der "cis-Reihe" *cis*- $[\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-CNC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ [11] und *cis-anti*- $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-CNCH}_3)\text{CO}]_2$ aufmerksam gemacht worden ist [12].

Bis auf die bei *cis*-Anordnung der Cyclopentadienylliganden durchwegs

* Thermische Parameter, beobachtete und berechnete Strukturparameter sowie Bindungslängen und -winkel mit Wasserstoffatomen können direkt von den Autoren angefordert werden.

TABELLE 2
ATOMKOORDINATEN^a

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Fe	0,0928(1)	0,5111(1)	0,6025(1)	H(14)	0,1573(13)	0,6801(13)	-0,0511(13)
C(01)	0,3524(6)	0,5346(6)	0,6418(6)	C(15)	0,0860(6)	0,7170(4)	0,1097(5)
H(01)	0,4935(13)	0,5755(13)	0,6009(13)	H(15)	0,0287(13)	0,7672(13)	0,0782(13)
C(02)	0,3314(6)	0,4606(5)	0,5929(6)	C(16)	0,0839(6)	0,7007(4)	0,2308(5)
H(02)	0,3660(13)	0,4435(13)	0,5148(13)	H(16)	0,0275(13)	0,7372(13)	0,2893(13)
C(03)	0,2517(7)	0,4177(5)	0,6725(7)	C(2)	-0,0498(6)	0,5717(4)	0,6627(4)
H(03)	0,2133(13)	0,3604(13)	0,6602(13)	N(2)	-0,1404(5)	0,6114(3)	0,7047(4)
C(04)	0,2237(7)	0,4643(5)	0,7657(6)	C(21)	-0,2558(6)	0,6489(4)	0,7642(5)
H(04)	0,1629(13)	0,4458(13)	0,8383(13)	C(22)	-0,2708(6)	0,6265(4)	0,8832(5)
C(05)	0,2868(7)	0,5373(5)	0,7486(6)	H(22)	-0,1947(13)	0,5872(13)	0,9259(13)
H(05)	0,2797(13)	0,5829(13)	0,8011(13)	C(23)	-0,3878(7)	0,6644(4)	0,9395(5)
C(1)	0,0816(6)	0,5637(4)	0,4503(5)	H(23)	-0,3965(13)	0,6428(13)	1,0264(13)
N(1)	0,1551(5)	0,6177(3)	0,4086(4)	C(24)	-0,4859(6)	0,7197(4)	0,8801(6)
C(11)	0,1542(6)	0,6338(4)	0,2832(5)	H(24)	-0,5668(13)	0,7479(13)	0,9207(13)
C(12)	0,2332(6)	0,5830(4)	0,2127(5)	C(25)	-0,4722(6)	0,7415(4)	0,7656(6)
H(12)	0,2959(13)	0,5332(13)	0,2525(13)	H(25)	-0,5467(13)	0,7810(13)	0,7117(13)
C(13)	0,2323(6)	0,6011(4)	0,0906(5)	C(26)	-0,3563(6)	0,7055(4)	0,7049(5)
H(13)	0,2928(13)	0,5639(13)	0,0357(13)	H(26)	-0,3476(13)	0,7198(13)	0,6218(13)
C(14)	0,1602(7)	0,6667(5)	0,0380(5)				

^a Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an.

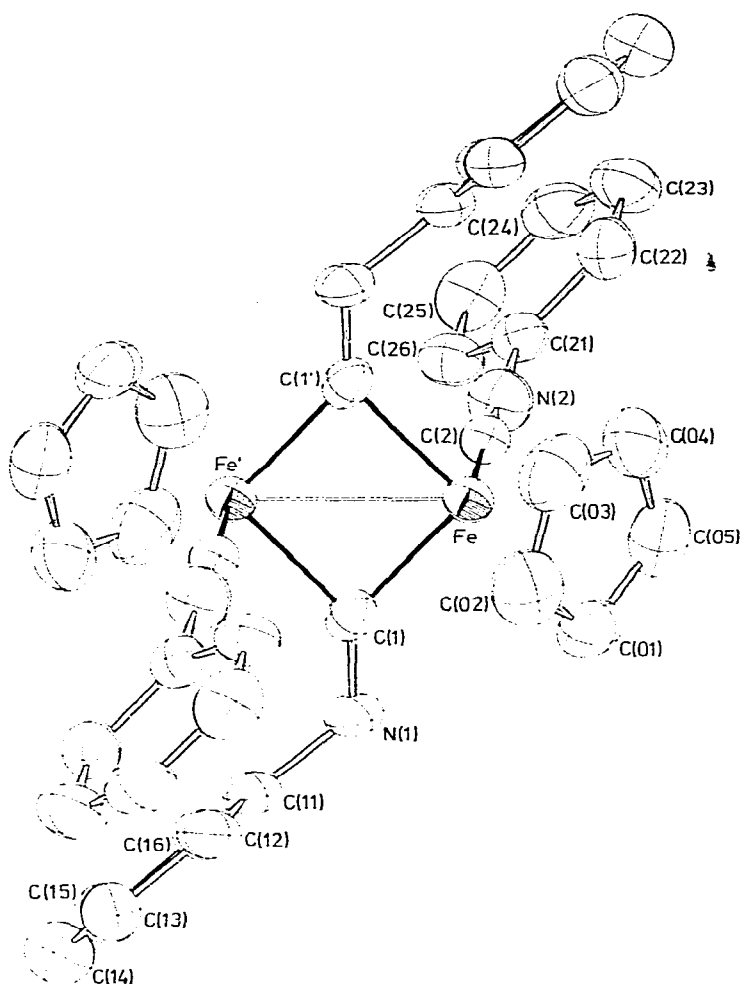


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung [9] des Moleküls. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

beobachtete Faltung des Fe_2C_2 -Zyklus sind sämtliche Abmessungen dieser zentralen Baueinheit in beiden Komplexreihen praktisch identisch. Dies gilt ebenso für die $\text{Fe}-\text{Fe}$ -Bindungslängen, die konstant in einem Bereich von $2.53 \pm 0.01 \text{ \AA}$ liegen, wie für die wenigen mitgeteilten nichtbindenden Abstände zwischen den Brücken-C-Atomen mit Werten von 2.85 \AA (*cis*- $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ [4]) bis $2.893(7) \text{ \AA}$ (I). Allerdings weicht selbst in den symmetrisch Isocyanid-substituierten Komplexen die Geometrie der Fe_2C_2 -Gruppierung von der eines exakten Rhombus ab. Mit ihren $1.905(6)$ und $1.934(6) \text{ \AA}$ unterscheiden sich die beiden nichtäquivalenten $\text{Fe}-\text{C}$ (Brücke)-Abstände zwar nicht signifikant, deuten jedoch eine Verzerrung des Fe_2C_2 -Vierrings von I an, wie sie in gleichem Masse auch am Bis-(methylisocyanid)-verbrückten *cis*- $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-CNCH}_3)\text{CO}]_2$ festgestellt wurde [12], bei dem ebenfalls die $\text{Fe}-\text{C}$ (Brücke)-Bindungen in *cis*-Position zum Substituenten am Brückenisocyanid-N-Atom um rund 0.03 \AA aufgeweitet sind. Möglicherweise bezweckt dieser

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE INTRA- UND INTERMOLEKULARE NICHTBINDENDE KONTAKTE

Intramolekulare Kontakte (Å) ^a			
C(1)—C(11)	2.372	Fe—N(2)	2.937
C(2)—C(1')	2.657	Fe—N(1)	2.944
H(03)—H(16')	2.716	C(1)—C(02)	2.947
C(1)—C(2)	2.746	C(2)—C(04)	2.968
N(1)—H(01)	2.761	C(2)—H(12')	2.970
C(2)—C(05)	2.791	N(1)—H(03')	2.971
H(22)—H(13')	2.799	Fe—N(1')	2.995
C(1)—C(01)	2.818	N(1)—C(01)	3.141
C(1)—C(03')	2.820	Fe—C(2')	3.233
N(2)—H(12')	2.887	N(1)—C(03')	3.317
C(1)—C(1')	2.893	C(04)—C(11')	3.462
H(22)—H(12')	2.896	C(2)—C(12')	3.470
N(2)—H(02')	2.933	Fe—C(11')	3.581
Intermolekulare Kontakte (Å) ^b			
H(14)—H(16) ^I	2.377	C(23)—H(26) ^V	2.828
H(01)—H(02) ^{II}	2.462	H(25)—C(13) ^{VII}	2.893
H(24)—H(14) ^{III}	2.593	C(24)—H(26) ^V	2.910
H(05)—H(13) ^{IV}	2.600	H(25)—C(14) ^{VII}	2.928
H(23)—H(26) ^V	2.614	H(03)—C(25) ^{VIII}	2.958
H(04)—H(22) ^{VI}	2.639	H(25)—C(12) ^{VII}	2.963
H(24)—H(26) ^V	2.654	N(2)—H(15) ^V	2.992
H(05)—H(14) ^{IV}	2.659	H(25)—C(15) ^{VII}	2.992
H(04)—H(23) ^{VI}	2.685	C(03)—C(25) ^{VIII}	3.552

^a Zur Atombezeichnung vgl. Fig. 1. ^b Die römischen Ziffern bezeichnen folgende symmetrieäquivalente Positionen: I: $x, 1.5 - y, z - 0.5$, II: $1 - x, 1 - y, 1 - z$, III: $x - 1, y, z + 1$, IV: $x, y, z + 1$, V: $x, 1.5 - y, z + 0.5$, VI: $x, 1 - y, 2 - z$, VII: $\bar{x} - 1, 1.5 - y, z + 0.5$, VIII: $\bar{x}, y - 0.5, 1.5 - z$.

geringfügig vergrößerte Abstand im Verein mit dem ebenfalls größeren "cis"-Fe—C—N-Bindungswinkel von 140.1° (gegenüber einem "trans"-Fe—C—N-Winkel von 137.6°) (Tab. 4) ein Abrücken des N-Substituenten vom cis-ständigen Eisen bzw. von dessen Ligandensphäre und somit eine Verminderung der sterischen Gruppensphäre in diesem Teil des Moleküls. Dementsprechend finden sich auch mit die kürzesten intramolekularen nicht-bindenden Kontakte zwischen den H-Atomen des Cyclopentadienyl- bzw. terminalen Phenylisocyanidliganden und denen des Phenylsubstituenten an der Brücke (Tab. 3).

Dass es im Gegensatz zu CO-verbrückten Systemen in Isocyanid-verbrückten Strukturen offenbar generell zu mehr oder weniger starken Verzerrungen im M—C—M-Bereich kommt, selbst im wenig raumerfüllten $[\text{Ni}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CNCH}_3]_2$ [13], hat also seine Ursachen in der Asymmetrie des Isocyanid-Brückenliganden selbst. So sind z.B. auch für die stark differierenden Co—C—N(Brücke)- und Co—C—N(Brücke)-Winkel ($150, 132^\circ$) in $\text{Co}_2(\text{CN-t-Bu})_8$ [14] eindeutig sterische Wechselwirkungen zwischen Brücke und terminalen Liganden verantwortlich.

Dieses Hinkippen der CN-Gruppierung zu einem Metall erinnert an die allerdings noch wesentlich unsymmetrischeren, zweifach $\text{RC}\equiv\text{C}$ -überbrückten Be_2 - und Al_2 -Strukturen, bei denen das π -Elektronensystem des Ethynylbrückenliganden dem einen Metallatom nahekommt [15]. Der Extremfall einer voll

TABELLE 4

INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (in Å) UND WINKEL (in Grad)^a

Fe—Fe'	2.523(1)	Fe—C(04)	2.093(6)
Fe—C(1)	1.905(6)	Fe—C(05)	2.099(6)
Fe—C(1')	1.934(6)	C(1)—N(1)	1.242(8)
Fe—C(2)	1.775(6)	C(2)—N(2)	1.161(8)
Fe—C(01)	2.111(5)	N(1)—C(11)	1.414(7)
Fe—C(02)	2.141(6)	N(2)—C(21)	1.395(8)
Fe—C(03)	2.133(7)		
Fe—C(1)—Fe'	82.2(3)	Fe—C(2)—N(2)	178.4(4)
C(1)—Fe—C(1')	97.8(4)	C(1)—N(1)—C(11)	126.4(5)
Fe—C(1)—N(1)	137.6(4)	C(2)—N(2)—C(21)	171.1(6)
Fe'—C(1)—N(1)	140.1(4)		

^a Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an.

ausgebildeten σ, π -Acetylid-Struktur ist in Übergangsmetallkomplexen wie $[\text{Fe}_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CO}$ [16], PPh_3 [17]) realisiert. Vergleichbare Metall- π -CN- bzw. Metall-N-Wechselwirkungen, wie sie in den Isocyanidkomplexen $[\text{Ni}_4(\text{CN-t-Bu})_7]$ [18], $[\text{Pt}_7(\text{CN-Xylyl})_{12}]$ [19] und $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2]$ [20] eine Rolle spielen, sind im vorliegenden Fall jedoch auszuschliessen.

Die in I an das gleiche Metallzentrum koordinierenden terminalen und Brücken-Phenylisocyanidliganden unterscheiden sich in wesentlichen Bindungsparametern, allen voran den C—N—C(Phenyl)- und Fe—C—N-Bindungswinkeln, signifikant. Während der spitze Winkel am Brückenkopf-C-Atom von $82.2(3)^\circ$ die typische Dreizentrenbindungssituation C-Ligand-überbrückter Metall—Metallbindungen widerspiegelt [21,22], nähert sich der Winkel am Brückenisocyanid-N-Atom mit $126.4(5)^\circ$ dem idealen Wert für sp^2 -Hybridisierung. Die Tendenz zu grösseren Winkeln, die auch an anderen Isocyanid-verbrückten Komplexen der *cis*- und *trans*-Reihe festzustellen ist, wirkt hier vermutlich im gleichen Sinne wie die Aufweitung der "*cis*"-Fe—C—N(Brücke)-Winkel und die längeren "*cis*"-Fe—C(Brücke)-Bindungen (vgl. oben) der Gruppenhäufung im Bereich der Isocyanidbrücken entgegen. Mit $178.4(4)$ bzw. $171.1(6)^\circ$ weichen auf der anderen Seite die Fe—C—N- und C—N—C(Phenyl)-Winkel der endständigen Isocyanidliganden nur unwesentlich von der für sp -hybridisierte C- und N-Atome zu fordernden Linearität ab.

Eine Zunahme des p -Anteils an der CN-Bindung beim Übergang: terminal \rightarrow Brücke macht auch das Anwachsen der CN-Bindungslänge um 0.08 \AA deutlich. Schliesslich lässt sich der Gang der Fe—C($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)-Abstände (Tab. 4) mit einem stärkeren *trans*-Einfluss des terminalen Isocyanids (*trans* zu C(02)) erklären.

In der Literatur findet sich hierfür kaum geeignetes Vergleichsmaterial. In den wenigen Komplexen, in denen Isocyanidliganden sowohl terminale als auch Brückenpositionen besetzen, fungiert der Brückenisocyanidligand zumeist als Vierelektronendonator, der auch drei Metalle überbrücken kann [18–20]. Lediglich der dreikernige Isocyanidplatincluster $[\text{Pt}(\text{CN-t-Bu})_2]_3$ [23] enthält drei endständige neben drei "normalen" μ_2 -C-Isocyanidbrücken, bei denen sich jedoch die Unterschiede in den C \equiv N-Bindungsabständen infolge der hohen Standardabweichung an der Grenze der Signifikanz bewegen.

"Beste Ebenen"-Rechnungen zeigen, dass die N-Atome der Brückeniso-

cyanidliganden mit den Eisenatomen und den beiden Brückenkopf-C-Atomen recht genau eine Ebene bilden, aus der die Phenyl-C(1)-Atome nach entgegengesetzten Seiten um fast 0.4 Å heraustreten. Die Phenylringebenen der Isocyanidbrücken stellen sich praktisch senkrecht (86.6°) zur zentralen Vierringebene ein und schliessen damit jede π -Wechselwirkung mit den orthogonalen p_z -Orbitalen an C(1) und N(1) bzw. C(1') und N(1') aus. Umgekehrt sind die Ringebenen der terminalen Phenylisocyanidliganden gerade so orientiert (Flächennormale parallel zu Fe-C(1') bzw. zu Fe'-C(1)), dass es zur optimalen Wechselwirkung mit vollen Eisen- d -orbitalen über das lineare C \equiv N- π -System hinweg kommen kann.

Die maximalen Abweichungen von C-Atomlagen aus den "besten Ebenen" der η -C₅H₅-Liganden und der C₆H₅-Substituenten betragen nur 1.1 pm, die C-C-Bindungslängen bewegen sich mit 1.385 ± 0.02 Å (C₅H₅-Ring) und 1.37 ± 0.03 Å (C₆H₅-Ringe) im erwarteten Rahmen.

Auch die isotrop verfeinerten H-Atomlagen (Tab. 2) fügen sich gut in das Gesamtbild sehr weitgehend planarer und unverzerrter Cyclopentadienyl- und Phenylringe. Sämtliche C-H-Bindungslängen sind innerhalb der zweifachen Standardabweichung gleich.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Professor Dr. G. Thiele für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 Vgl.z.B.: R.D. Adams, F.A. Cotton und J.M. Troup, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 257.
- 2 O.S. Mills, *Acta Cryst.*, **11** (1958) 620.
- 3 R.F. Bryan und P.T. Greene, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3064.
- 4 R.F. Bryan, P.T. Greene, M.J. Newlands und D.S. Field, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3068.
- 5 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 866.
- 6 G. Sheldrick, SHELX-76-Programm, Universität Cambridge 1976.
- 7 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham 1974, Vol. IV, S. 71-98.
- 8 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta*, **44** (1980) L151.
- 9 C.K. Johnson, ORTEP, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA 1976.
- 10 J.A.S. Howell, M.J. Mays, I.D. Hunt und O.S. Mills, *J. Organometal. Chem.*, **128** (1977) C29.
- 11 K.K. Joshi, O.S. Mills, P.L. Pauson, B.W. Shaw und W.H. Stubbs, *Chem. Commun.*, (1965) 181.
- 12 F.A. Cotton und B.A. Frenz, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 253.
- 13 R.D. Adams, F.A. Cotton und G.A. Rusholme, *J. Coord. Chem.*, **1** (1971) 275.
- 14 G.K. Barker, A.M.R. Galas, M. Green, J.A. Howard, F.G.A. Stone, T.W. Turney, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 256.
- 15 J.P. Oliver, *Advan. Organometal. Chem.*, **15** (1977) 235.
- 16 H.A. Patel, R.G. Fischer, A.J. Carty, D.V. Naik und G.J. Palenik, *J. Organometal. Chem.*, **60** (1973) C49.
- 17 W.F. Smith, J. Yule, N.J. Taylor, H.N. Paik und A.J. Carty, *Inorg. Chem.*, **16** (1977) 1593.
- 18 V.W. Day, R.O. Day, J.S. Kristoff, F.J. Hirsekorn und E.L. Muettterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 2571.
- 19 Y. Yamamoto, K. Aoki und H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, (Japan), (1979) 391.
- 20 C.R. Eady, P.D. Gavens, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.C. Malatesta, M.J. Mays, A.G. Orpen, A.V. Rivera, G.M. Sheldrick und M.B. Hursthouse, *J. Organometal. Chem.*, **149** (1978) C43; *Acta Cryst.*, **B**, **34** (1978) 1985.
- 21 P.S. Braterman, *Struct. Bonding*, **10** (1972) 57; F.A. Cotton und D.L. Hunter, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 2044.
- 22 Vgl. jedoch: M. Benard, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 2782.
- 23 M. Green, J.A.K. Howard, M. Murray, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 1509.