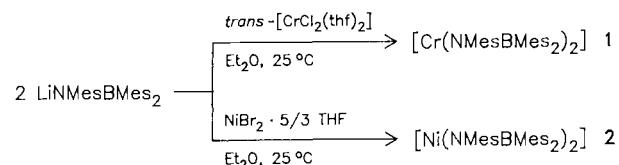


- [1] Übersicht: F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 275.
- [2] K. C. Caster, L. D. Quin, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5831.
- [3] G. Fritz, T. Vaahs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 552 (1987) 18.
- [4] 1.3 g (3.2 mmol) **1** · THF werden in 15 mL Toluol suspendiert und 0.6 g (3.2 mmol) **2** bei 0°C zugegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung ( $C_2H_4$ ) wird die Lösung 2 h bei -40°C gerührt, wobei sie klar bleibt und die Farbe sich von Orange nach Gelb ändert. Nach 2 d bei -78°C fällt **3** als gelber, feinkristalliner Niederschlag aus. **3** läßt sich aus Toluol umkristallisieren. Ausbeute: 0.5 g (1 mmol, 31%).  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$  = 20.6 (dd,  $P^1$ ), -88.9 (dd,  $P^2$ ), 175.6 (dd,  $P^3$ );  $J_{12}$  = -252,  $J_{13}$  = 40,  $J_{23}$  = -683 Hz.
- [5] M. Schlosser, K. F. Christmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 708 (1967) 1.
- [6] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3545, 3556.
- [7] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 226.
- [8] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 63.
- [9] Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **4** treten drei und nicht vier Signalgruppen auf, weil eine  $PtBu_2$ -Gruppe *trans* zu den übrigen steht:  $\delta$  = 67 (1P), 47 (2P). Im Signal  $\delta$  = -163 (3P, typisch für Dreiringhochfeldverschiebung) überlagern sich die beiden Signalgruppen der drei endocyclischen P-Atome. Massenspektrum: 528.2631 ( $M^+$ ), 471.1945 ( $M^+ - tBu$ ). - **5** kristallisiert bei -20°C aus dem Reaktionsgemisch.  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$  = 63 ( $P_{\text{Subst}}$ ), -43 ( $P_{\text{Ring}}$ );  $J_{PP}$  = -329 Hz. Massenspektrum:  $m/z$  708.3562 ( $M^+$ ), 559.2389 ( $M^+ - PtBu_2$ ), 533.1407 ( $M^+ - 3 tBu$ ). - Die Verbindungen **4** und **5** sind aus der Zersetzung von  $tBu_2P-P(SiMe_3)-P(SiMe_3)_2$  bekannt (G. Fritz, T. Vaahs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 85). Sie bilden sich aus diesem bei 65°C (15 h) unter bevorzugter Abspaltung von  $P(SiMe_3)_3$  [Nebenprodukt  $tBuP(SiMe_3)_2$ ], was das intermediente Auftreten von **6** nahelegt.
- [10] Für die Afbangreaktionen wurde **1** in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (oder Cyclohexen) gelöst und bei 0°C mit **2** versetzt. Die Reaktionslösung wurde 5 d bei 20°C gerührt. Dabei bildete sich stets eine orange, klare Lösung, die sich langsam durch ausfallendes LiBr trübe. Ansatz für **7** und **8**: 0.5 g (1.21 mmol) **1**, 10 mL 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 0.22 g (1.21 mmol) **2**. Ansatz für **9**: 1.0 g (2.42 mmol) **1**, 15 mL Cyclohexen, 0.44 g (2.42 mmol) **2**. -  $^{31}P$ -NMR-Daten (bei **7** und **8** Spektrum der Reaktionslösung): **7**:  $\delta$  = 45.3 ( $P^A$ ), -48.7 ( $P^B$ );  $J_{BB}$  = -277,  $J_{AB}$  = -329,  $J_{AA}$  = 65,  $J_{AA} \leq 1$  Hz. - **8**:  $\delta$  = 34.5 (d,  $P^1$ ), -189.0 (d,  $P^2$ );  $J_{12}$  = -233 Hz. - **9**:  $\delta$  = 65.5 (d,  $P^2$ ), -225.0 (d,  $P^1$ );  $J_{12}$  = -220 Hz. - Die Bildung von **7** entspricht dem Ablauf der Reaktion von  $tBuP-P-SiMe_3$  [aus  $tBuClP-P(SiMe_3)_2$ ] mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien [G. Fritz, H. Fleischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck] sowie dem der Reaktionen von  $tBu_2P-P=tBu$  [aus  $tBu_2P-P(SiMe_3)_2-PCl/tBu$ ] und  $tBu_2P-P=P-SiMe_3$  [aus  $tBu_2P-P(Cl)-P(SiMe_3)_2$ ] mit Cyclopentadien [G. Fritz, T. Vaahs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 552 (1987) 34].

Wir haben kürzlich gezeigt, daß mit Borylamidoliganden  $^{\ominus}NRBMes_2$  ( $R = Ph$  oder  $Mes$ ) niedrige Koordinationszahlen an Mangan erreicht werden, da sie weitergehende Assoziationen verhindern<sup>[5]</sup>. Dies ist einerseits auf den hohen Raumbedarf der Liganden, andererseits auf die merklich geringere Neigung der freien Elektronenpaare am Stickstoff zur Brückenbildung zurückzuführen. Wir beschreiben jetzt die Synthese und strukturelle Charakterisierung der Komplexe  $[M(NMesBMes_2)_2]$  (**1**,  $M = Cr$ ; **2**,  $M = Ni$ ), der ersten<sup>[10]</sup> neutralen Verbindungen mit zweifach koordiniertem  $Cr^{II}$  bzw.  $Ni^{II}$ .

Die Komplexe **1** und **2** wurden in mäßigen Ausbeuten aus dem Lithiumborylamid  $LiNMesBMes_2$ <sup>[5]</sup> und *trans*- $[CrCl_2(\text{thf})_2]$  bzw.  $NiBr_2 \cdot 5/3$  THF<sup>[11]</sup> synthetisiert (Schema 1). Der Chromkomplex **1** wurde aus Hexan in Form grüner Kristalle ( $F_p = 195^\circ\text{C}$ ) erhalten (Struktur siehe Abb. 1).



Schema 1. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

Am auffallendsten ist der Winkel N1-Cr-N2, der mit 112.3(3)° stark von der erwarteten annähernden Linearität abweicht. Die Abstände Cr···C10 und Cr···C39 (ca. 2.39 Å) sind viel kürzer als die entsprechenden Abstände im bereits beschriebenen Mn-Analogen  $[Mn(NMesBMes_2)_2]$  **3** (2.536(5) Å)<sup>[5]</sup>, obwohl die Radien von Cr und Mn ähnlich sind. Weiterhin sprechen die Winkel, die die Bindungen B1-C10 und B2-C37 mit den jeweiligen Mesitylenebenen bilden (10.2 bzw. 15.2°), für mäßig starke Cr···C-Wechselwirkungen. Die Asymmetrie der beiden B-C-Bindungen und der N-B-C-Winkel innerhalb eines Liganden stützt ebenfalls diese Ansicht. Zwei weitere strukturelle Aspekte verdienen Beachtung: 1. Die Verdrillungs-

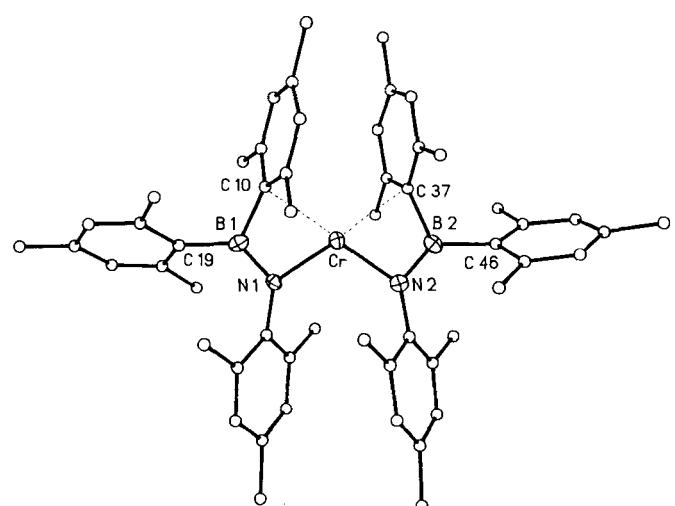
## $[M(NMesBMes_2)_2]$ ( $M = Cr, Ni$ ), stabile, verzerrt zweifach koordinierte $d^4$ - und $d^8$ -Komplexe\*\*

Von Ruth A. Bartlett, Hong Chen und Philip P. Power\*

Komplexe mit dreifach koordinierten Metallzentren sind in großer Zahl und von vielen Übergangsmetallen bekannt<sup>[1,2]</sup>. Stabile Spezies mit zweifach koordiniertem Übergangsmetall sind aber, abgesehen von  $d^{10}$ -Komplexen, äußerst selten. Gegenwärtig weist die Liste der Übergangsmetalle, die ungeladene Komplexe mit zweifach koordiniertem Metallzentrum und unvollständig besetzten Schalen bilden, nur Mn<sup>[3-6]</sup>, Fe<sup>[6,7]</sup> und Co<sup>[6,7]</sup> auf; Liganden sind im Fall von Mn einige sperrige Alkyl-<sup>[3,4]</sup> und Amid-<sup>[5,6]</sup> und für Fe und Co Silylamidgruppen<sup>[6,7]</sup>. Bis(silylamido)nickelkomplexe wie  $[Ni\{N(SiMe_3)_2\}_2]$  scheinen instabil<sup>[8]</sup>, homoleptische  $Ni^{II}$ -Alkylkomplexe gänzlich unbekannt zu sein. Ebenso sind keine homoleptischen monomeren, wohl aber höher koordinierte basenstabilisierte Alkyl- und Amidoderivate von  $Cr^{II}$  beschrieben worden<sup>[9]</sup>.

[\*] Prof. P. P. Power, R. A. Bartlett, H. Chen  
Department of Chemistry, University of California  
Davis, CA 95616 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert.



winkel zwischen den Ebenen der Bor- und der Stickstoffsubstituenten betragen in beiden Liganden  $11.1^\circ$ ; dies und die mittlere B-N-Bindungslänge von  $1.377(13)$  Å zeigen eine unverminderte p-p- $\pi$ -Wechselwirkung bei beiden B-N-Bindungen an<sup>[5]</sup>. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen Cr-N1-C10 und Cr-N2-C37 ist  $18.7^\circ$ , während für eine quasitetraedrische Umgebung ein Winkel näher  $90^\circ$  zu erwarten ist. Die Koordination des Metallzentrums ist daher eher als verzerrt quadratisch-planar denn als verzerrt tetraedrisch wie in **3** oder fast linear wie in **2** zu betrachten. Die quadratisch-planare Koordination ist natürlich für eine Vielzahl von d<sup>4</sup>-Komplexen belegt, z. B. für *trans*-[Cr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>]<sup>[9]</sup>.

Die Struktur des dunkelroten Nickelkomplexes **2** ( $F_p = 165^\circ\text{C}$ ) zeigt Abbildung 2. Hauptsächlich interessierende Strukturmerkmale sind der große, fast einer linearen Anordnung entsprechende Winkel N1-Ni-N2 von  $167.9(1)^\circ$  und eine bei einem Abstand von  $2.611(3)$  Å mögliche Ni $\cdots$ C19-Wechselwirkung. Diese beiden Werte stehen in scharfem Kontrast zu den bei **1** gefundenen Verzerrungen. Die (relativ geringen) Abweichungen von der Linearität sind möglicherweise auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen. Trotzdem gibt es eine gewisse Asymmetrie bei den B-C-Bindungen und den N-B-C-Winkeln. Diese Asymmetrien spiegeln aber nicht den großen N-Ni-N-Winkel oder die Ni $\cdots$ C-Kontakte über größere Entfernung wider. Die kurzen B-N-Bindungen und die kleinen Verdrillungswinkel ( $13.5^\circ$ ) zwischen den Ebenen der B- und der N-Substituenten zeigen, daß die B-N-Doppelbindung erhalten blieb.

Die strukturellen Unterschiede zwischen **1** und **2** haben vermutlich sterische<sup>[13]</sup> und elektronische Ursachen. Die geringere Größe des Ni-Atoms begünstigt einen größeren N-M-N-Winkel. Der größere Atomradius von Chrom ermöglicht kleinere Winkel, und die d<sup>4</sup>-Konfiguration ist wahrscheinlich der Grund für die quasi quadratisch-planare Struktur. Auch ist ein Nickelzentrum elektronenreicher als ein Chromzentrum und zeigt somit eine geringere Neigung, durch strukturelle Verzerrung eine höhere Elektronendichte zu erreichen. Auch der Vergleich der mittleren B-N-Abstände in **1** ( $1.377(13)$  Å) und **2** ( $1.412(4)$  Å) stützt möglicherweise diese Ansicht. Man kann argumentieren, der Wert für **2** sei größer, weil das elektronenreichere Nickelzentrum leichter Elektronendichte in das B-N- $\pi^*$ -Orbital übertragen kann, was zu einer Schwächung

der B-N-Bindung führt. Größere Klarheit ist jedoch erst nach der Synthese und spektroskopischen Charakterisierung von Komplexen mit einer größeren Vielfalt an Liganden und Übergangsmetallen zu erwarten. Eine andere Erklärung geht davon aus, daß aufgrund des größeren Atomradius von Cr die Cr-N-Bindung in **1** einen ausgeprägter ionischen Charakter zeigt als die Ni-N-Bindung in **2**. Die negative Partialladung am Stickstoff ist somit in **1** größer als in **2**, so daß auch die B-N- $\pi$ -Wechselwirkung in **1** stärker sein sollte.

Von **1** und **2** wurden Absorptionsspektren in Toluol bei Raumtemperatur aufgenommen. **1** zeigte zwei Absorptions bei  $\lambda = 16030$  ( $\varepsilon = 252$ ) und  $12530$  cm<sup>-1</sup> (77). Dies ist in Einklang mit der Struktur im Kristall, schließt aber andere Konformationen in Lösung nicht aus. Der intensiver farbige Komplex **2** hat drei Absorptions:  $\lambda = 28985$  ( $\varepsilon = 1200$ ),  $23060$  (1100),  $17480$  cm<sup>-1</sup> (914). Ohne Vergleichsdaten von anderen Komplexen ist es schwierig, aus diesen Spektren Schlüssefolgerungen bezüglich der Struktur zu ziehen. Magnetische Messungen (Evans-Methode<sup>[14]</sup>) an **1** und **2** bei  $25^\circ\text{C}$  sprechen für eine high-spin-Konfiguration von **1**. Im Fall von **2** konnten weder paramagnetisch verschobene Signale noch unterschiedliche Umgebungen für die Mesitylgruppen nachgewiesen werden.

Eingegangen am 26. August,  
veränderte Fassung am 31. Oktober 1988 [Z 2943]

CAS-Registry-Nummern:

**1**-Hexan: 119038-80-1 / **2**: 119011-38-0 / *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(thf)]: 15604-50-9.

- [1] P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* 24 (1977) 1; D. C. Bradley, *Chem. Br.* 11 (1975) 393.
- [2] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava: *Metal and Metalloid Amides*, Ellis-Horwood, Chichester 1980; G. K. Barker, M. F. Lappert, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 734.
- [3] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1380.
- [4] R. A. Andersen, A. Haaland, K. Rypdal, H. V. Volden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1807.
- [5] R. A. Bartlett, X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4851. – Andere strukturell charakterisierte Lithiumborylamide: P. Paetzold, C. Pelzer, R. Boese, *Chem. Ber.* 121 (1988) 51. – In den Übergangsmetallkomplexen  $[\text{M}(\text{NB}(\text{Et})\text{C}(\text{Me})\text{SiMe}_2)_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) (R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *ibid.* 120 (1987) 669) verhindert die Borylamidgruppe die Assoziation über Amidbrücken nicht.
- [6] R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7563. Stabile Cr<sup>II</sup>- oder Ni<sup>II</sup>-Komplexe mit diesem Liganden ( $\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2$ ) wurden bisher nicht isoliert.
- [7] R. A. Andersen, J. C. Green, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Faegri, A. Haaland, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1782. Auch von  $[\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_2)_2)_2]$  ist bekannt, daß es in Lösung monomer ist: D. C. Bradley, K. J. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2058.
- [8]  $[\text{Ni}(\text{N}(\text{SiMe}_2)_2)_2]$  und allem Anschein nach auch andere Nickel(II)-silylamide sind bei Raumtemperatur instabil: H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* 95 (1964) 1099; vgl. [6]. Das Dimer  $[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_2]$  ist jedoch stabil: H. Hope, M. M. Olmstead, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 712.
- [9] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, C. W. Newing, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 567.
- [10] Lineare Koordination für Nickel wurde im Ion  $[\text{NiO}_2]^{2-}$  beobachtet: B. Nowitzki, R. Hoppe, *Croat. Chem. Acta* 57 (1984) 537. – Durch Elektronenbeugung in der Gasphase wurde für monomeres  $\text{CrCl}_2$  bei hoher Temperatur (ca.  $1100\text{ K}$ ) eine gebogene Struktur nahegelegt, wenn auch der Nachweis zur Zeit noch nicht ganz schlüssig zu sein scheint: M. Hargittai, O. V. Dorofeeva, J. Tremmel, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3963.
- [11] Beide Ausgangsmaterialien, die strukturell charakterisiert worden sind, wurden durch Soxhlet-Extraktion der wasserfreien Metalldihalogenide mit THF erhalten. Das blaßblaue *trans*-[CrCl<sub>2</sub>(thf)] ist quadratisch-planar mit axialen Metall-Halogenid-Wechselwirkungen über große Entfernung. Die Struktur der lachsroten  $\text{NiBr}_2 \cdot 5/3\text{THF}$  weist unendliche Ketten eckenverknüpft *trans*-[NiBr<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>]-Oktaeder auf, wobei jedem dritten Nickelatatom ein axiales THF-Molekül fehlt.
- [12] Kristalldaten bei  $130\text{ K}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å). **1**:  $a = 16.496(4)$ ,  $b = 16.286(4)$ ,  $c = 19.335(7)$  Å,  $\beta = 91.31(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ , mono-

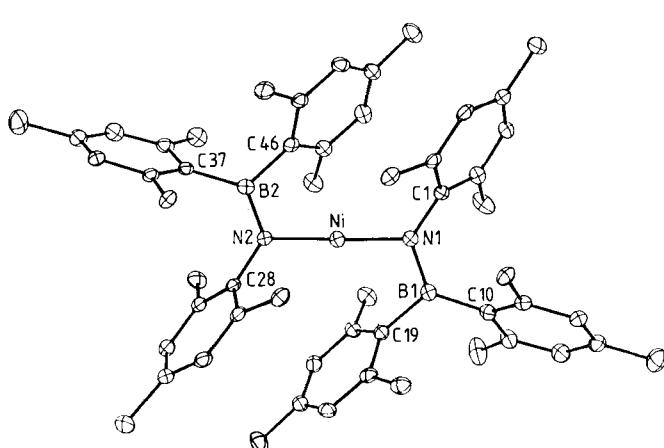
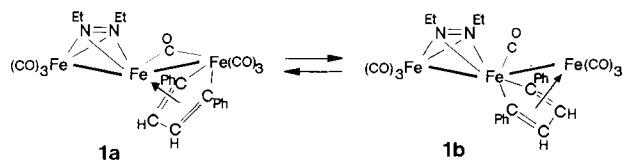


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall [12]. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni-N1 1.867(2), Ni-N2 1.865(2), N1-B1 1.411(4), N2-B2 1.412(4), B1-C10 1.595(3), B1-C19 1.617(4), B2-C37 1.596(3), B2-C46 1.619(4), N1-C1 1.424(4), N2-C28 1.428(3), Ni $\cdots$ C19 2.611(3), Ni $\cdots$ C46 2.703(3), N1-Ni-N2 167.9(1), N1-B1-C10 125.6(3), N1-B1-C19 111.9(2), N2-B2-C37 126.0(3), N2-B2-C46 112.8(2).

triklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $R=0.09$ . – **2**:  $a=11.447(5)$ ,  $b=13.720(6)$ ,  $c=15.896(7)$  Å,  $\alpha=103.46(3)$ ,  $\beta=101.61(3)$ ,  $\gamma=100.04(3)$ °,  $Z=2$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $R=0.046$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturer untersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53425, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] Die Struktur von  $[\text{Ni}(\text{NPhBMes}_2)_2]$  im Kristall wurde ebenfalls bestimmt. Der N-Ni-N-Winkel ist mit  $135.7(1)$ ° viel kleiner als der von **2**. Diese Beobachtung verdeutlicht die Bedeutung der Ligandengröße für die Struktur dieser Komplexe.

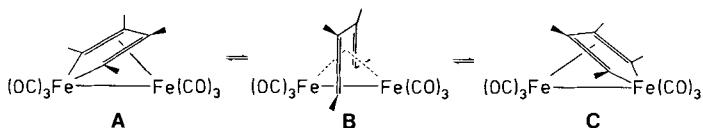
- [14] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2005.



## Zwei Ferrol-Isomere im Gleichgewicht: Experimentelle Bestätigung einer alten Hypothese\*\*

Von Miklos Tasi, Anne K. Powell und  
Heinrich Vahrenkamp\*

An die 100 Ferracyclopentadienyl-Eisen-Komplexe (oder Ferrole) sind nach 30 Jahren extensiver Untersuchungen zur Chemie der Eisencarbonyl-Alkin-Verbindungen bekannt<sup>[1]</sup>. Zahlreiche strukturelle und spektroskopische Studien haben die Vorstellung bestätigt, daß in derartigen Dieisen-Komplexen des Typs **A** die Ferracyclopentadienyl-Einheit tatsächlich als  $\pi$ -Ligand für die  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit dient<sup>[1,2]</sup>. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen ist auch die Vermutung, daß für den Seitenwechsel des Ferrol-Rings gemäß **A**  $\rightleftharpoons$  **C** nur eine niedrige Energiebarriere existiert und ein Übergangszustand **B** von  $C_{2v}$ -Symmetrie durchlaufen wird<sup>[3]</sup>. Das einzige experimentelle Indiz für ein dynamisches Verhalten der Ferrole war jedoch bisher die frühe Beobachtung<sup>[3a]</sup>, daß Oxy- und Hydroxy-substituierte optisch aktive Ferrole bei höheren Temperaturen racemisieren. Wir konnten jetzt die reversible Umwandlung zwischen zwei isomeren Ferrol-Komplexen nachweisen.



10minütiges Erhitzen des  $\mu_3$ -Azoalkan-verbrückten Tri- eisenclusters  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{Et}_2)]$ <sup>[4]</sup> in Petrolether auf  $110^\circ\text{C}$  ergab in Gegenwart von Phenylacetylen im Überschuß die beiden Isomere **1a** und **1b** in 18 bzw. 57% Ausbeute. Das braune **1a** und das rote **1b** wurden durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan getrennt und spektroskopisch<sup>[5]</sup> sowie durch Kristallstrukturanalysen<sup>[6]</sup> identifiziert. Beide Cluster enthalten ein nahezu lineares Tri- eisengerüst (Fe-Fe-Fe-Winkel 162 bzw. 167°). Das zentrale Eisenatom ist sowohl an den  $\mu$ -Azoalkan- als auch an den  $\mu$ -Butadienyl-Liganden koordiniert, welche die zueinander günstigste Position auf gegenüberliegenden Seiten des Clusters einnehmen. Die  $\text{FeC}_4$ -Ringe sind in beiden Verbindungen nahezu eben (größte Abweichung von der besten Ebene 9 bzw. 11 pm). In charakteristischer Weise paßt sich die Lage der CO-Gruppe am mittleren Eisenatom (verbrückend für **1a** und terminal für **1b**) der Lage des Butadienyl-Liganden an.

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. M. Tasi, Dr. A. K. Powell  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg gefördert.

Da sich die beiden an den  $\text{C}_4$ -Liganden gebundenen Eisenatome in verschiedenen Umgebungen befinden (ohne Berücksichtigung des  $\text{C}_4$ -Liganden), ist ein eventuelles Umklappen der Ferrol-Ringe gemäß **A**  $\rightleftharpoons$  **C** für **1** leicht feststellbar. Die thermische Behandlung von **1a** und **1b** zeigte, daß dieses Umklappen tatsächlich stattfindet. Ausgehend von den reinen Isomeren wurden durch Erhitzen in Lösung **1a**  $\rightleftharpoons$  **1b**-Gleichgewichtsgemische erhalten. Das Mengenverhältnis **1a**  $/$  **1b** beträgt bei  $90^\circ\text{C}$  ca. 3/7, bei  $110^\circ\text{C}$  ca. 1/10. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ließ sich die Isomerisierungsenthalpie grob zu  $90 \pm 20$  kJ mol<sup>-1</sup> abschätzen; die Unsicherheit beruht hauptsächlich auf der Tatsache, daß sich oberhalb von  $90^\circ\text{C}$  die Verbindungen langsam zersetzen. Daher war auch keine saubere kinetische Verfolgung der Umwandlungsreaktion möglich<sup>[7]</sup>.

Obwohl es eine ganze Reihe von Ferrol-Komplexen mit den beiden Eisenatomen in verschiedener Umgebung gibt<sup>[1]</sup>, wurde bis jetzt für keinen davon eine Isomerisierung gemäß **A**  $\rightleftharpoons$  **C** beobachtet<sup>[8]</sup>. Anscheinend ist jeweils eines der Isomere deutlich bevorzugt, da der Bindungstyp dieser Komplexe die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem elektronenreicherem der beiden Eisenatome und dem Ferracyclopentadienyl-Ring verlangt<sup>[1,3b]</sup>. Daß die Isomerisierung für **1a** und **1b** eintritt, dürfte erneut ein Ausdruck der Fähigkeit von Polymetallverbindungen zum Ladungsausgleich sein: In den Ferrol-ähnlichen Clustern **1** sind zwei der Carbonylgruppen des Ferrol-Grundtyps (siehe **A** und **C**) durch die  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{N}_2\text{Et}_2)$ -Gruppe ersetzt, die an die Ferrol-Einheit durch Eisen-Eisen- und Eisen-Stickstoff-Bindungen geknüpft ist. Da Systeme mit Metall-Metall-Bindungen Elektronendichte delokalisieren können<sup>[9]</sup> und da der Azo-Ligand ebenfalls Eigenschaften eines Elektronen-Reservoirs hat<sup>[10]</sup>, kann dies zum Ausgleich der Elektronendichte in der Ferrol-Einheit beitragen, womit der Isomerisierungs-Prozeß erleichtert wird.

Unsere Beobachtungen sind vereinbar mit den Argumenten, die für die möglichen Isomerisierungen von Ferrol-Verbindungen angeführt wurden<sup>[3b]</sup>. Sie lassen neben dem vor langem<sup>[3a]</sup> vorgeschlagenen Verlauf der Isomerisierung über einen Übergangszustand **B** ( $C_{2v}$ -Symmetrie) auch einen mit schrittweisem Umklappen der beiden Butadienyl-Enden (Flyover Bridge,  $C_2$ -Symmetrie) zu. Die Tatsache, daß in **1a** wie in **1b** die Phenylgruppen an die Eisen-gebundenen C-Atome des  $\text{C}_4$ -Liganden gebunden sind, spricht dafür, daß die Butadienyl-Einheit ohne intermediaire Knüpfung und Lösung von C-C-Bindungen wandert, was z. B. einen Übergangszustand mit  $\mu_2\text{-}\eta^4\text{-Cyclobutadieneinheit}$  ausschließt.

Die chemische Zielsetzung der Untersuchungen, aus denen die Komplexe **1** resultierten, ist der Aufbau organischer Moleküle in der Ligandensphäre von Clustern. Versuche zur kontrollierten Eliminierung von CO- oder  $\text{Fe}(\text{CO})_n$ -Einheiten aus **1**, die Wege zu einer C-N-Knüpfung öffnen sollten, bieten sich damit an.

Eingegangen am 31. August 1988 [Z 2951]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**: 118682-16-9 / **1b**: 118682-17-0 /  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{Et}_2)]$ : 107556-56-9 / Phenylacetylen: 536-74-3.