

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) 405–417
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21553

Synthese, Struktur und Dynamik von $[\text{Fe}_2(\text{CN})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3]^-$ *

Wolf Peter Fehlhammer *, Andreas Schröder, Friedrich Schoder, Joachim Fuchs,
 Alfons Völkl, Borislav Boyadjiev und Stephan Schrölkamp

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstr. 34-36,
 1000 Berlin 33 (Deutschland)*

(Eingegangen den 9. November 1990)

Abstract

$[\text{Na}(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2][\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]$ (**1a**) is prepared from $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ and NaCN in hot 1,2-dimethoxyethane; the $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**1b**), N^nBu_4^+ (**1d**) and PPh_4^+ -salts (**1e**) are obtained by cation exchange, the NEt_4^+ -salt (**1c**) by reaction of $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{NCMe}$ with NEt_4CN . The X-ray structure analysis of **1b** shows a *cis*-configured complex anion with long C–O distances in the bridge and a cyano ligand which is disordered between the two terminal positions. In solution, a temperature and solvent dependent equilibrium exists between the more stable *cis* and the *trans* complex which is analyzed by IR and $^1\text{H-NMR}$. It is superimposed by a CN migration between the iron centers via the bridging position which is rapid at -13°C (*trans* isomer) and $+18^\circ\text{C}$ (*cis* isomer), respectively, leading to a coalescence of the Cp signals.

Zusammenfassung

$[\text{Na}(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2][\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]$ (**1a**) wird durch Erhitzen von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ und NaCN in 1,2-Dimethoxyethan hergestellt; durch Kationenaustausch erhält man die teilweise lösungsmittelhaltigen $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**1b**), N^nBu_4^+ (**1d**) und PPh_4^+ -Salze (**1e**), das NEt_4^+ -Salz (**1c**) entsteht aus $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{NCMe}$ und NEt_4CN . Die Röntgenstrukturanalyse von **1b** zeigt ein *cis*-konfiguriertes Komplexanion mit langen C–O-Abständen in der Brücke und einem zwischen den beiden terminalen Positionen fehlgeordneten Cyanoliganden. In Lösung liegt ein temperatur- und solvensabhängiges Gleichgewicht zwischen (stabilerem) *cis*- und *trans*-Komplex vor, das IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert wird. Ihm überlagert ist eine ab -13°C (*trans*-Form) bzw. ab $+18^\circ\text{C}$ (*cis*-Form) rasche, zur Koaleszenz der Cp-Signale führende CN-Wanderung zwischen den Fe-Atomen über die Brückenposition.

Einleitung

Die metallorganische bzw. komplexchemische Literatur ist überraschend arm an cyanosubstituierten mehrkernigen Metallcarbonylen und Carbonylclustern. Dabei

* Herrn Professor Dr. E. Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet

lassen solche Derivatisierungen schon wegen der veränderten Gesamtionenladung interessante Modifizierungen z.B. der Lösungseigenschaften erwarten, während Struktur und Bindungstyp der Ausgangsverbindung im wesentlichen erhalten bleiben. Gleichzeitig wird mit CN^- ein neues Reaktivitätszentrum eingeführt, das, wie sich immer mehr zeigt, zu einer eigenständigen metallorganischen Chemie befähigt ist [1–5].

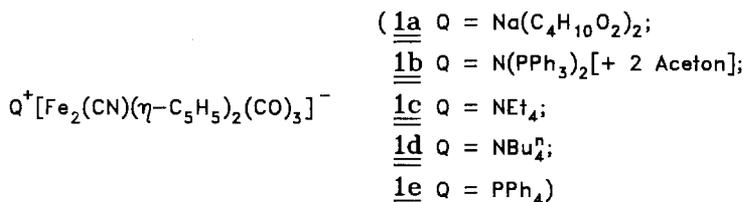
Für unsere ersten synthetischen Schritte in dieser Richtung wählten wir Tetracarbonylbis(η -cyclopentadienyl)dieisen, von dem bereits eine reichhaltige Substitutionschemie existiert [6]. Seine Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)amid—zweifellos die eleganteste Methode des “Ersatzes” von CO durch CN^- [7–9]—hatte statt des erwarteten zweikernigen Cyanokomplexes lediglich $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$ ergeben [10]. Es war also damit zu rechnen, daß $[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]^-$ im Gegensatz zu Monosubstitutionsprodukten $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{L}$ mit neutralen Liganden L (L z.B. Isocyanid, Phosphan, Acetonitril) instabil ist.

Dies hat sich jedoch nicht bestätigt. Vielmehr konnte wie im folgenden dargelegt eine Reihe stabiler Salze dieses komplexen Anions hergestellt und strukturell wie spektroskopisch charakterisiert werden.

Ergebnisse

1. Präparation der Komplexsalze

Tetracarbonylbis(η -cyclopentadienyl)dieisen reagiert mit NaCN in siedendem 1,2-Dimethoxyethan unter CO-Entwicklung zu einer tiefgrünen Lösung, aus der sich beim Erkalten ein rotbraunes mikrokristallines Produkt abscheidet. **1a**, das so in Ausbeuten bis zu 90% erhalten wird, kristallisiert mit zwei Molekülen 1,2-Dimethoxyethan, die es auch beim Umfällen aus Aceton/Ether nicht verliert [11*]. Durch anschließenden Kationenaustausch sind das acetonhaltige Bis(triphenylphosphan)iminium-Salz **1b** sowie die solvatfreien Tetra-*n*-butylammonium- (**1d**) und Tetraphenylphosphonium-Salze (**1e**) erhältlich. Eine Besonderheit liegt bei den Prismen von **1b** vor, die bei Auflicht dunkelgrün, im Durchlicht dagegen dunkelrot erscheinen.



Komplex **1b** läßt sich, allerdings in weniger guten Ausbeuten, auch direkt durch Umsetzung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ mit $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{CN}$ herstellen. Geringere Ausbeuten und weniger reine Produkte kennzeichnen auch die sonstigen synthetischen Varianten für **1**, von der thermischen in 1,2-Dimethoxyethan/*n*-Hexan über die indirekte ($[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2 \rightarrow [\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{NCMe}] \rightarrow \mathbf{1c}$) bis hin zur direkten photochemischen Substitution in Tetrahydrofuran.

* Literaturnummern mit einem Sternchen weisen auf Bemerkungen in der Literaturliste hin.

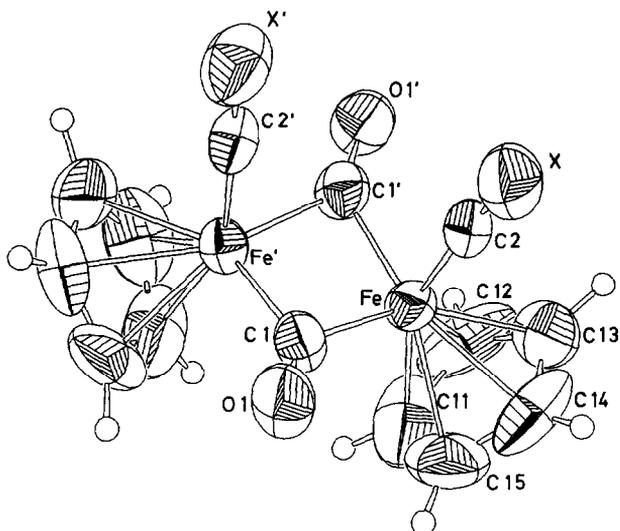


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Komplexanions von **1b**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Stabilität der Salze hängt offenbar stark vom verwendeten Kation ab. Während das Natrium-Salz selbst in der Kälte nur einige Wochen haltbar ist, stellt man bei **1b** auch nach mehreren Monaten lediglich eine Verwitterung durch Lösungsmittelverlust, aber keine Zersetzung fest. **1b–e** sind in Aceton, Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Dimethylsulfoxid gut löslich, zersetzen sich jedoch in Lösung selbst unter Schutzgas relativ rasch.

2. Röntgenstrukturanalyse von **1b** *

Eine Ansicht des komplexen Anions ist in Fig. 1 gezeigt, Tab. 1 enthält die wichtigsten Bindungslängen und -winkel, Tab. 2 die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren.

Kation wie Anion liegen auf einer kristallographischen C_2 -Achse, was für letzteres bedeutet, daß zwischen den endständigen CN- und CO-Liganden nicht unterschieden werden kann. (Die ebenfalls denkbare Brückenposition des CN-Liganden ist nach den spektroskopischen Befunden (vgl. 3.) auszuschließen.) Für eine (statische) Verteilung von CN auf die beiden symmetrieäquivalenten terminalen Positionen spricht der Fe–C₂-Abstand, der zwischen einer durchschnittlichen Fe–CO- (1.77 Å) und einer ebensolchen Fe–CN-Bindungslänge (1.92 Å) liegt (Tab. 1). Mit $d(\text{Fe–CO})_{\text{eq}}$ (Mittelwert) = 1.768(8), $d(\text{Fe–CO})_{\text{ax}}$ = 1.723(8) und $d(\text{Fe–CN})_{\text{ax}}$ = 1.928(8) Å hierzu ideale Vergleichswerte liefert auch das nicht fehlgeordnete $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{CO})_4]^-$ [12].

Die gegenüber entsprechenden Abmessungen in den *cis*- und *trans*- $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ -Grundkörpern [13,14] längeren C–O-Abstände in der Brücke spie-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54947, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) sowie "beste Ebenen" in **1b**^a

Abstände								
Fe-C1	1.905(5)	Fe-C2	1.814(5)					
Fe-C11	2.117(8)	C11-C12	1.44(2)					
Fe-C12	2.100(9)	C12-C13	1.41(1)					
Fe-C13	2.079(7)	C13-C14	1.39(1)					
Fe-C14	2.102(9)	C14-C15	1.29(1)					
Fe-C15	2.135(9)	C15-C11	1.32(2)					
C1-O	1.184(5)	C2-X	1.148(7)					
P-N	1.590(2)	P-C21	1.801(5)					
P-C31	1.805(4)	P-C41	1.804(5)					
Fe-Fe'	2.527(1)							
Winkel								
Fe-C1-Fe'	82.9(2)	C1-Fe-C1'	95.4(2)					
Fe-C1-O	138.7(4)	Fe-C2-X	176.0(5)					
P-N-P'	133.9(3)							
Abweichungen (in Å) der Atome von ausgewählten "besten Ebenen" des komplexen Anions								
I	Fe	0.0	II	Fe	0.0	III	C11	-0.0005
	C1	0.0		C1'	0.0		C12	-0.0011
	Fe'	0.0		Fe'	0.0		C13	0.0022
							C14	-0.0026
							C15	0.0020
Ebenengleichungen								
I	0.0611I + 0.9869J - 0.1490K = 14.1296							
II	-0.611I + 0.9869J + 0.1490K = 15.7991							
III	-0.6959J + 0.6714J - 0.2549K = -0.2181							
Winkel zwischen den Ebenen								
I/II	161.5							

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

geln die höhere Elektronendichte im anionischen Komplex wider. Des weiteren fügen sich die Parameter $d(\text{Fe}-\text{C}(\text{Cp}))$, $d(\text{Fe} \cdots \text{Fe}')$ und $d(\text{Cl} \cdots \text{Cl}')$ sowie die Winkel im und die Faltung des Fe_2C_2 -Vierrings längs $\text{Fe} \cdots \text{Fe}'$ ($161.3(5)^\circ$) gut in das stereochemische Bild ein, das von einer mittlerweile stattlichen Zahl cis-konfigurierter $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexe geprägt wird (Tab. 1) [6,15].

Die Abmessungen im Bis(triphenylphosphoranylid)ammonium-Kation bewegen sich nahe dem Maximum bzw. Minimum der in weiten Grenzen variierenden P-N-Abstände und P-N-P-Winkel [12,16].

3. Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Absorptionsmuster der Komplexsalze **1a-e** (Tab. 3) sind von denen des Edukts $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_2$ erwartungsgemäß nicht sonderlich verschieden [13]. Jedoch macht sich die CN-Derivatisierung in langwelligen Verschiebungen der Valenzschwingungsbanden der terminalen wie Brücken-CO-Liganden um 50 und mehr Wellenzahlen bemerkbar. Daß die CN-Gruppe ausschließlich eine terminale Position besetzt und nicht etwa wie beispielsweise Alkylisocyanid-Liganden terminale und Brückenpositionen [18,19], wird durch die einzige neu hinzugekommene Bande

Tabelle 2

Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren^a von **1b**^b

Atom ^c	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁ ^d	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Fe	0.57445(4)	0.57255(3)	0.79287(6)	4.36(4)	5.20(4)	5.05(4)	0.47(3)	0.13(3)	0.54(3)
P	0.52895(7)	0.20813(5)	0.6366(1)	3.46(6)	5.38(7)	4.14(6)	-0.17(5)	-0.15(5)	-0.31(6)
N	0.5000(0)	0.1848(2)	0.7500(0)	4.4(3)	5.2(3)	4.6(3)	0.10(0)	-0.2(2)	0.20(0)
O	0.4373(2)	0.5868(2)	0.9443(3)	6.2(2)	12.6(4)	5.3(2)	-1.0(2)	1.5(2)	-0.9(2)
X	0.6013(3)	0.6819(2)	0.8290(4)	7.9(3)	8.3(3)	11.4(4)	-1.4(3)	-1.6(3)	0.7(3)
C1	0.4663(3)	0.5812(2)	0.8561(5)	4.7(3)	6.3(3)	6.3(3)	-0.8(2)	0.5(2)	0(3)
C2	0.5893(3)	0.6395(2)	0.8111(5)	4.1(3)	6.4(4)	6.8(4)	-0.5(3)	-0.7(2)	0.8(3)
C11	0.6022(6)	0.4950(3)	0.816(1)	9.6(6)	5.2(4)	23.6(14)	0.7(4)	-5.5(8)	0.4(7)
C12	0.6591(8)	0.5165(4)	0.7416(6)	14.9(9)	12.9(8)	6.7(5)	9.6(7)	-1.2(5)	-1.4(5)
C13	0.7026(4)	0.5533(3)	0.8000(9)	5.2(4)	10.4(6)	13.7(8)	2.4(4)	1.6(4)	4.2(6)
C14	0.6719(7)	0.5528(4)	0.9060(8)	11.1(7)	11.3(7)	10.7(7)	5.0(6)	-5.8(6)	-1.7(6)
C15	0.6130(6)	0.5180(4)	0.9104(9)	10.2(7)	10.6(7)	12.9(8)	2.6(6)	1.8(6)	6.6(6)
C21	0.5698(3)	0.2713(2)	0.6497(4)	3.7(2)	5.6(3)	4.1(3)	-0.2(2)	0.4(2)	-0.2(2)
C22	0.6433(3)	0.2773(2)	0.7170(5)	4.3(3)	5.5(3)	6.1(3)	-0.1(2)	-0.6(2)	-0.2(3)
C23	0.6756(4)	0.3242(2)	0.7384(5)	4.8(3)	6.7(4)	7.2(4)	-0.3(3)	-0.8(3)	-1.1(3)
C24	0.6368(4)	0.3661(2)	0.6926(5)	6.7(4)	5.5(4)	7.7(4)	-0.9(3)	0.2(3)	-0.8(3)
C25	0.5649(4)	0.3609(2)	0.6264(5)	7.0(4)	5.6(4)	7.4(4)	0.5(3)	-0.6(3)	0.6(3)
C26	0.5314(3)	0.3138(2)	0.6046(4)	4.8(3)	6.4(3)	5.1(3)	0(3)	-0.5(2)	0.2(3)
C31	0.4435(3)	0.2069(2)	0.5336(4)	3.9(2)	6.2(3)	4.2(3)	-0.5(2)	-0.3(2)	0(2)
C32	0.4550(4)	0.2269(2)	0.4292(5)	5.1(3)	9.0(4)	5.3(3)	-1.6(3)	-0.5(3)	0.7(3)
C33	0.3885(4)	0.2242(3)	0.3502(5)	7.9(4)	10.3(5)	4.6(3)	-1.2(4)	-1.2(3)	1.4(3)
C34	0.3122(4)	0.2033(3)	0.3751(5)	5.9(4)	10.3(5)	6.4(4)	-1.0(3)	-2.1(3)	0.7(4)
C35	0.3001(4)	0.1842(3)	0.4789(5)	4.3(3)	9.5(5)	7.4(4)	-1.7(3)	-0.7(3)	0.3(4)
C36	0.3659(3)	0.1857(2)	0.5581(4)	5.0(3)	7.0(4)	4.7(3)	-1.0(3)	-0.2(2)	0(3)
C41	0.6136(3)	0.1696(2)	0.5865(4)	3.9(3)	6.6(3)	5.3(3)	0(2)	-0.3(2)	-1.9(3)
C42	0.6691(4)	0.1882(3)	0.5092(5)	5.1(3)	10.1(5)	6.6(4)	0(3)	1.0(3)	-1.6(4)
C43	0.7340(4)	0.1569(4)	0.4722(7)	5.5(4)	14.4(8)	9.2(6)	0(5)	1.9(4)	-4.1(5)
C44	0.7429(5)	0.1090(4)	0.5119(8)	6.1(4)	12.1(7)	12.7(7)	1.9(5)	-0.1(4)	-6.6(6)
C45	0.6880(5)	0.0904(3)	0.5866(7)	7.1(4)	7.9(5)	12.9(6)	1.5(4)	-1.0(4)	-3.2(4)
C46	0.6229(4)	0.1205(3)	0.6251(6)	5.5(3)	7.2(4)	8.8(5)	0.4(3)	0(3)	-2.4(4)
H11	0.5601	0.4677	0.8050	6.3					
H12	0.6651	0.5062	0.6625	6.3					
H13	0.7481	0.5758	0.7709	6.3					
H14	0.6921	0.5762	0.9670	6.3					
H15	0.5832	0.5122	0.9819	6.3					
H22	0.667(3)	0.250(2)	0.747(4)	4.4(14)					
H23	0.713(4)	0.326(3)	0.783(5)	9.4(24)					
H24	0.656(3)	0.397(2)	0.701(4)	6.4(17)					
H25	0.540(4)	0.386(2)	0.599(5)	7.5(20)					
H26	0.483(3)	0.310(2)	0.568(4)	5.4(15)					
H32	0.508(3)	0.242(2)	0.413(4)	4.9(13)					
H33	0.405(4)	0.242(2)	0.278(5)	8.5(19)					
H34	0.264(4)	0.200(2)	0.325(5)	8.2(19)					
H35	0.252(4)	0.173(2)	0.498(5)	7.7(19)					
H36	0.360(3)	0.173(2)	0.627(4)	4.4(13)					
H42	0.659(3)	0.224(2)	0.484(4)	6.2(17)					
H43	0.775(5)	0.174(3)	0.428(6)	11.5(27)					
H44	0.7888	0.0855	0.4868	6.3					
H45	0.694(8)	0.054(4)	0.62(1)	6.4(14)					
H46	0.586(4)	0.109(2)	0.679(4)	6.9(18)					

^a Sämtliche Werte der Temperaturfaktoren sind mit 100 multipliziert. ^b Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern. ^c Die Koordinaten der symmetrieäquivalenten Atome der zweiten Molekülhälfte werden durch die Symmetrieeoperation $1-x, y, 3/2-z$ erzeugt. ^d Bei Wasserstoffatomen isotroper Temperaturfaktor $U(\cdot 100)$.

Tabelle 3

Charakteristische IR-Daten (cm^{-1}) der Komplexe **1a–e**

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO}(\text{term}))$	$\nu(\text{CO}(\text{Brücke}))$	Phase
1a	2071st ^a	1916sst	1708sst	KBr
	2080st	1921sst	1737sst	THF
1b	2080m	1921sst	1758Sch, 1720sst	KBr ^b
	2069m	1929sst	1716sst	CH_2Cl_2
1c	2062st	1951m, 1928sst	1723Sch, 1710sst	KBr
	2067st	1927sst	1714sst	CH_2Cl_2
1d	2056st	1906sst	1752Sch, 1712sst	KBr
	2068st	1926sst	1715sst	CH_2Cl_2
1e	2069st	1920sst, 1910Sch	1710sst, b	KBr
	2059st	1921sst	1729sst	CH_2Cl_2

^a ^{13}C -markierte Substanz (**1a'**): $\nu(\text{CN}) = 2015 \text{st cm}^{-1}$. ^b Sonstige Banden: 1585m, 1480m, 1437st ($\nu(\text{Ph})$) cm^{-1} .

zwischen 2060 und 2080 cm^{-1} angezeigt, die im $^{13}\text{C}(\text{CN})$ -markierten **1a'** auf einen Wert von 2015 cm^{-1} absinkt.

In den FAB-Massenspektren von **1b** und **1e** treten die Massenlinien des komplexen Anions—sein weiterer Zerfall ist neben der sukzessiven Abspaltung von CO hauptsächlich vom Verlust des [FeCp]-Fragments gekennzeichnet und hinterläßt $[\text{Fe}(\text{CN})\text{CpCO}]^-$ als Basispeak—und seiner jeweiligen Gegenkationen auf (Experimenteller Teil).

Mit je zwei Signalen für die Cyclopentadienylliganden sprechen auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1b** für einen terminal gebundenen Cyanoliganden. Zudem findet sich ein ^{13}C -Signal im für komplexe Cyanide typischen Bereich von 155 ± 20 ppm [20].

Bei genauerer Betrachtung erscheinen die ^1H -NMR-Signale der Cp-Gruppen jedoch ungewöhnlich breit, und dasjenige bei höherem Feld weist eine deutliche Schulter auf (Fig. 2a). Dies und das Wissen um die interessante Dynamik des Grundkörpers $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ und besonders seiner Isocyanidderivate bewogen uns, an **1b** temperaturabhängige ^1H -NMR- (und IR-) Untersuchungen durchzuführen*.

Fig. 2a zeigt die Cp-Signale in entscheidenden Phasen des dynamischen Geschehens. Das Hauptaugenmerk gilt dabei primär dem Hochtemperatur-Grenzspektrum und der ab etwa $+50^\circ\text{C}$ erfolgenden Koaleszenz sämtlicher Linien zu einer einzigen, erfordert doch die ihr zugrundeliegende Äquilibrierung der Cp-Gruppen die Annahme eines raschen Wechsels des CN-Liganden zwischen beiden Eisenatomen, wozu die ansonsten gemiedene Brückenposition passiert werden muß.

Mobilitäten von Cyanoliganden über den gesamten Komplex wurden unseres Wissens bisher nicht explizit beschrieben [21*], doch existieren zahlreiche Vorbilder in Form von Isocyanidderivaten mehrkerniger Metallcarbonyle gerade auch des hier diskutierten Typs [6,15]. Deren dynamischen Verhalten gehorcht bis in die Einzelheiten dem Adams–Cotton-Mechanismus, der sämtliche spektroskopischen Beob-

* Eine temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Untersuchung scheiterte an der Zersetzlichkeit des Cyanokomplexes in Lösung.

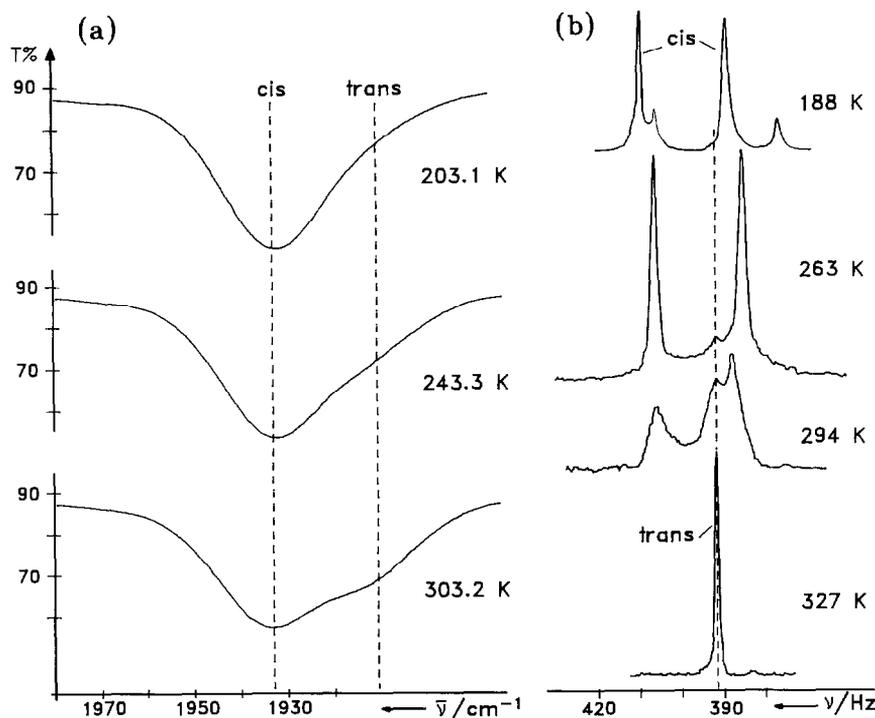


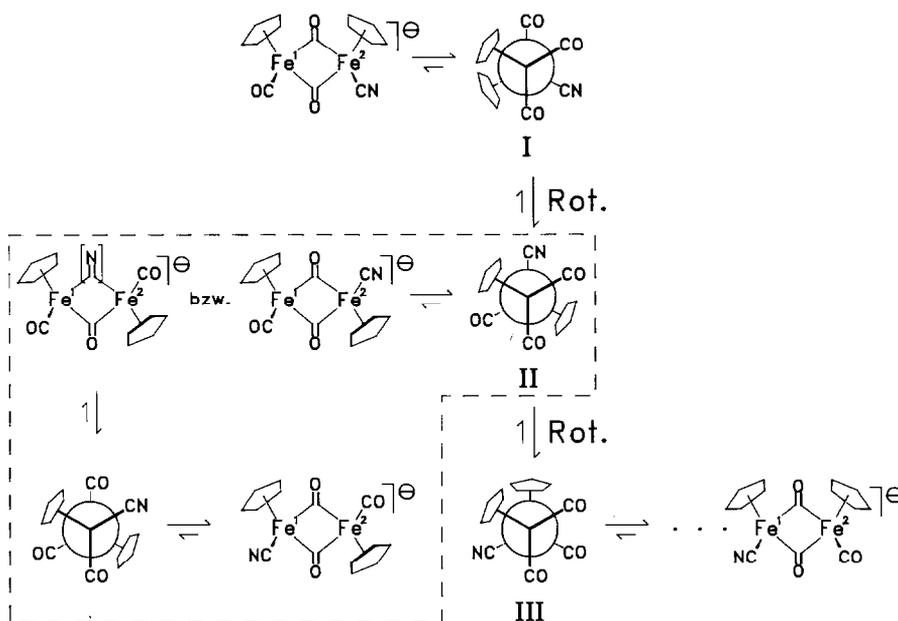
Fig. 2. (a) IR-Absorptionen der terminalen CO-Liganden von **1b** bei verschiedenen Temperaturen (CH_2Cl_2 ; $\Delta\tilde{\nu} = \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta T = \pm 0.1 \text{ K}$). (b) $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen der Cp-Liganden in **1b** in Abhängigkeit von der Temperatur (Aceton- d_6 ; $\Delta\tilde{\nu} = \pm 0.1 \text{ Hz}$, $\Delta T = \pm 1 \text{ K}$, $H_0 = 90 \text{ MHz}$).

achtungen mit aneinandergereihten Schrittfolgen der Art (a) paarweises Öffnen der CO(CNR)-Brücken, (b) Rotation um die Fe-Fe-Achse der brückengeöffneten Form und (c) Rückkehr *anti*-ständiger Liganden in die Brückenposition erklärt [6,22,23].

Die weitere Analyse des spektroskopischen Befundes (Fig. 2) ergibt, daß neben dem röntgenstrukturanalytisch gesicherten *cis*-Isomeren **1b** auch dessen *trans*-Form am Umlagerungsgeschehen beteiligt ist. Ihr sind die beiden intensitätsschwächeren $^1\text{H-NMR}$ -Signale im 188 K-Spektrum zuzuordnen, die bereits oberhalb 263 K koaleszieren. Die darin sich ausdrückende niedrige Aktivierungsbarriere wird vom Adams-Cotton-Mechanismus richtig vorausgesagt, da für den Cp-Äquilibrierungsprozeß aus der *trans*-Form Rotationsschritt (b) entfällt (Schema 1, umrandeter Teil). Ausgehend vom *cis*-Komplex wird die hierfür erforderliche *anti*-Stellung von CN und CO dagegen erst nach ein bzw. zwei ($2\pi/3$ -) Rotationen um die Fe-Fe-Bindung erreicht (Schema 1).

Über das Rotamer II kann es allerdings auch zur *cis-trans*-Isomerisierung kommen. Wie aus der Intensitätsabnahme der Signale der *cis*-Cp-Liganden ersichtlich, läuft tatsächlich eine solche oberhalb 263 K parallel zur Äquilibrierung der Cp-Liganden der *trans*-Form ab. Ein "Ausmitteln" der Cp-Liganden der *cis*-Form setzt erkennbar erst ab $+18^\circ\text{C}$ ein. Bei höheren Temperaturen münden jedoch alle Prozesse in die Dynamik der *trans*-Form.

Im $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ -Grundkörper beginnt die *cis-trans*-Isomerisierung schon unterhalb -44°C [24]. Offenbar bewirkt die negative Komplexladung in **1b** eine



Schema 1. Gekoppelte *cis-trans*-Isomerisierung und terminal-Brücke-terminal-Wanderung des CN-Liganden.

zusätzliche Energiebarriere für das Öffnen der Brücken, bei dem durch Rückbindung verfestigte Eisen-Kohlenstoffbindungen gelöst werden müssen [25*]. Ebenso vorstellbar ist jedoch, daß die Verlangsamung des Prozesses auf das Konto der Bildung der energetisch ungünstigen (σ, π -(?)) cyanoverbrückten Zwischenstufe geht (Schema 1).

Die nach $\Delta G^\ddagger = 4.57 T_c (9.87 + \log T_c/\Delta\nu)$ (T_c = Koaleszenztemp., $\Delta\nu$ = Resonanzfrequenzdifferenz der Kerne in den Ausgangspositionen) berechneten freien Aktivierungsenthalpien für die *cis-trans*-Isomerisierung ($\Delta G_{cis-trans}^\ddagger$, $T_c = 327$ K) und den Brücke-terminal-Austausch aus *cis*- und *trans*-Form ($\Delta G_{trans}^\ddagger$, $T_c = 291$ K; ΔG_{cis}^\ddagger , $T_c = 263$ K) sind ebenso wie die Geschwindigkeitskonstanten k_c ($k_c = 2.22\Delta\nu$) und Aktivierungsenergien E_a in Tab. 4 niedergelegt. Letztere sind entsprechenden Literaturwerten gegenübergestellt.

Die insgesamt hohen Beträge und der geringe Unterschied zwischen den E_a -Werten für die Cp-Ausmittlung in *cis*- und *trans*-Komplex weisen in der Tat auf

Tabelle 4a

Kinetische Parameter der *cis-trans*-Isomerisierung von $[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]^-$ ^a

ΔG^\ddagger (kcal/mol)	k_c (s ⁻¹)	E_a (kcal/mol)				
		a	b	c	d	e
16.7 ± 1	42 ± 10	17.2 ± 1	13 ± 2	15.3 ± 1	11.1 ± 1	16.7 ± 1.6
14.8 ± 1	42 ± 10	13.6 ± 1	—	—	11.2 ± 1	—
13.2 ± 1	59 ± 15	13.1 ± 1	—	—	7.1 ± 1	—

^a a: Werte aus dieser Arbeit; b: Lit. [24]; c: Lit. [22]; d: Lit. [25]; e: Lit. [26].

Tabelle 4b

Thermodynamische Parameter der *cis-trans*-Isomerisierung von $[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]^-$ ^a

	a	b	c	d	e	f
ΔH (kcal/mol)	0.7 ± 0.2	1.8 ± 0.4	2.4 ± 0.4	1.0 ± 0.2	0.9 ± 0.1	1.3 ± 0.5
ΔS (cal/mol·K)	1.7 ± 0.5	6.4 ± 1.7	8.9 ± 1.4	–	–	1.0 ± 0.5

^a a–c: Werte aus dieser Arbeit (Lösungsmittel CH_2Cl_2 (a), Aceton (b), DMSO (c)); d: Lit. [24]; e: Lit. [22]; f: Lit. [25].

eine besondere energetische Hemmung bei der Brückenöffnung hin, die für die Kinetik der Umwandlungsprozesse bestimmend ist. Im gleichen Sinne sind die aus Linienformanalysen der IR- und ^1H -NMR-Spektren in Fig. 2 erhaltenen Reaktionsenthalpien der *cis-trans*-Isomerisierung zu interpretieren (Tab. 4b), die in Größe und Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität gut übereinstimmen und sich in die Reihe publizierter Werte einfügen (Tab. 4 und Experimenteller Teil).

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon und in getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ [27], $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}]$ [28] und $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ [29] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt, die übrigen Chemikalien wurden im Handel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Als Bestrahlungsquelle für photochemische Reaktionen diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150 Hanau.

Verwendete Meßgeräte: IR: Beckman Spectrophotometer IR 4240, Perkin–Elmer Spectrophotometer IR 983 und Nicolet FT-IR 5SXC, NMR: JEOL FX 90Q und Bruker AM 270, MS: Varian MAT CH5 DF (FAB/Xenon, DMSO/Tetraethylenglycol), Elementaranalysen (C,H,N): Heraeus CHN-Rapid. Die Schmelzpunkte (Gallenkamp Melting Point Apparatus) sind unkorrigiert. Die in die Analysen einberechneten Lösungsmittelgehalte (Aceton, 1,2-Dimethoxyethan) wurden ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.

1. Natrium-tricarbonyl(cyano)bis(η -cyclopentadienyl)diferrat (**1a**)

In einem 1 l-Rundkolben wird eine Lösung von 7.0 g (0.02 mol) $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ in 200 ml 1,2-Dimethoxyethan mit 1.0 g frisch pulverisiertem NaCN (leichter Überschuß) versetzt und 24 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der aus der dunkelgrünen Reaktionslösung ausgefallene feinkristalline Niederschlag abfiltriert und mit insgesamt 200 ml Ether gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich weiterer Cyanokomplex gewinnen, wodurch sich die Ausbeute auf ca. 90% erhöht. Festes **1a** enthält pro Formeleinheit zwei Moleküle 1,2-Dimethoxyethan angelagert, die selbst nach intensivem Trocknen im Hochvak. im Kristallgitter verbleiben. Die Substanz ist im Tiefkühlschrank unter Schutzgas einige Wochen haltbar, in polaren Lösungsmitteln (Aceton, THF) erfolgt langsame Zersetzung. **1a** bildet rotbraune Kristalle mit Fp. 147–149 °C (Zers.) Ausbeute: 10.0 g (90%). Analyse: Gef.: C, 47.11; H, 4.83; N, 2.33. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{NNaO}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ (555.16) ber.: C, 47.60; H, 5.45; N, 2.52%.

Das ^{13}C -markierte $\text{K}[\text{Fe}_2(^{13}\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]$ (**1a'**) wurde in einem kleinen Ansatz analog **1a** hergestellt.

2. Bis(triphenylphosphan)iminium-tricarbonyl(cyano)bis(η -cyclopentadienyl)diferrat (**1b**)

(a) Die Lösung von 2.0 g (3.6 mmol) **1a** in 300 ml Aceton wird filtriert und zu einer Suspension von 2.1 g (3.6 mmol) $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ in 40 ml Aceton getropft. Man engt auf etwa 50 ml ein und filtriert vom ausgefallenen NaCl ab. Anschließend wird die Lösung mit 50 ml Ether überschichtet, worauf sich dunkelgrüne, im Durchlicht jedoch rot erscheinende Prismen bilden, die zwei Moleküle Aceton in das Kristallgitter eingebaut enthalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Ether ist das Produkt (Fp. 191°C) analysenrein. Ausbeute: 3.3 g (91%). Analyse: Gef.: C, 66.45; H, 5.59; N, 2.56. $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (1006.68) ber.: C, 66.82; H, 5.21; N, 2.78%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 7.62 (m, Ph, 30H); 4.48 und 4.33 (s, Cp, 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{DMSO-}d_6$): δ 283.8 (s, CO(Brücke)); 215.5 (s, CO(term)); 144.4 (s, CN); 135–129 (m, Ph); 85.7 und 85.0 (s, Cp). MS (pos-FAB, m/z): 538 ($[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$, 77%); (neg-FAB): 352 ($[\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]^-$, 53); 324 ($[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_2]^-$, 12); 296 ($[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})]^-$, 9); 268 ($[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2]^-$, 19); 175 ($[\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}(\text{CO})]^-$, 100); 147 ($[\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}]^-$, 31).

(b) 1.42 g (4.1 mmol) $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ werden in 100 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst, mit 2.26 g (4.12 mmol) $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{CN}$ versetzt und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter 2(a). Ausbeute: 1.9 g (47%).

3. Tetraethylammonium-tricarbonyl(cyano)bis(η -cyclopentadienyl)diferrat (**1c**)

Eine Lösung von 3.54 g (10 mmol) $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ in 350 ml Acetonitril wird bei -20°C mit einer UV-Lampe 24 h bestrahlt. Die Farbe der Lösung verändert sich dabei allmählich von Rot nach Dunkelgrün. Anschließend wird mit 1.56 g (10 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{CN}$ versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. entfernt und der Rückstand in 100 ml Aceton aufgenommen. Nach Filtration und Einengen auf das halbe Lösungsvolumen wird mit der doppelten Menge Ether überschichtet. Bei -78°C fällt **1c** in Form schwarzgrüner Nadeln (Fp. $161\text{--}162^\circ\text{C}$) aus, die aus Aceton/Ether umkristallisiert werden. Ausbeute: 0.51 g (11%). Analyse: Gef.: C, 53.41; H, 6.69; N, 5.58. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_3$ (482.18) ber.: C, 54.80; H, 6.27; N, 5.81%. $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 4.52 und 4.32 (s, Cp, 10H); 3.51–3.43 (m, NCH_2 , 8H); 1.43–1.27 (m, CH_3 , 12H).

4. Tetra-*n*-butylammonium-tricarbonyl(cyano)bis(η -cyclopentadienyl)diferrat (**1d**)

Die filtrierte Lösung von 1.0 g (1.8 mmol) **1a** in 150 ml Aceton wird zu einer Suspension von 0.58 g (1.8 mmol) $[\text{N}^n\text{Bu}_4]\text{Br}$ in 40 ml Aceton getropft. Einengen auf 40 ml, Filtrieren und Überschichten mit Ether ergeben ein dunkelgrünes Pulver, das aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert wird. Es entstehen 0.91 g (85%) dunkelrote Nadeln mit Fp. 121°C . Analyse: Gef.: C, 59.77; H, 7.59; N, 4.84. $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_3$ (594.40) ber.: C, 60.62; H, 7.80; N, 4.71%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 4.46 und 4.33 (s, Cp, 10H); 2.55 (m, NCH_2 , 8H); 1.15 (m, CH_2CH_2 , 16H); 0.90 (m, CH_3 , 12H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 286.3 (s, CO(Brücke)); 85.8 und 85.4 (s, Cp); 58.1 (NCH_2); 23.6 (CH_2); 19.7 (CH_2); 13.7 (CH_3).

5. Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(cyano)bis(η -cyclopentadienyl)diferrat (**1e**)

Die Lösung von 1.0 g (1.8 mmol) **1a** in 100 ml Aceton wird zu einer kräftig gerührten Suspension von 675 mg (1.8 mmol) $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ in 20 ml Aceton getropft. Filtration, Einengen der Lösung auf das halbe Volumen und Überschichten mit Ether liefern ein dunkelgrünes, feinkristallines Pulver, das aus Aceton/Ether (1/4)

umkristallisiert wird. Dunkelgrüne Rhomben (Fp. 164°C), Ausbeute: 1.1 g (88%). Analyse: Gef.: C, 65.10; H, 4.68; N, 2.34. $C_{38}H_{30}Fe_2NO_3P$ (691.33) ber.: C, 66.02; H, 4.37; N, 2.03% MS (pos-FAB, m/z): 339 (PPh_4^+ , 100); 262 (PPh_3^+ , 6); (neg-FAB): 352 ($[Fe_2(CN)Cp_2(CO)_3]^-$, 68); 324 ($[Fe_2(CN)Cp_2(CO)_2]^-$, 16); 175 ($[Fe(CN)Cp(CO)]^-$, 53); 147 ($[Fe(CN)Cp]^-$, 29).

5. Röntgenstrukturanalyse von **1b**

Einkristalle einer für die Strukturuntersuchung ausreichenden Qualität und Größe (Tab. 5) wurden aus einer Aceton/n-Hexan-Mischung bei $-25^\circ C$ erhalten. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen machten die Raumgruppen Ic oder $I2/c$ wahrscheinlich, wobei die innenzentrierte Aufstellung wegen des wesentlich günstigeren Winkels β anstelle des konventionellen C -Gitters (Nr. 15) gewählt wurde. Die Rechnungen erfolgten zunächst in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $I2/c$, in der Kation und Anion spezielle Lagen innehaben. Die Koordinaten des Eisenatoms ließen sich mittels direkter Methoden (MULTAN77) bestimmen. In einer Folge von Differenz-Fourier-Synthesen (X-RAY76) wurden sodann die restlichen Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit lokalisiert. Rechnungen in der azentrischen Raumgruppe Ic mit einem vollständigen Satz an Atomparametern ergaben zwar einen geringfügig verbesserten R -Wert, jedoch mußten dafür erheblich größere Standardabweichungen in den Atom- und Bindungsparametern in Kauf genommen werden. Die Besetzung der Heteroatomlagen X bzw. X' mit Stickstoff statt wie in den vorangegangenen Rechnungen mit Sauerstoffatomen führte weder

Tabelle 5

Kristall- und Meßdaten von **1b**

Formel	$C_{50}H_{40}Fe_2N_2O_3P_2 \cdot 2Aceton$
Molmasse	1006.68
Habitus	dunkelgrüne Prismen
Abmessungen	0.40 · 0.38 · 0.24 mm ³
Raumgruppe	$I2/c$
Gitterkonstanten	$a = 15.709(3)$, $b = 26.482(5)$, $c = 12.124(3)$ Å $\beta = 91.98(2)^\circ$
Zellvolumen	5040.6 Å ³
Moleküle/Zelle	$Z = 4$
Strahlung	Mo- K_α : $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	$T = 20^\circ C$
Meßbereich	$4.0 \leq 2\theta \leq 50^\circ$
Scan-Modus	ω -scan
Linearer Absorptionskoeff.	$\mu(Mo-K_\alpha) = 7.21$ cm ⁻¹
Gerät	STOE-Vierkreis-Diffraktometer
Gemessene Reflexe	4632
davon unabhängig	4450
davon beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$)	3687
Verfeinerte Parameter	336
R -Wert (R_w)	5.5% (6.3%)
Wichtungsschema	Einheitsgewichte
Max. Restelektronendichte	0.52 e/Å ³
Max. Parameterveränderungen im letzten Verfeinerungszyklus	0.42 σ

zu einer signifikanten Verbesserung des R -Wertes, noch zu sinnvolleren Temperaturfaktoren. Offenbar ist das Stickstoffatom bzw. der CN-Ligand auf beide Molekülnähen (statisch) verteilt und somit kristallographisch nicht beweglich zu machen. Den abschließenden isotropen und anisotropen Verfeinerungszyklen lag wieder die Raumgruppe S_6 zugrunde. Absorptionskorrektur (ABSOR) und Wichtung erbrachten keine Verbesserung der Standardabweichungen.

Das laut Elementaranalyse in der Verbindung enthaltene Lösungsmittel ist in der asymmetrischen Einheit auf mindestens zwei Positionen verteilt; in der Differenz-Fourier-Synthese wurden Maxima unter annähernd sinnvollen Winkeln und Abständen für zwei Acetonmoleküle gefunden, deren Verfeinerung mit halbem Besetzungsgrad jedoch zu keinem befriedigendem Ergebnis führte.

Dagegen konnten die Cp-Wasserstoffatome der Differenz-Fourier-Synthese nicht entnommen werden, wohl wegen der aus den Schwingungsellipsoiden ersichtlichen starken Libration des Cp-Rings (Fig. 1). Ihre Koordinaten wurden errechnet und bei den Verfeinerungen festgehalten (Tab. 2).

6. Temperaturabhängige IR- und ^1H -NMR-Messungen und Auswertung

Für die IR-Messungen wurde eine Dichlormethanolösung von **1b** der Konzentration $0.35 \cdot 10^{-3}$ mol/l, für die ^1H -NMR-Messungen in Aceton (Temperaturbereich 188–303 K) und DMSO (Temperaturbereich 296–327 K) 0.2 M-Lösungen verwendet. Aus den Spektren wurden mittels Linienformanalysen [30] die Konzentrationen an *cis*- und *trans*-[N(PPh₃)₂][Fe₂(CN)Cp₂(CO)₃] ermittelt und daraus nach $K(T) = c(\textit{trans}\text{-Komplex})/c(\textit{cis}\text{-Komplex})$ die Gleichgewichtskonstanten errechnet. Die graphische Auswertung der Funktion $\ln K(T) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$ ergab die ΔH - und ΔS -Werte für die *cis*-*trans*-Isomerisierung in den verschiedenen Solventien (Tab. 4b) [31]. Die ΔG_{298} -Werte in CH₂Cl₂, Aceton und DMSO sind in der erwarteten Weise mit den Lösungsmittelpolaritäten $[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$, ϵ = Dielektrizitätskonstante] korrelierbar [32].

Die freien Aktivierungsenthalpien in Tab. 4a wurden aus den Koaleszenztemperaturen und den entsprechenden Resonanzfrequenzdifferenzen erhalten (vgl. Ergebnisse, 3).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen" für die großzügige finanzielle Förderung unserer Arbeiten. Herrn Dr. M. Moll (Erlangen) gilt unser Dank für Hinweise auf nichtveröffentlichtes NMR-Material.

Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer, F. Degel und G. Beck, Chem. Ber., 120 (1987) 29.
- 2 W.P. Fehlhammer, F. Degel und G. Beck, Chem. Ber., 120 (1987) 461.
- 3 E. Bär und W.P. Fehlhammer, J. Organomet. Chem., 353 (1988) 197.
- 4 W. Weigand, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber., 123 (1990) 439.
- 5 A.J. Deeming, S. Donovan-Mtunzi, S.E. Kabir, A.J. Arce und Y. De Sanctis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 1457.

- 6 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 513.
- 7 U. Wannagat, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 6 (1964) 225.
- 8 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 25.
- 9 H. Behrens, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 1.
- 10 P. Würstl, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1978.
- 11 Über diverse Addukte des isoelektronischen $\text{Na}[\text{Mn}_2(\text{CN})(\text{CO})_9]$ mit Donormolekülen wie Aceton, Acetonitril oder Diethylether berichten H. Behrens, P. Würstl, P. Merbach und M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 456 (1979) 16.
- 12 S.A. Goldfield und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 770.
- 13 R.F. Bryan, P.T. Greene, M.J. Newlands und D.S. Field, *J. Chem. Soc. A (London)*, (1970) 3068.
- 14 R.F. Bryan und P.T. Greene, *J. Chem. Soc. A (London)*, (1970) 3064.
- 15 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organoiron Compounds C4, 8. Auflage, Springer, Berlin, 1981.
- 16 Vgl. z.B.: R.D. Wilson und R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7601.
- 17 A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A (London)*, (1968) 1319.
- 18 J. Bellerby, M.J. Boylan, M. Ennis und A.R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1185.
- 19 J.A.S. Howell und A.J. Rowan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 503.
- 20 H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- 21 Allerdings kennt man asymmetrische (σ, π)-bindende Cyanobrücken, die "Scheibenwischer-artig" zwischen den verbrückten Metallen oszillieren: M.D. Curtis, K.R. Han und W.M. Butler, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2096; H.C. Aspinall, A.J. Deeming und S. Donovan-Mtunzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2669; S.P. Deraniyagala und K.R. Grundy, *Inorg. Chim. Acta*, 84 (1984) 205.
- 22 R.D. Adams und F.A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 153; idem, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6589.
- 23 R.D. Adams und F.A. Cotton in L.M. Jackman und F.A. Cotton (Hrsg.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1975.
- 24 J.G. Bullitt, F.A. Cotton und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2155.
- 25 Praktisch den gleichen Effekt hat die Alkylsubstitution am Cp-Ring von $[\text{MCp}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$): O.A. Gansow, A.R. Burke und W.D. Vernon, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5817.
- 26 J.G. Bullitt, F.A. Cotton und T.J. Marks, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 671.
- 27 J.K. Ruff und W.J. Schlientz, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 84.
- 28 A. Martinsen und J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, A, 31 (1977) 645.
- 29 R.B. King und F.G.A. Stone, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 110.
- 30 A. Khuen, IR- und NMR-Linienformanalyse-Programm, unveröffentlicht.
- 31 A. Khuen, Lineare Regression-Programm, unveröffentlicht.
- 32 C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.