

Koordinationsambivalenz und Elektronenstruktur ein- und zweikerniger Methylcyclopentadienyldicarbonylmangan-Komplexe der Cyanpyridine und Terephthalsäuredinitrile

Renate Gross und Wolfgang Kaim*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50 (B.R.D.)

(Eingegangen den 31. März 1987)

Abstract

The ambident cyanopyridine ligands form N(pyridine) and N'(nitrile) coordinated mono- and binuclear complexes with the $(C_5H_4CH_3)(CO)_2Mn$ fragment. All three possible forms for 4-cyanopyridine could be isolated, whereas mononuclear compounds were obtained as most stable species in N^1 -coordinated form with 3-cyanopyridine and in CN^2 -coordinated form with the 2-isomer. IR, NMR, and UV/VIS spectroscopy as well as electrochemistry and ESR spectroscopy of the anion radicals demonstrate superior π back-bonding via the pyridine nitrogen centers, the isolation of nitrile coordinated complexes is attributed to the kinetic stability of the CN–Mn bond. While terephthalonitrile was found to form exclusively mononuclear neutral complexes, its anion radical prefers to coordinate to a second metal fragment, illustrating the excellent coordination properties of reduced nitriles. A neutral binuclear complex could be isolated with the stronger π -acceptor, tetrafluoroterephthalonitrile.

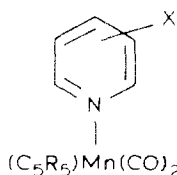
Zusammenfassung

Die ambidenten Cyanpyridin-Liganden können N(Pyridin)- und N'(Nitril)-koordinierte ein- und zweikernige Komplexe mit dem $(C_5H_4CH_3)(CO)_2Mn$ -Fragment bilden. Im Falle des 4-Cyanpyridins wurden alle drei möglichen Komplexe isoliert, einkernige Verbindungen konnten als beständigste Spezies in N^1 -koordinierter Form mit 3-Cyanpyridin und in CN^2 -koordinierter Form mit dem 2-Isomer erhalten werden. IR-, NMR- und UV/VIS-Spektroskopie wie auch elektrochemische Messungen und ESR-Untersuchungen von Radikalanion-Komplexen belegen eine weitaus bessere π -Rückbindung über die Pyridinstickstoff-Zentren, die Isolierung von Nitril-koordinierten Komplexen beruht offenbar auf einer hohen kinetischen Stabilität der CN–Mn-Bindung. Während Terephthalsäuredinitril lediglich einkernige Neutralkomplexe bildet, beobachtet man für das Radikalanion eine weitere Koordination, was die guten Komplexbildungsei-

genschaften reduzierter Nitril-Liganden veranschaulicht. Mit dem stärkeren π -Akzeptor Tetrafluorterephthalsäuredinitril wird ein neutraler zweikerniger Komplex isoliert.

Einführung

Unter den bisher beschriebenen Koordinationsverbindungen der $(C_5R_5)(CO)_2$ -Mn-Fragmente ($R = H, CH_3$) mit *N*-heterocyclischen Liganden [1–7] befinden sich Komplexe mit alkyl-, aryl-, pyridyl-, alkoxy-, nitro-, acyl-, amino- und halogensubstituierten Pyridinen.



($R = H, CH_3$)

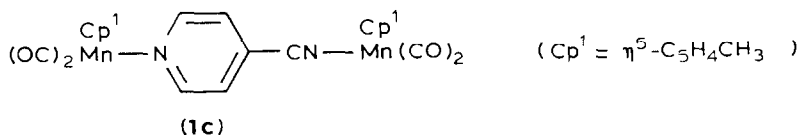
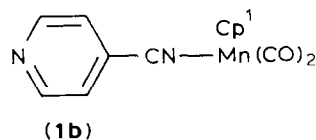
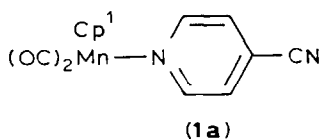
$X = H$ [1,4], CH_3 [3,5], C_6H_5 [3],
 C_5H_4N [6], OR [5], NO_2 [5],
 COR [3,5], NR_2 [7], F [5],
 Cl [3,5], Br [3]

Komplexe mit $X = CN$ waren bisher nicht berichtet worden, obwohl beständige Komplexverbindungen dieser Metallfragmente mit ungesättigten Nitrilen existieren [8], und obwohl die cyansubstituierten Pyridine langbekannte und vielverwendete Komplexliganden sind [9–11]. So wurde etwa über Cyanpyridinkomplexe mit den verwandten low-spin d^6 -Metallfragmenten $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$ [11,12], $M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$) [13–16] und $V(C_5H_5)(NO)_2$ [17] berichtet, wobei Pentaamminruthenium(II) nitrilkoordinierte einkernige [11] sowie N^1 -CN-koordinierte zweikernige Komplexe liefert [12], während die Pentacarbonylmetall- und VCp(NO)₂-Fragmente ausschliesslich am Pyridin-Stickstoffatom koordinieren [13–17]. Aufgrund dieser Situation war keine sichere Voraussage bezüglich der Koordination von $MnC_p(CO)_2$ -Fragmenten an Cyanpyridine möglich; die für metallorganische Systeme relativ geringe Ligandenfeldaufspaltung [2] verleiht diesen Mangan-Fragmenten eine Zwischenstellung zwischen typisch metallorganischen (sehr grosse Ligandenfeldaufspaltung) und den klassischen "anorganischen" Zentren mit kleinem Ligandenfeld. Ausser der ungeklärten synthetischen und strukturellen Problematik stellte die potentiell Metall/Metall-verbrückende Funktion von Cyanpyridinen [12] den Ausgangspunkt für die vorgestellten Untersuchungen dar.

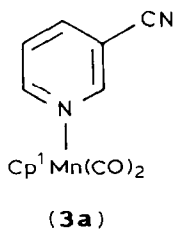
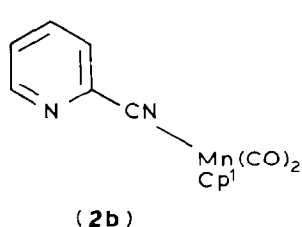
Bildung und Stabilität

Mit der relativ schwachen Base 4-Cyanpyridin (4-cp, $pK_{BH} = 1.90$ [11]) reagiert das photochemisch erzeugte [18–20] Solvat $Cp^1(CO)_2(THF)Mn$ ($Cp^1 = C_5H_4CH_3$) bei Raumtemperatur und unter weitgehendem Lichtausschluss zu allen drei möglichen σ -gebundenen Komplexen [21], d.h. zu den beiden einkernigen Isomeren sowie zum zweikernigen Komplex.

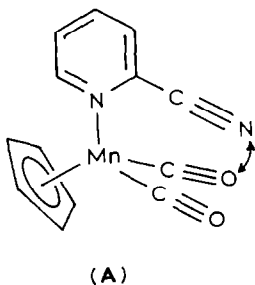
Obwohl durch verschiedene molare Verhältnisse von Ligand und Metallfragment sowie durch Variation der generell langen Reaktionsdauer [2] eine gewisse Reaktionssteuerung möglich ist, wird doch stets ein Produktgemisch (**1a–1c**) erhalten; daher war eine tieftemperaturechromatographische Trennung zur Reindarstellung der



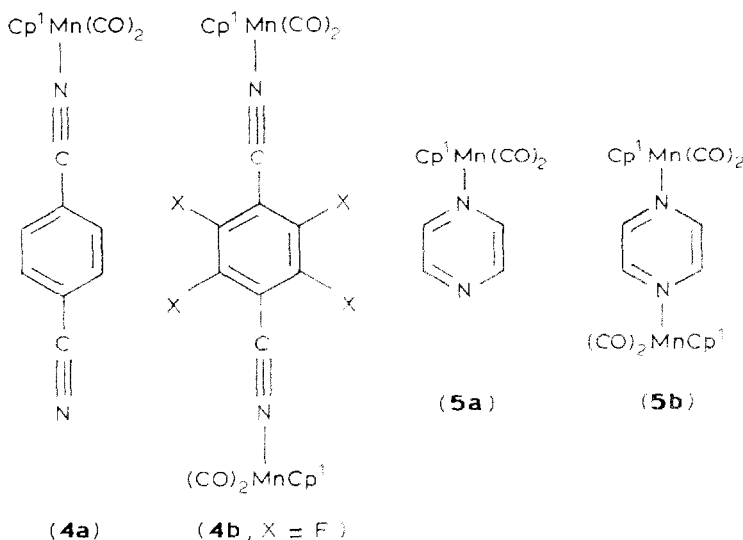
Produkte unumgänglich. Die Polarität der verwendeten Lösungsmittel konnte hierbei nur sehr vorsichtig gesteigert werden, da sonst die Trennwirkung gerade bei den einkernigen Komplexen zu gering blieb. Trotz dieser erheblichen präparativen Schwierigkeiten, welche mutmasslich eine Isolierung dieser und verwandter [3] Verbindungen (z.B. **5b** [2,6]) bisher verhindert hatten, konnten die drei Komplexverbindungen in der Reihenfolge **1a**, **1b** und **1c** eluiert, isoliert und spektroskopisch eindeutig identifiziert werden. Entsprechend der durch die Syntheseproblematik schon offenkundigen Labilität sind die Verbindungen in Lösung nur begrenzt beständig, insbesondere der nitrilkoordinierte einkernige Komplex **1b** bildet bei Raumtemperatur leicht das andere Isomere **1a** und den zweikernigen Komplex **1c**.



Bei analogen Reaktionen mit 2- (2-cnpy) und 3-Cyanpyridin (3-cnpy) erwies sich die Isolierung aller drei jeweils möglichen σ -Komplexe als noch schwieriger. Hierzu tragen nicht nur die nochmals reduzierte Ligand-Basizität auf $pK_{BH^+} = 1.36$ (3-cnpy) und -0.26 (2-cnpy) [11] sowie die verminderte π -Rückbindung bei, im Falle des 2-cnpy ist zusätzlich sterische Hinderung einer zweiten Koordination oder auch nur einer Anlagerung an das Pyridinstickstoffzentrum zu berücksichtigen (A).



Mit 3-cnpy konnte so nur der N^1 -koordinierte einkernige Komplex **3a** isoliert werden, obwohl laut Infrarotspektroskopie auch eine CN^3 -koordinierte Verbindung



entsteht, diese liess sich jedoch nicht analysenrein erhalten. Dagegen ist beim 2-cnpy der nitrilkoordinierte Komplex **2b** isolierbar, während die *N*¹-koordinierte Verbindung nur für kurze Zeit in Lösung beobachtet werden konnte ($\nu(\text{CN})$ 2175, $\nu(\text{CO})$ 1918 und 1842 cm^{-1} in THF). Ein zweikerniger Komplex konnte hier ebenfalls nicht gefasst werden – offenbar eine Folge der räumlich ungünstigen Situation (**A**).

Um zwischen der Koordination am Pyridin- oder am Nitril-Stickstoffatom spektroskopisch unterscheiden zu können wurden als Referenzverbindungen die Komplexe **4a,b** des Cp¹(CO)₂Mn-Fragments mit Terephthalsäuredinitril (tn) und Tetrafluorterephthalsäuredinitril (tftn) hergestellt. In Übereinstimmung mit den Berichten von Herberhold und Brabetz [8] wurde mit tn auch in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln nur ein einkerniger Komplex beobachtet (vgl. jedoch den zweikernigen Radikalanionkomplex, s.u.), während mit dem stärkeren π -Akzeptor [22] tftn ein erster, wenn auch empfindlicher, tiefgefärbter Zweikernkomplex isoliert werden konnte.

Schwingungsspektren

Tabelle 1 enthält neben den CN- und CO-Streckschwingungsdaten der bereits erwähnten Komplexe auch Angaben über den ein- (**5a**) und zweikernigen Komplex (**5b**) des Metallfragments mit Pyrazin [2], also Beispiele mit ausschliesslicher Koordination an heterocyclischen Stickstoffzentren.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, stimmen die Carbonylstreckschwingungs-Frequenzen der einkernigen nitrilkoordinierten Cyanpyridinkomplexe gut mit denen der Verbindungen **4a,b** überein (Fig. 1, c, d). Ebenso korrelieren die Daten für Pyrazin-Komplexe **5a,b** mit den Werten für am Cyanpyridinstickstoff gebundene Cp¹(CO)₂Mn-Fragmente. Anhand von CO-Schwingungsfrequenzen ist so erkennbar, ob *N*-heterocyclisch koordinierte Fragmente ($\nu(\text{CO})$ 1930 und 1860 cm^{-1}) oder eine Bindung an ein Nitril-Stickstoffzentrum vorliegt: $\nu(\text{CO})$ 1945 und 1880 cm^{-1} .

Tabelle 1

Nitril- und Carbonylschwingungsfrequenzen ν (cm^{-1}) in THF

Verbindung	$\nu(\text{CN})^c$	$\nu(\text{CO})$			
		A_1		B_1	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
4a	2205 m	1940		1880	
4b	2175 m	1938		1882	
1b	2215 m	1942		1883	
1c	2200 m	1946	1928	1885	1860
1a	2238 w		1928		1861
3a	2220 w		1925		1855
2b	2210 m	1938		1875	
5a			1930		1865
5b			1928		1855

^a Banden des Nitril-koordinierten Metallfragments. ^b Banden des am heterocyclischen Stickstoff koordinierten Metallfragments. ^c Für die freien Liganden ist $\nu(\text{CN})$ 2230–2240 cm^{-1} .

Die zweikernige Verbindungen **1c** (Fig. 1b) zeigt daher eine Verdoppelung der Carbonylvalenzschwingungsbanden.

Die Nitril-Streckschwingungen zeigen im Infrarotspektrum eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen, insbesondere bei Nitril-Koordination [8,11,12]; der einkernige Terephthalnitril-Komplex weist wegen starker Schwingungskopplung nur eine CN-Streckschwingungsbande auf [8]. Charakteristisch für nitrilkoordinierte Komplexe ist jedoch vor allem die Zunahme der Bandenintensität der Nitril-Streckschwingung (Fig. 1b, c, d), während "freie" Nitril-Gruppen eine nur sehr schwach ausgeprägte Bande besitzen (Fig. 1a) [8–12]. Allein mit Hilfe der Infrarotspektroskopie war es so möglich, auf schnelle und konsistente Weise den Koordinationstyp bei isolierten Cyanpyridin-Komplexen der $\text{Cp}^1(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente festzulegen.

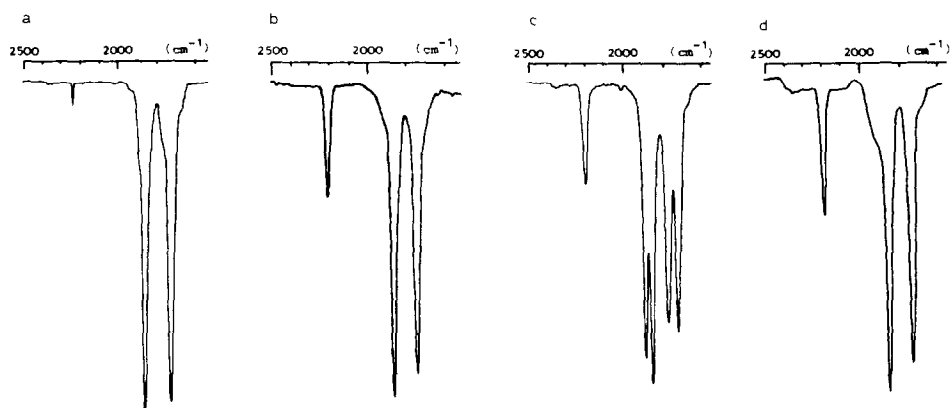


Fig. 1. IR-Spektren von THF-Lösungen der Komplexe **1a**, **1b**, **1c** und **4a** (von links nach rechts) im Nitril- und Carbonylschwingungsbereich.

¹H-NMR-Spektroskopie

Weitere Hinweise auf das Koordinationsmuster lassen sich aus ¹H-NMR-Daten der Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln ableiten, Tabelle 2 fasst die Ergebnisse zusammen.

Die Protonen der Cyanpyridin-Liganden erfahren durch Koordination von Cp¹(CO)₂Mn-Fragmenten eine Hochfeldverschiebung. In unpolaren Lösungsmitteln wie etwa C₆D₆ ist dieser Effekt besonders stark ausgeprägt [2], wie am Beispiel von **4a** deutlich wird; Ursache hierfür sind die auch in der Solvatochromie zum Ausdruck kommenden Charge-Transfer-Wechselwirkungen [23].

Bezüglich der Zuordnung der Signale zeigt ein Vergleich zwischen **4a** und **5b**, dass die den Nitrilgruppen benachbarten aromatischen Protonen eine stärkere Hochfeldverschiebung in C₆D₆ erfahren als die Protonen neben heterocyclischen Stickstoffzentren; dementsprechend werden in den koordinierenden 4-Cyanpyridin-Liganden die 2,6-Protonen bei ca. 8 ppm und die 3,5-Protonen bei ca. 6 ppm erwartet und auch beobachtet. Die Zuordnung für **2b** und **3a** wurde auf Grund von Pyridin-typischen Kopplungsmustern getroffen [24]. Da Protonen des Methyl-

Tabelle 2

Chemische Verschiebungen δ (ppm) aus ¹H-NMR-Spektren (270 MHz) in C₆D₆

Komplex	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))$	$\delta(\text{CH}(\text{N-Ligand}))$
1a	1.13(s)	3.86(s) 3.98(s)	5.66 ^a , (H ^{3,5}) 8.10 ^a , (H ^{2,6})
1b	1.56(s)	4.04(s) 4.24(s)	6.01 ^a , (H ^{3,5}) 8.08 ^a , (H ^{2,6})
1c	1.16(s, N ¹ -Koord.) 1.54(s, CN ⁴ -Koord.)	3.88(s) 4.02(s) 4.02(s)	5.32(d, H ^{3,5}) 8.07(d, H ^{2,6})
2b	1.69(s)	4.23(s) 4.03(s) 4.24(s)	<i>J</i> 6.4 Hz 6.15(H ³) ^{a,b} 6.23(H ⁴) 6.46(H ⁵) 7.95(H ⁶)
3a	1.10(s)	3.81(s) 3.95(s)	5.48(dd, H ⁵) 6.21(d, H ⁴) 8.24(d, H ⁶) 8.58(s, H ³) <i>J</i> ^{4,5} 7.5 Hz <i>J</i> ^{2,6} 5.0 Hz
4a	1.55(s)	4.05(s) 4.23(s)	6.04(d, H ^{2,6}) 6.42(d, H ^{3,5}) <i>J</i> 8 Hz
4a^c	1.84(s)	4.34(s) 4.54(s)	7.89(d) 7.93(d) <i>J</i> 8 Hz
5a	1.22(s)	3.98(s)	8.30(d) 7.30(d) <i>J</i> 4 Hz
5b	1.22(s)	3.89(s)	7.21(s)

^a Keine Aufspaltung erkennbar. ^b Vorläufige Zuordnung. ^c In (CD₃)₂CO.

cyclopentadienylringes im $\text{Cp}^1(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragment durch Koordination am heterocyclischen Stickstoffzentrum (Komplexe **1a**, **3a**, **5a,b**) stärker hochfeldverschoben sind als durch Nitrilkoordination (Komplexe **1b**, **2b**, **4a**), werden im zweikernigen Komplex **1c** auch die ^1H -Resonanzen beider Metallfragmente unterscheidbar.

Elektronenspektren

Als Komplexe aus einem elektronenreichen Metallfragment und π elektronenarmen Liganden zeichnen sich die vorliegenden Verbindungen durch niedrig liegende Elektronenübergänge mit Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Charakter aus [23]. Es handelt sich dabei um die Anregung eines Elektrons aus einem Metall-zentrierten, besetzten Molekülorbital (MO) in ein Ligand-zentriertes, unbesetztes MO, ein π^* -Niveau (**B**).

Erfolgt die Einlagerung des Elektrons in das LUMO des π -Liganden, so ist für Charge-Transfer-angeregte Zustände wie für elektrochemische und ESR-Untersuchungen (s.u.) eine vergleichbare Situation vorhanden [16,25], es befindet sich dann ein ungepaartes Elektron in diesem π^* -Orbital (**C**). Mit Hilfe elektrochemischer Messungen lassen sich Aussagen über Energien (Potentiale) und Reaktivitäten (Reversibilität) bei der Elektronenaufnahme und -abgabe machen, aus ESR-Daten reduzierter Komplexe erhält man Informationen über die Verteilung des ungepaarten Elektrons und damit über den Orbitalcharakter und den "Oxidationszustand" der Verbindung [25,27]. Die Absorptionsmaxima aus den Elektronenspektren liefern die Energie des "vertikalen" MLCT-Übergangs [23].

Charge-Transfer-Absorptionsmaxima aus den Elektronenspektren der Cyanpyridinkomplexe sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wegen der merklichen Dissoziationsneigung der Komplexe in Lösung konnten Extinktionskoeffizienten nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden ($10^3 < \epsilon < 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Für einige Verbindungen erscheint in unpolaren Lösungsmitteln eine Schulter der Hauptbande bei niedrigerer Energie [2,3], in der Tabelle sind jedoch nur die eigentlichen Absorptionsmaxima angegeben.

Die Charge-Transfer-Absorptionen der Komplexe sind deutlich lösungsmittelabhängig, der Komplex **1c** etwa ist in Toluol blauviolett und in Dimethylformamid (DMF) rotbraun. Diese "Solvatchromie" ist charakteristisch für die Mehrzahl der MLCT-Übergänge [23,26]. Beim Wechsel vom unpolaren Toluol zu THF oder DMF

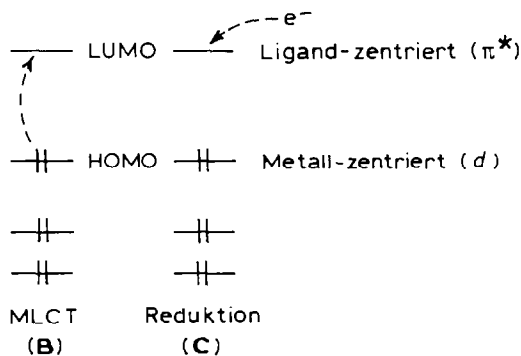


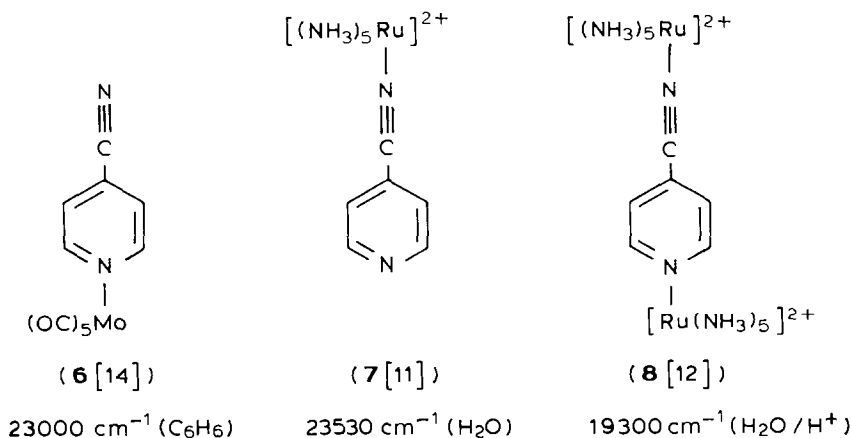
Tabelle 3

Absorptionsmaxima λ_{MLCT} (nm) und ν_{MLCT} (cm^{-1})

Komplex	Lösungsmittel	λ_{MLCT}	ν_{MLCT}
1a	Toluol	526	19010
	THF	491	20370
	DMF	478	20920
1b	Toluol	458	21830
	THF	444	22520
	DMF	434	23040
1c	Toluol	553	18080
	THF	543	18420
	DMF	525	19050
2b	Toluol	447	22370
	THF	419	23870
	DMF	408	24510
3a	Toluol	461	21690
	THF	415	24100
	DMF	413	24220
4a	Toluol	503	19880
	THF	484	20660
	DMF	468	21370
4b	Toluol	662	15105
	THF	610	16390
	DMF	583	17150

erfolgt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen, d.h. höheren Anregungsenergien, da der polare Grundzustand $L^{(+)}-M^{(+)}$ des Komplexes durch das dielektrische Medium stärker stabilisiert wird als der durch MLCT in seiner Polarisierung verminderte angeregte Zustand $L^{(\delta+)}-M^{(\delta+)}$; Ligandenfeld($d \leftarrow d$)-Übergänge sind dagegen wesentlich weniger lösungsmittelabhängig. Das Ausmass der Solvatochromie nimmt in der Reihenfolge, **3a**, **2b**, **4b**, **1a**, **4a**, **1b**, **5a**, **5b**, **1c** ab. Diese Sequenz korreliert angenähert mit zunehmendem Metall-Ligand-Charge-Transfer im angeregten Zustand; wegen der guten Rückbindungseigenschaften dieses Metallfragments [2] befinden sich die hier beschriebenen Komplexe in einem Bereich, in dem zunehmender Charge-Transfer zu einer Verringerung der Solvatochromie führt (Bereich IV [23,26]).

Erwartungsgemäss [2] benötigt der zweikernige Komplex **1c** die niedrigste Anregungsenergie unter den *cnpy*-Komplexen, während die nur Nitril-kordinierten Systeme **1b** und **2b** bei relativ kurzen Wellenlängen absorbieren; offensichtlich verschiebt Koordination am Pyridin-Stickstoffzentrum die Charge-Transfer-Anregungsenergie stärker als eine Koordination an der Nitrilgruppe. Dies geht auch aus der relativ kurzwelligen MLCT-Absorptionsbande des einkernigen *tn*-Komplexes hervor. Absenkung des Ligand- π^* -Niveaus durch Einführen von vier elektronegativen Fluoratomen [22] bewirkt dagegen nicht nur die Fähigkeit, zwei Metallfragmente zu koordinieren [12], die MLCT-Absorptionsmaxima sind dadurch sogar stärker bathochrom verschoben als im entsprechenden heterocyclischen Zweikernkomplex **5b** [2].



Im Vergleich mit entsprechend koordinierten 4-Cyanpyridin-Komplexen anderer d^6 -Metallfragmente wie etwa $\text{Mo}(\text{CO})_5$ (**6**) [15] oder $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (**7,8**) [11,12] zeigt sich, dass die MLCT-Anregungsenergie bei den $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Komplexen recht niedrig ist. Am ehesten weisen die auch eingangs erwähnten "anorganischen" Ruthenium(II)-Komplexe gewisse spektroskopische Ähnlichkeiten mit den metallorganischen Mangan(I)-Verbindungen auf; diese auch mit der Schrägbeziehung im Periodensystem vereinbare Entsprechung hat sich bereits an anderer Stelle als fruchtbares Prinzip erwiesen [2,36].

Elektrochemische Messungen

Aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen lassen sich Aussagen über energetische Grössen (Potentiale) wie auch über Reaktivitäten von Verbindungen gewinnen. In Zusammenhang mit Charge-Transfer-Absorptionsenergien stellen die Redoxpotentiale einen wertvollen zusätzlichen Beitrag zum Verständnis der Elektronenstruktur dar, da optische Anregungsenergie E_{op} und Potentialdifferenz $E_{\text{ox}}^\circ - E_{\text{red}}^\circ$ über die vereinfachte Gleichung 1 in Beziehung stehen [23].

$$E_{\text{op}}(\text{eV}) = (E_{\text{ox}}^\circ - E_{\text{red}}^\circ) (\text{V}) + \chi \quad (1)$$

χ bezeichnet die Beiträge aus intra- und intermolekularer Reorganisationsenergie, da gemäss dem Franck-Condon-Prinzip die sehr schnelle Elektronenanregung "vertikal", d.h. ohne Änderung der Kernkoordinaten erfolgt.

Die Messergebnisse für Nitril-Liganden und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Komplexe sind in Tabelle 4 zusammengefasst, tftn und sein Komplex wurden wegen der hohen Empfindlichkeit und der Fluoridabstraktion bei Reduktion nicht näher untersucht.

Sämtliche metallzentrierten Oxidationsprozesse verlaufen irreversibel, wobei die anodischen Peakpotentiale für nitril-koordiniertes Metall geringfügig höher sind als bei Pyridin(N^1)-Koordination. Wie auch bei entsprechenden Pyrazin-Komplexen [2] ist diese Irreversibilität eine Folge der Dissoziation und der anschliessenden Koordination der Metallfragmente mit dem "guten" Lösungsmittel-Liganden N,N -Dimethylformamid (DMF). Der DMF-Komplex zeigt in diesem Medium reversibles

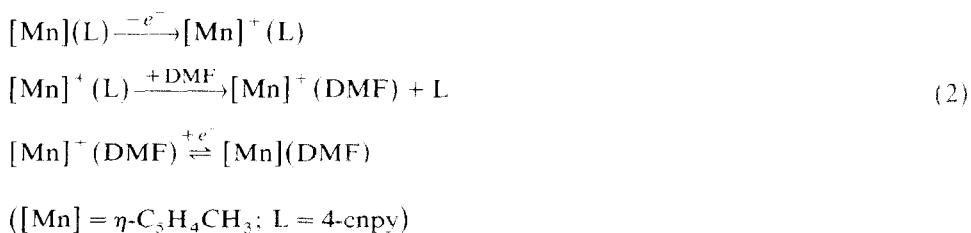
Tabelle 4

Anodische und kathodische Spitzenpotentiale E_{pa} und E_{pc} (V vs. SCE)

Verbindung	E_{pa} (Ox)	E_{pc} (Red)
4-cnpy		-1.72 (rev)
1a	+0.42 (irr)	-1.39 (rev)
1b	+0.51 (irr)	-1.60 (irr) ECE ^a
1c	+0.48 (irr)	-1.34 (rev)
2-cnpy		-1.96 (rev)
2b	+0.43 (irr)	-1.73 (irr)
3-cnpy		-1.98 (rev)
3a	+0.41 (irr)	-1.63 (irr)
tn		-1.51 (rev)
4a	+0.50 (irr)	-1.45 (irr) ECE ^c

^a In DMF/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat; Registriergeschwindigkeit 0.1 V/s; (irr) irreversibel, (rev) reversible Stufe. ^b Bildung von **1a**^{•-}. ^c Bildung des zweikernigen Radikalanion-Komplexes. Reoxidation bei -1.34 V.

Redoxverhalten, so dass insgesamt ein ECE-Vorgang (Gl. 2) [2,28,29] resultiert (E: elektrochemischer Prozess, C: chemische Reaktion).



Obwohl alle Liganden bis auf 3-cnpy reversibles Reduktionsverhalten zeigen, verlaufen lediglich die Reduktionen der N^1 -koordinierten Komplexe des 4-cnpy ohne Komplikationen reversibel. Erwartungsgemäss [2] ist dabei der zweikernige Komplex leichter reduzierbar, der Unterscheid ist jedoch nur gering. Fig. 2A zeigt das Cyclovoltammogramm einer Lösung des einkernigen Komplexes in DMF, die in diesem Lösungsmittel bei Lichtzutritt unvermeidliche partielle Dissoziation wird durch das Auftreten von Ligand- und Metallfragment-Signalen [2] dokumentiert.

In Einklang mit dem elektrochemischen Resultat liefert diese Verbindung einen beständigen anionischen Radikalkomplex, der durch ESR identifiziert werden konnte (s.u.).

Während die Komplexe mit 2- und 3-cnpy nicht nur irreversibles (dissoziatives) Reduktionsverhalten zeigen, sondern auch gegenüber den 4-cnpy-Analogen wesentlich schwerer reduzierbar sind, können für die nitrilkoordinierten Komplexe mit 4-cnpy und tn weitere Reaktionsschritte nachgewiesen werden. Der CN^d -koordinierte einkernige Komplex des 4-cnpy wird zwar entsprechend der schwachen Metall/Ligand-Wechselwirkung bei einem recht negativem Spitzenpotential von -1.60 V reduziert, das Reoxidationspotential bei -1.32 V entspricht jedoch exakt dem des beständigeren, am Pyridinstickstoffzentrum koordinierten Komplexes (Fig. 2B). Elektronenspinresonanz (ESR)-spektroskopisch wird nur ein beständiger

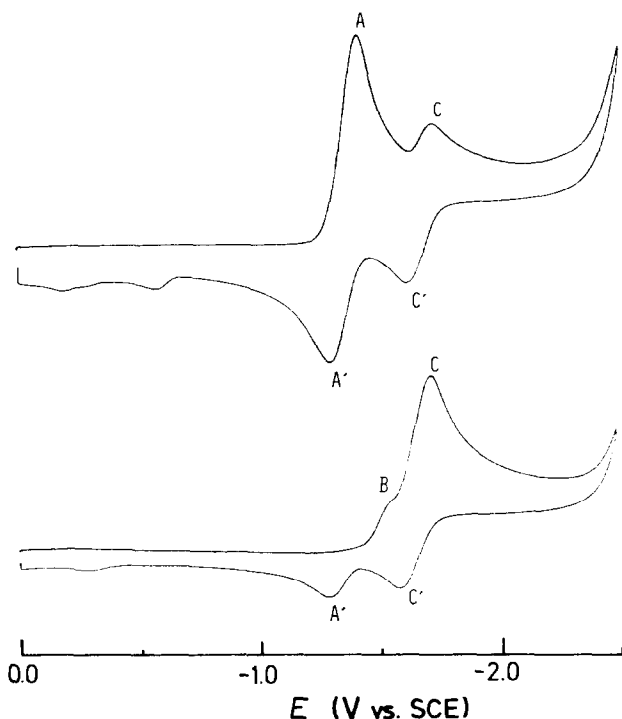
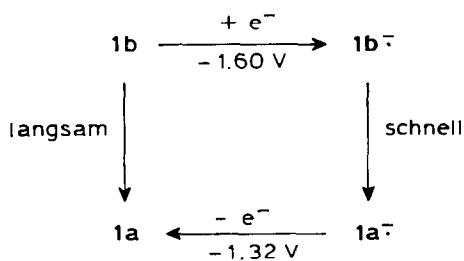


Fig. 2. Cyclovoltammogramme (Reduktion) von **1a** (oben) und **1b** (unten). Mit A und B sind die kathodischen Peaks von **1a** und **1b** gekennzeichnet, A' zeigt das Reoxidationsignal für **1a** an. Durch Dissoziation im Lösungsmittel DMF entstehen der Ligand 4-cnpy (Peaks C und C') sowie Metallfragmente (Peaks > -0.7 V [2]).

Radikalanionkomplex (Fig. 4) beobachtet. Die Isomerisierung $CN^4 \rightarrow N^1$ wird demnach durch Elektroneneinlagerung beschleunigt (Elektrokatalyse [28,29]), wobei die Triebkraft in der besseren σ - und π -Wechselwirkung mit dem Pyridinstickstoffzentrum zu suchen ist.



Im Terephthalsäuredinitril-System liegen die Reduktionspotentiale von Ligand und einkernigem Komplex aufgrund der relativ geringen Metall/Nitril-Wechselwirkung nahe beieinander. Man beobachtet eine Verbreiterung des Signals (ΔE_{pp} 115 mV) aufgrund einer Verschiebung des Reoxidations-Spitzenpotentials zu weniger negativen Werten (Fig. 3) – ein Resultat, welches erst durch den ESR-Nachweis des zweikernigen Radikalanionkomplexes als einzig beständiger Spezies auf dieser Stufe verständlich wird.

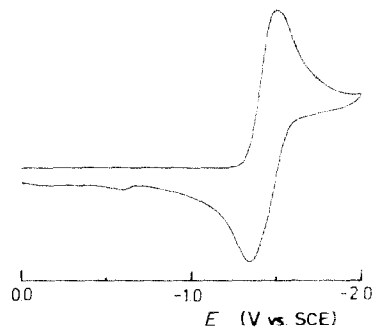
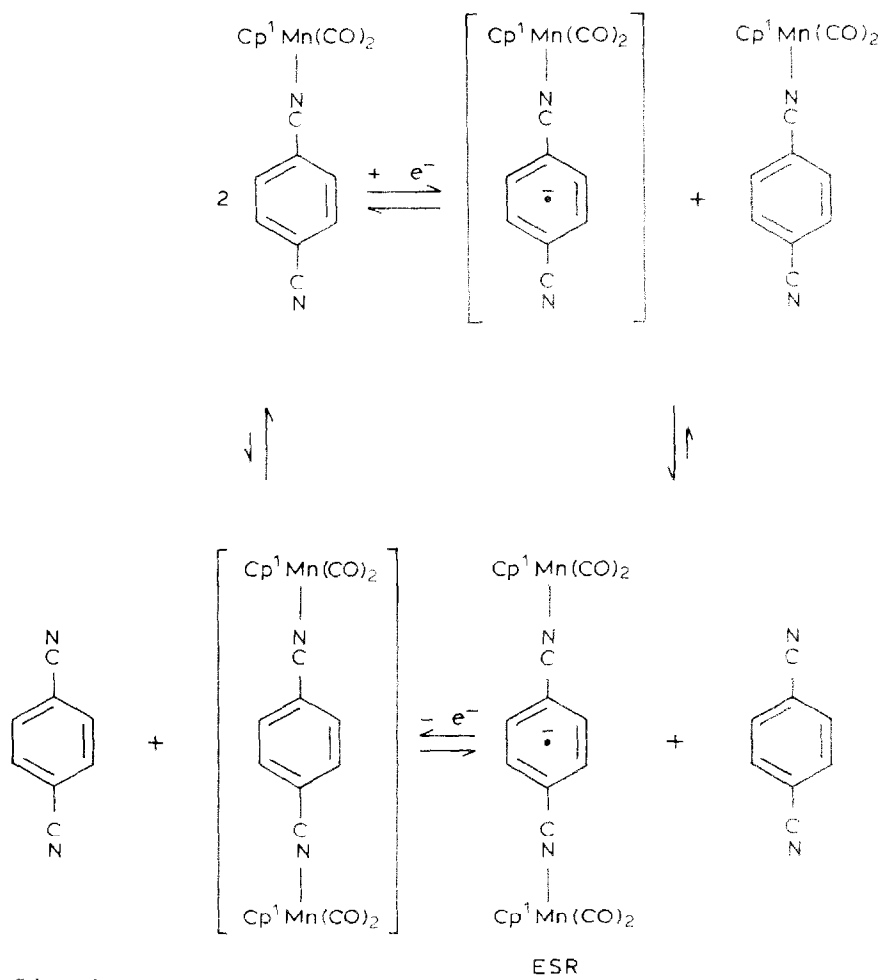


Fig. 3. Cyclovoltammogramm (Reduktion) von **4a** in DMF/0.1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{ClO}_4^-$.



Scheme 1

Schema 1 beschreibt diesen Mechanismus.

Da die Nitrilkoordination im Vergleich zur Komplexierung an den Pyridinstickstoff-Zentren sowohl zu einer leichten Erhöhung des Oxidations-Spitzenpotentials (geringere Basizität) wie auch zu einer weniger ausgeprägten Erleichterung der Ligand-zentrierten Reduktion führt, ist die grössere Charge-Transfer-Absorptionsenergie im Einelektronen-Bild unmittelbar verständlich. Erstaunlich ist, dass trotz der günstigeren σ -Donor- und π -Rückbindungs-Situation an den Pyridinstickstoff-Zentren überhaupt eine Nitrilkoordination beobachtet wird – offenbar handelt es sich um eine kinetisch bevorzugte Bindung [11].

ESR-Untersuchungen an Radikalanion-Komplexen

ESR-spektroskopisch können paramagnetische, durch Elektronenübertragung entstandene Zwischenstufen identifiziert werden. Hält sich das ungepaarte Elektron überwiegend im π -System des Liganden auf, so sind hochaufgelöste, linienreiche ESR-Spektren zu erwarten [25]. Es wurde daher versucht, in aussichtsreichen Fällen Radikalanion-Komplexe durch chemische Reduktion mit destilliertem Kalium in THF zu erzeugen.

Während aus den Komplexen des 4-cnpy der einkernige N^1 -koordinierte Radikalkomplex erhalten werden konnte (Fig. 4), lieferte der einkernige tn-Komplex nach Reduktion einen zweikernigen Radikalanion-Komplex (Fig. 5). Dies war überraschend, da selbst mit speziellen Präparationstechniken in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln [30] kein auch nur spektroskopischer Hinweis auf einen zweikernigen Neutralkomplex mit dem $(C_5H_4CH_3)(CO)_2Mn$ -Fragment zu erhalten war. Die leichte Koordination eines zweiten Metallfragments an das Radikalanion $tn^{\cdot-}$ (Schema 1) lässt sich auf die erhöhte Basizität reduzierter Liganden zurückführen [25]; kürzlich wurde berichtet, dass die Basenkonstante von 2,2'-Bipyridin und verwandten Liganden bei der Reduktion um 20 Grössenordnungen (!) zunimmt [31].

Wie die Figuren 4 und 5 belegen, erfolgt die Identifizierung der Radikalanion-Komplexe anhand linienreicher, gut aufgelöster ESR-Spektren. Die Hyperfeinstruktur kommt durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den ^{14}N -Kernen ($I=1$) und den Protonen ($I=1/2$) der Stickstoffliganden sowie mit den ^{55}Mn -Kernen ($I=5/2$) der manganorganischen Fragmente zustande. In Tabelle 5 sind die durch Computer-gesteuerte Spektren-Synthese gewonnenen ESR-Daten zusammengefasst, zum Vergleich sind Messergebnisse für die Ligand-Radikalanionen [32,33] sowie für zwei weitere zweikernige Radikalanion-Komplexe [2,27] mit diesem Metallfragment angegeben.

Tabelle 5 verdeutlicht, dass sich das ungepaarte Elektron in den Radikalanion-Komplexen jeweils im π -System des Stickstoffliganden befindet. Alle Radikalkomplexe weisen ein charakteristisches Störungsverhalten gegenüber den freien Ligand-Radikalanionen auf [16]: Die ^{14}N -Kopplungskonstanten der Koordinationszentren sind deutlich vergrössert, während die übrigen Kopplungen etwas kleiner ausfallen – eine Folge der zwar geringen, aber doch nachweisbaren Spindelokalisation zum Metallfragment. Die ^{55}Mn -Kopplungskonstanten selbst sind um eine Grössenordnung kleiner als die für metallzentrierte Systeme registrierten Werte [7,27]; der Spinübertragungsmechanismus ist in Analogie zu vergleichbaren Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbonyl-Komplexen als σ/π -Spinpolarisation aufzufassen [34]. Wiederum erweist sich die Koordination an eine Nitrilgruppe als

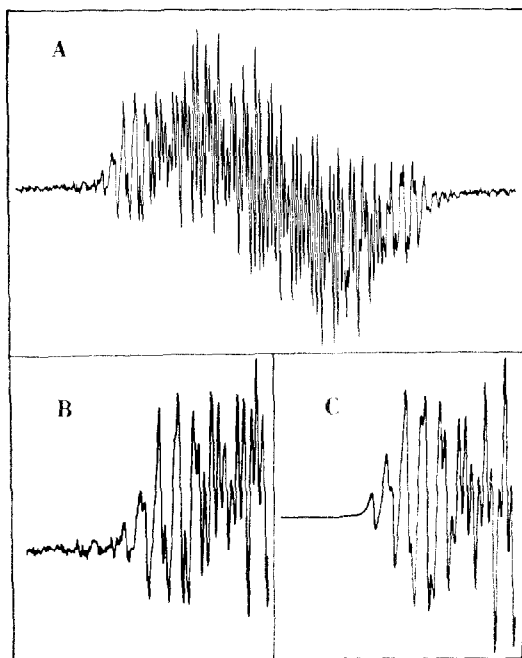


Fig. 4. (A) ESR-Spektrum des Komplexes $1a^{-}$ in THF mit 486 theoretischen Linien. Verstärkter Randbereich (B) mit Computer-Simulation (C).

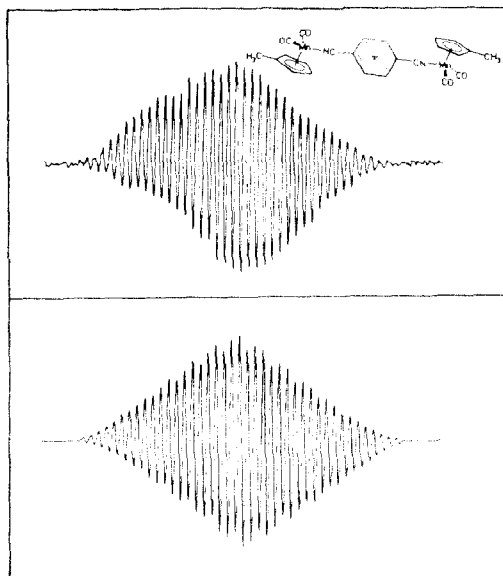


Fig. 5. Oben: ESR-Spektrum des zweikernigen Mn^{2+} -Komplexes, erzeugt durch Reduktion von **4a** mit Kalium in THF. Das Auftreten einer grössten Mittellinie, die Gesamtaufspaltung sowie die nach aussen rasch abnehmende Intensität der äquidistanten Linien sind nur mit einer symmetrischen Struktur vereinbar. Unten: Computer-Simulation mit den Werten aus Tabelle 5.

Tabelle 5

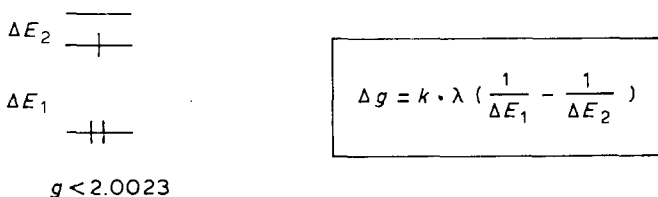
ESR-Daten von Ligand-Radikalanionen und ihren Komplexen ^a

Verbindung	g-Faktor	$a(^{55}\text{Mn})$	$a(^{14}\text{N})$	$a(^1\text{H})$
4-cnpy ^{-b}	2.0029		0.569 (N ¹) 0.238 (CN)	0.154 (2H) 0.249 (2H)
1a⁻	2.0005	0.655	0.725 (N ¹) 0.211 (CN)	0.154 (2H) 0.211 (2H)
tn ^{-b}	^c		0.181	0.159 (4H)
4a⁻	2.0001	0.457	0.283	0.154 (4H)
pz ^{-e}	2.0035		0.718	0.264 (4H)
5b⁻	1.9997	0.750	0.863	0.226 (4H)
4-bp ^{-f}	2.0032		0.364	0.235 (4H) 0.043 (4H)
<i>g</i>	2.0011	0.463	0.463	0.207 (4H) 0.050 (4H)

^a Kopplungskonstanten a (mT); THF-Lösungen mit K⁺ als Gegenion. ^b Lit. 32. ^c Nicht berichtet.^d Zweikerniger Radikalkomplex [Cp¹(CO)₂Mn]₂(tn⁻). ^e pz = Pyrazin, Lit. 2. ^f 4-bp = 4,4'-Bipyridin.^g Zweikerniger Radikalkomplex [Cp¹(CO)₂Mn]₂(4-bp⁻).

verhältnismässig geringe Störung; die ¹H-Hyperfeinkopplung im tn⁻-System bleibt nach Koordination nahezu unverändert und der ⁵⁵Mn-Parameter ist entsprechend klein. Ein Literaturvergleich mit anderen Radikalkomplexen des 4-cnpy [16] oder des 4,4'-Bipyridins [33] illustriert, dass das manganorganische Fragment die Spinpopulation deutlicher in Richtung auf die Koordinationszentren verschiebt.

Sämtliche g -Faktoren der Radikalanionkomplexe mit (C₅R₅)(CO)₂Mn-Fragmenten sind kleiner als $g(\text{Elektron}) = 2.0023$ (Tab. 5) [2,27]. Dieses von den meisten anderen Radikalanion-Komplexen [16,25,33,34] abweichende Verhalten lässt sich mit der Molekülorbital-Situation in Beziehung setzen [2,25].

 λ : Spin-Bahn-Kopplungs-Konstante

Im Falle der manganorganischen Komplexe wirkt sich offenbar die für Mangan generell geringe Ligandenfeldaufspaltung [2,35] in der Weise aus, dass die unbesetzten d -Niveaus (e_g in O_h -Symmetrie) relativ niedrig liegen; begleitet wird dieses Phänomen von einer ausgeprägten Lichtempfindlichkeit solcher Verbindungen [2–5], wobei die Photoreaktion vermutlich von einem Ligandenfeld- und nicht von dem kaum photoreaktiven MLCT-angeregten Zustand stattfindet [2,3].

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird erstmals gezeigt, dass bei der Reaktion von (C₅R₅)(CO)₂Mn(THF) mit den ambidenten Cyanpyridin-Liganden sowohl zwei einkernige Iso-

mere (N^1 - und CN -koordiniert) wie auch die zweikernigen Komplexe entstehen können. Im Falle des basischsten Isomeren 4-cnpy wurden alle drei möglichen Komplexe isoliert, während mit den anderen Isomeren wegen verringerter Basizität und räumlicher Wechselwirkungen jeweils nur ein einkerniges Isomer rein dargestellt werden konnte. Die unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse konnten durch eine Kombination spektroskopischer Methoden eindeutig festgelegt werden.

Die durch eine Vielzahl von Einflüssen (Licht, Lösungsmittel, Redoxprozesse) verstärkte Dissoziationsneigung erschwerte Herstellung und Untersuchung der Komplexe und hat offenbar bis zu dieser Arbeit eine Charakterisierung verhindert. Erstaunlich bleibt die grosse Tendenz der $(C_5R_5)(CO)_2Mn$ -Fragmente zur Nitrilkoordination ("Cyanophilie"), welche trotz eindeutig besserer thermodynamischer Voraussetzungen (σ -Donorstärke und π -Rückbindung) für die Pyridin(N^1)-Koordinatung besteht. Auch die Darstellung zweikerniger Terephthalsäuredinitril-Komplexe mit dem Radikalanion des Grundkörpers und dem neutralen Tetrafluoro-Derivat bestätigt die grosse Neigung dieser Metallfragmente zur Nitril-Koordinatung. Ähnlich wie bei dem auch spektroskopisch nahestehenden Ruthenium(II)amin-Fragmenten [11,12] mit low-spin d^6 -Konfiguration und mittlerer Ligandenfeldaufspaltung kann daher bei der Nitril/Mangan-Koordinatung von einer weitgehend kinetisch kontrollierten Bindung ausgegangen werden – eine Erkenntnis, die bereits zu einer Reihe weiterer ungewöhnlicher Verbindungen wie Dinitril-verbrückten, gemischtvalenten Mn^I/Mn^{II} Dimeren [36] und ersten vierkernigen Komplexen des TCNE und TCNQ geführt hat [37].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter gereinigtem Argon als Schutzgas und unter weitgehendem Ausschluss von Kunst- und Tageslicht. Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Argon getrocknet und frisch destilliert verwendet. Chromatographische Reinigung erfolgte mit extern kühlbaren Säulen (40×1.5 cm, Kryostatenkühlung), stationäre Phase war Florisil (Merck Nr. 12999, 100–200 mesh), welches zuvor 20 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet, entgast und anschliessend mit Argon gesättigt wurde. Die Komplexe wurden mit steigender Lösungsmittel-Polarität in der Reihenfolge Hexan, Toluol, Ether, THF eluiert. Die Erzeugung von THF-Solvaten [18–20] des $(C_5H_4CH_3)(CO)_2Mn$ -Fragments erfolgte durch Bestrahlen des Tricarbonyls in einem Falling-Film-Photoreaktor aus Quarzglas (Normag), als Lichtquelle diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/Z1 der Quarzlampen GmbH (Hanau).

IR Spektren im $C\equiv N$ - und $C\equiv O$ -Streckschwingungsbereich wurden in THF-Lösung (Schichtdicke 0.2 mm, NaCl-Fenster) an einem Gerät Jasco A 100 aufgenommen. 1H -NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer Bruker WH 270 registriert (interner Lösungsmittelstandard). Elektronenspektren wurden in 1 cm-Küvetten von einem Gerät Pye-Unicam SP 1800 aufgenommen. Cyclovoltammetrische Messungen erfolgten in einer Zelle mit Dreielektrodenkonfiguration an einer Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode in bezug auf eine gesättigte Kalomel-Referenzelektrode (SCE). Elektrolyt war eine 0.1 molare Lösung von mehrfach umkristallisiertem und Hochvakuum-getrocknetem Tetrabutylammonium-Perchlorat in getrocknetem und unter Vakuum frisch destilliertem N,N -Dimethylformamid (DMF). Als Geräte wurden ein Potentiostat PAR 363 und ein Spannungsgenerator

Bank VG 72 verwendet. ESR-Untersuchungen erfolgten an Radikalanion-Komplexen, die aus Neutralverbindungen durch Reduktion mit destilliertem Kalium in THF in evakuierten, abgeschmolzenen Glasapparaturen hergestellt wurden. Verwendet wurde ein Spektrometer Varian E 9, zur Eichung von Kopplungskonstanten und *g*-Faktoren (Doppelcavity-Technik) diente eine Lösung von Perylen-Radikalanion in 1,2-Dimethoxyethan [38]. Die Computer-Simulationen erfolgten mit Hilfe eines beschriebenen Programms [39] auf einem VAX 750/11-System. C,H,N,(Mn)-Elementaranalysen wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt (generell zu niedrige Kohlenstoffwerte) und durch das Labor Malissa & Reuter (Gummersbach) durchgeführt.

1. $(C_5H_4CH_3)(CO)_2Mn(N^1-4-cnpy)$ (**1a**)

Aus 2.18 g (10 mmol) Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl wurde durch Bestrahlen das THF-Solvat erzeugt und mit 2.08 g (20 mmol) 4-Cyanpyridin versetzt. Nach 20stündigem Rühren unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur wurde die rotbraune Lösung eingeeengt, der Rückstand einer Säulenchromatographie bei $-20^\circ C$ unterworfen. Mit Hexan wurde unverbrauchtes Tricarbonyl erhalten, mit Hexan/Toluol konnte der N^1 -koordinierte einkernige Komplex als rotviolette Zone eluiert werden. Erhöhung der Lösungsmittel-Polarität lieferte zunächst Gemische von ein- und zweikernigen Komplexen. Einengen der rotvioletten Zone und Umkristallisation aus Hexan mit wenig THF bei $-28^\circ C$ lieferte 560 mg (19%) dunkelbraune Kristalle.

Analyse: $C_{14}H_{11}N_2MnO_2$ (294.19) ber. (gef.) (%): C, 57.16 (57.05); H, 3.77 (3.88); N, 9.52 (9.42); Mn, 18.67 (18.75).

2. $(C_5H_4CH_3)(CO)_2Mn(CN^4-4-cnpy)$ (**1b**)

Nach der wie vorstehend durchgeführten Umsetzung wurde die chromatographische Reinigung bei $-30^\circ C$ unter sehr langsamer Erhöhung der Lösungsmittelpolarität durchgeführt. Mit Toluol/Ether (1/2) konnte eine hellbraune Zone eluiert werden, in der nach Abziehen des Lösungsmittels unter Eiskühlung der Nitril-koordinierte einkernige Komplex als hellbraunes, bei Raumtemperatur zersetzliches Pulver identifiziert wurde (360 mg, 12%).

Analyse: $C_{14}H_{11}N_2MnO_2$ (294.19) ber. (gef.) (%): C, 57.16 (54.18); H, 3.77 (3.71); N, 9.52 (9.45).

3. $[(C_5H_4CH_3)(CO)_2Mn]_2(\mu-4-cnpy)$ (**1c**)

Aus 4.36 g (20 mmol) des Tricarbonyls wurde durch Bestrahlen das THF-Solvat gewonnen und mit 1.04 g (10 mmol) 4-Cyanpyridin umgesetzt. Zur Gewährleistung möglichst vollständiger Zweitkoordination (vgl. die langsame Komplexbildung mit Pyrazin [2]) wurde drei Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt, nach Einengen der violetten Lösung erfolgte säulenchromatographische Aufarbeitung bei $-30^\circ C$. Mit unpolaren Lösungsmitteln wurden Tricarbonyl und einkernige Komplexe eluiert, bevor mit Ether/THF (1/1) und reinem THF der zweikernige Komplex als violette Zone erhalten werden konnte. Umkristallisation aus THF/Hexan (1/3) bei $-28^\circ C$ lieferte 680 mg (14%) schwarze Kristalle.

Analyse: $C_{22}H_{18}N_2Mn_2O_4$ (484.28) ber. (gef.) (%): C, 54.56 (54.51); H, 3.75 (3.87); N, 5.78 (5.76); Mn, 22.69 (22.85).

4. $(C_5H_4CH_3)(CO)_2Mn(CN^2-2-cnpy)$ (**2b**)

Umsetzung wie unter 3. mit 2-Cyanpyridin anstelle des 4-Isomeren lieferte chromatographisch mit Toluol/Ether (2/1) eine rotbraune Verbindung, die bei $-28^\circ C$ aus Toluol/Hexan (1/2) kristallisierte (320 mg, 11%).

Analyse: $C_{14}H_{11}N_2MnO_2$ (294.19) ber. (gef.) (%): C, 57.16 (55.82); H, 3.77 (3.85); N, 9.52 (9.49).

5. $(C_5H_4CH_3)(CO)_2Mn(N^1-3-cnpy)$ (**3a**)

Die unter 1. beschriebene Umsetzung wurde in gleicher Weise mit 3-Cyanpyridin durchgeführt. Mit Toluol konnte chromatographisch eine orangefarbene Zone eluiert werden. Kristallisation aus Toluol/Hexan (1/2) lieferte 310 mg (11%) des N^1 -koordinierten Komplexes.

Analyse: $C_{14}H_{11}N_2MnO_2$ (294.19) ber. (gef.) (%): C, 57.16 (53.19); H, 3.77 (3.65); N, 9.52 (9.46).

6. $(C_5H_4CH_3)(CO)_2Mn(tn)$ (**4a**)

Darstellung entsprechend Herberhold und Brabetz [8]; rote Kristalle, 50% Ausbeute.

Analyse: $C_{16}H_{11}N_2MnO_2$ (318.21) ber. (gef.) (%): C, 60.39 (55.58); H, 3.48 (3.62); N, 8.80 (8.58).

7. $[(C_5H_4CH_3)(CO)_2Mn]_2(\mu-tfn)$ (**4b**)

Bestrahlung von 1.09 g (5 mmol) Tricarbonyl in THF und anschließende Umsetzung mit 0.2 g (1 mmol) Tetrafluorterephthalsäuredinitril ergab nach dreitägiger Reaktion bei Raumtemperatur eine blauviolette Lösung. Chromatographie des nach Einengen verbleibenden Rückstandes bei $-40^\circ C$ lieferte mit Toluol eine blaue Zone, aus der nach Einengen und Zusatz von zwei Volumenteilen Hexan bei $-28^\circ C$ 52 mg (9%) sehr empfindliche, blauschwarze Kristalle ausfielen.

Analyse: $C_{24}H_{14}F_4N_2Mn_2O_4$ (580.25) ber. (gef.) (%): C, 49.68 (49.52); H, 2.43 (2.63); N, 4.83 (5.13).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk, der Hermann-Willkomm-Stiftung sowie der Flughafen Frankfurt/Main AG für finanzielle Unterstützung. Für ein Stipendium der Karl-Winnacker-Stiftung (W.K.) sei hier ebenfalls herzlich gedankt.

Literatur

- 1 W. Strohmeier und K. Gerlach, Z. Naturforsch. B, 15 (1960) 675.
- 2 R. Gross und W. Kaim, Angew. Chem., 96 (1984) 610; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 614; Inorg. Chem., 25 (1986) 498.
- 3 P.J. Giordano und M.S. Wrighton, Inorg. Chem., 16 (1977) 160.
- 4 J.W. Hershberger, R.J. Klingler und J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 61.
- 5 P.M. Zizelman, C. Amatore und J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 3771.
- 6 P.L. Gaus, N. Marchant, M.A. Marsinek und M.O. Funk, Inorg. Chem., 23 (1984) 3269.
- 7 R. Gross und W. Kaim, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, im Druck.
- 8 M. Herberhold und H. Brabetz, Chem. Ber., 103 (1970) 3896, 3909.

- 9 R.A. Walton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 2229.
- 10 B.N. Storhoff und H.C. Lewis, Jr., *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 1.
- 11 R.E. Clarke und P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 495.
- 12 D.E. Richardson und H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 40.
- 13 M.S. Wrighton, H.B. Abrahamson und D.L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4105.
- 14 A.J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2038.
- 15 A.J. Lees und A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3804.
- 16 W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 504; *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 801.
- 17 M. Herberhold und H. Trampisch, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 614.
- 18 W. Strohmeier, C. Barbeau und D. von Hobe, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3254.
- 19 E.O. Fischer und M. Herberhold, *Experientia Suppl.*, 9 (1964) 259.
- 20 W.A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C57.
- 21 R. Gross und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) C21.
- 22 Vgl. M.L.N. Reddy, M.R. Wiles und A.G. Massey, *Nature (London)*, 217 (1968) 740.
- 23 W. Kaim, S. Ernst und S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit*, 21 (1987) 50.
- 24 J.D. Memory und N.K. Wilson, *NMR of Aromatic Compounds*, Wiley, New York, 1982.
- 25 W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, 76 (1987) 187.
- 26 W. Kaim, S. Kohlmann, S. Ernst, B. Olbrich-Deussner, C. Bessenbacher und A. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 215.
- 27 R. Gross und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 856.
- 28 A.M. Bond, R. Colton und J.E. Kevekordes, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 749.
- 29 Vgl. N.G. Connelly, S.J. Raven, G.A. Carriedo und V. Riera, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 992.
- 30 S. Kohlmann und W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, 101 (1985) L21.
- 31 C.V. Krishnan, C. Creutz, H.A. Schwarz und N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5617.
- 32 P.H. Rieger, I. Bernal, W.H. Reinmuth und G.K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 683.
- 33 W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 157; *ibid.*, 262 (1984) 171.
- 34 W. Kaim und S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3442.
- 35 N. Hebdanz, F.H. Köhler, G. Müller und J. Riede, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3281.
- 36 R. Gross und W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4865.
- 37 R. Gross und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 251.
- 38 J.R. Bolton, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3702.
- 39 W. Kaim und H. Bock, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 281.