

stand mit 60 mL Petrolether aufgenommen und durch eine Fritte mit Kieselgur filtriert. Aus der eingeengten Lösung wachsen bei -28°C 0.7 g (52 %) rote Kristalle von **2**. Schmp. 95–96 °C. Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{W}_2\text{Bi}_2$: C 17.43, H 1.79; gef.: C 18.01, H 1.86; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.17$ (s, 9H; CH_3), 1.94 ppm (s, 2H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.26$ (s; CH_3), 191.10, 192.02, 200.04 ppm (s; CO). IR (Petrolether): $\tilde{\nu} = 2054$, 1956 cm $^{-1}$ (C=O). MS (Cl, NH $_3$): m/z (%): 1239 (8) [M^+], 1152 (25) [$M^+ - \text{R}$], 943 (18) [$\text{RBiW}_2(\text{CO})_{10}^+$], 707 (100) [$\text{R}_2\text{BiW}(\text{CO})_5^+$], 324 (29) [$\text{W}(\text{CO})_5^+$].

Eingegangen am 21. Dezember 2001 [Z 18424]

- [1] Als Folge der Spin-Bahn-Kopplung spalten die 6p-Orbitale in ein p(1/2)- und zwei p(3/2)-Orbitale auf. Das erste ist kugelsymmetrisch und wird ebenso wie das 6s-Orbital durch relativistische Effekte energetisch abgesenkt. Es sollte daher neben dem inerten s-Elektronenpaar auch ein inertes p-Elektronenpaar vorliegen und Bi 1 in der Konfiguration $6s^2$, $6p(1/2)^2$, $6p(3/2)^0$ stabil sein: P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563–594.
- [2] *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth* (Hrsg.: N. C. Norman), Blackie Academic, London, **1998**.
- [3] a) N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1977**, 277, 78–80; b) N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 217–227; c) B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3357–3367.
- [4] a) H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3361–3363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3175–3177; b) G. Linti, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 63–66.
- [5] a) *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: I. Haiduc, D. Sowerby), Academic Press, London, **1987**; b) H. J. Breunig, R. Rösler, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 403–410; c) A. Silvestru, H. J. Breunig, K. H. Ebert, R. Kaller, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 117–121.
- [6] a) K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 1–145; b) J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 977; c) H. Lang, O. Obama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 293–309; d) K. B. Dillon, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, L. J. Sequeira, J. W. Yao, *Polyhedron* **1996**, 15, 4173–4177; e) D. Fenske, H. Schottmüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 443–451.
- [7] a) G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 707–710; b) A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1062–1063; c) A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4836–4840; d) W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9880–9882; e) W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fischer, N. C. Norman, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2887–2895.
- [8] R. E. Schulz, Dissertation, Universität Bremen, Shaker Verlag, Aachen, **1996**.
- [9] a) $\delta = 4.45$ ppm (CH_2); für die CH_3 -Gruppen kommen mehrere Signale im Bereich $\delta = 0.07$ –0.24 ppm in Frage.
- [10] c(**1a**):c(**1b**)=0.3 im Bereich von -15 bis -80°C , 0.95 bei 5°C , 2 bei 25°C . Der Wert 0.3 wird auch an einer bei -60°C hergestellten und untersuchten Lösung des Festkörpers gefunden. Die Gleichgewichtseinstellung findet nur oberhalb von -15°C statt.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2** ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{W}_2$): $M_r = 1240.20$, Kristallgröße $0.5 \times 0.4 \times 0.35$ mm 3 , monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 22.809(5)$, $b = 8.622(2)$, $c = 18.381(4)$ Å, $\beta = 124.20(3)$ °, $V = 2.9897(12)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.755$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 19.529$ mm $^{-1}$. Ein Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer bei -100°C gemessen. Mit Graphit-monochromatisierter $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (0.71073 Å) wurden 20417 Reflexe aufgenommen ($2.16 < \theta < 26.06$ °). Nach dem Mitteln verblieben 2863 Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0732$), und die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungen konvergierten nach einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS) bei $wR_2 = 0.0550$ (Verfeinerung gegen F^2) für alle 20417 Reflexe und 160 Variablen ($R_1 = 0.0218$ für 2863 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Schweratome wurden anisotrop und H-Atome nach einem Reitermodell mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Max./min. Restelektronen-

dichte: $1.317 / -0.842$ e Å $^{-3}$. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit dem SHELLX-97-Programmpaket^[15] durchgeführt und die graphische Darstellung mit dem Diamond-Programm erhalten.^[16] CCDC-175881 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [12] a) F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzetti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369; b) A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 41, 4351–4353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4222–4225.
- [13] a) N. J. Holmes, W. Levason, M. Webster, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545–546, 111–115; b) R. E. Bachman, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1542–1551.
- [14] G. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2666–2668.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELLX-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [16] DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, 53002 Bonn.

Bifunktionelle Cp \cap N-Komplexe: ungewöhnliche Strukturen und elektronische Kommunikation in hochgradig präorganisierten Zweikernkomplexen**

Jens C. Röder, Franc Meyer* und Elisabeth Kaifer

Professor Lutz F. Tietze zum 60. Geburtstag gewidmet

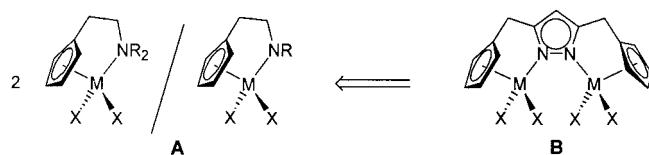
Komplexe von Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden mit funktionellen Amino- oder Amidoseitenarmen wird in der Organometallchemie derzeit große Aufmerksamkeit geschenkt.^[1, 2] Während der mit der Cp-Einheit verbundene Donorsubstituent in Systemen vom Typ **A** meistens die Aufgabe einer hemilabilen Chelatfunktion übernimmt, berichteten wir kürzlich über ein neues Konzept, bei dem ein Pyrazolat-Heterocyclus in bimetallischen Verbindungen vom Typ **B** zwei Cp-Einheiten verknüpft und somit zum einen als intramolekularer N-Donor, zum anderen als Brücke zwischen den beiden Metallionen fungiert.^[3] Diese Strategie der formalen Verknüpfung zweier N-Donor-Ligandenkompartimente über eine verbrückende Pyrazolatgruppe wurde bereits erfolgreich beim Studium kooperativer Effekte in biomimetischen Koo-

[*] Prof. Dr. F. Meyer

Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-39-3063
E-mail: franc.meyer@chemie.uni-goettingen.de

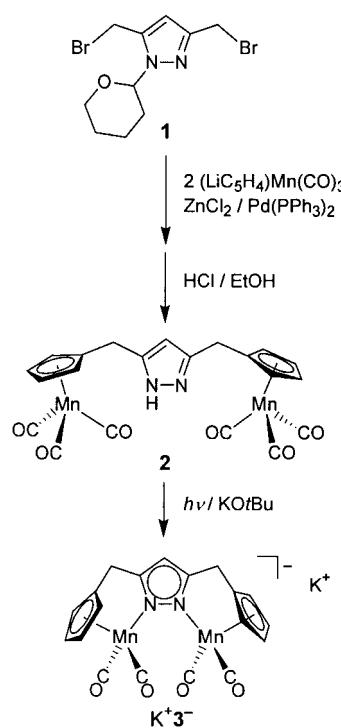
Dr. J. C. Röder, Dr. E. Kaifer
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

[**] Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die großzügige Förderung unserer Arbeiten sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247; Graduiertenkolleg-Stipendium für J.C.R.) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.



dinationsverbindungen angewendet.^[4] Systeme vom Typ **B** sollten eine neuartige Organometallchemie ermöglichen, bei der die beiden benachbarten Metallionen zusammenwirken. Wir stellen hier den ersten Übergangsmetallkomplex vom Typ **B** vor und beschreiben seine ungewöhnliche Struktur im Festkörper sowie die Charakteristika der Metall-Metall-Wechselwirkung in der gemischtvalenten Form.

Die Einführung des Cp-Grundkörpers in die Seitenarme funktionalisierter Pyrazolderivate wie **1**^[5] erwies sich als unerwartet schwierig. Zur Synthese wurde das „geschützte“ Cp-Derivat [CpMn(CO)₃] in einer [Pd(PPh₃)₂]/ZnCl₂-katalysierten Kreuzkupplung^[6] mit dem Pyrazolkern unter Bildung von **2** verknüpft (Schema 1). Eine Einkristall-Röntgenstruktur-



Schema 1. Synthese des Komplexes $\text{K}^+\text{3}^-$.

turanalyse^[7] zeigte, dass der (nichtkoordinierende) 1*H*-Pyrazol-Heterocyclus in **2** so angeordnet ist, dass die N-Donoratome nach CO-Abspaltung an die Metallcarbonyleinheiten binden können. Die photolytische Decarbonylierung von **2** und anschließende Deprotonierung mit $\text{KO}t\text{Bu}$ ergab $\text{K}^+\text{3}^-$, den ersten bimetallischen Komplex vom Typ **B**. Seine Bildung lässt sich anhand der charakteristischen Verschiebung der CO-Streckschwingungsbanden IR-spektroskopisch verfolgen ($2015/1927 \text{ cm}^{-1}$ in **2** gegenüber $1919(1896)/1848(1816) \text{ cm}^{-1}$ in **3**).^[8]

Ein Einkristall von $\text{K}^+\text{3}^- \cdot 0.9\text{THF}$ wurde aus THF/Petroleum erhalten und röntgenographisch untersucht.^[9] Die

asymmetrische Einheit enthält vier (sehr ähnliche) Dimangan(i)-Einheiten mit erwarteter Struktur (eine davon ist in Abbildung 1 gezeigt). Die N-Mn-C_{C=O}-Winkel in **3**⁻ (im Mittel 101.9°) sind stumpfer als in anderen $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}]$ -Komplexen ($\text{L}=\text{N-Donorligand}$), für die gemäß einer CSD-Recherche Werte zwischen 92.6 und 98.1° gefunden werden. Dieser Befund zeigt einen gespannten Zustand in dem Chelatkomplex **3**⁻ an.

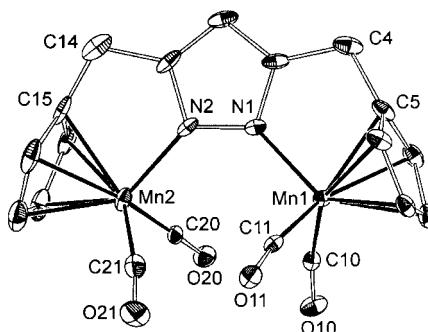


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3**⁻ im Festkörper (30 %-Ellipsoide); ausgewählte Atomabstände in Å, Bindungs- und Torsionswinkel in °. Die Werte für die drei anderen unabhängigen Moleküle sind in eckigen Klammern angegeben. Mn1-N1 2.034(4) [2.032(4), 2.066(3), 2.047(4)], Mn2-N2 2.053(4) [2.060(4), 2.053(4), 2.033(4)]; C_{C=O}-Mn-N 98.6(2)–102.9(2) [100.0(2)–103.8(2), 102.3(2)–104.7(2), 96.3(2)–102.8(2)], Mn1-N1-N2-Mn2 27.9(1) [22.3(1), 10.3(1), 34.3(1)].

Die bimetallischen Einheiten sind über Kaliumionen verknüpft und bilden im festen Zustand ein dreidimensionales Koordinationspolymer. Alle K^+ -Ionen zeigen ungewöhnliche η^5 - π -Wechselwirkungen mit dem Pyrazolat-Heterocyclus (Abbildung 2; $d(\text{K}-\text{N})$ 2.83–3.07, $d(\text{K}-\text{C})$ 3.14–3.52 Å).^[10] Eine solche η^5 -Koordination an eine Pyrazolatgruppe ist äußerst selten und wurde erst in jüngster Zeit beschrieben.^[11] Unseres Wissens ist der in **3** beobachtete $\eta^1:\eta^1:\eta^5$ -Bindungsmodus des Pyrazolats präzedenzlos.^[12]

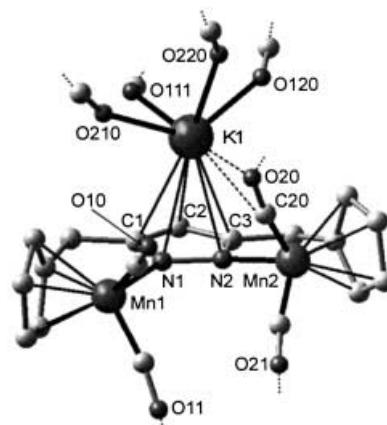


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $\text{K}^+\text{3}^- \cdot 0.9\text{THF}$.

Bei zwei der vier kristallographisch unterschiedlichen K^+ -Ionen wird die Koordinationssphäre durch drei Carbonyl-O-Atome benachbarter $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Einheiten und durch ein THF-Solvensmolekül vervollständigt. Die beiden anderen K^+ -Ionen sind an vier benachbarte Carbonyl-O-Atome ge-

bunden. Sie weisen zudem eine offene Seite mit einem bemerkenswert kurzen Side-on- π -Kontakt zu einer Carbonylfunktion auf, die ihrerseits an ein anderes K⁺-Ion terminal koordiniert (Abbildung 2; $d(K1 \cdots C20/O20) 3.07/3.14$, $d(K2 \cdots C310/O310) 3.02/2.95$ Å). Gemäß einer CSD-Recherche zählen diese Side-on-K⁺...CO-Kontakte zu den kürzesten bislang gefundenen.^[13]

Die Mn^IMn^I-Verbindung **3**⁻ kann leicht, etwa durch Luft, oxidiert werden. Das Cyclovoltammogramm von **3**⁻ in THF zeigt zwei deutlich getrennte reversible Redoxwellen bei $E_{1/2} = -0.37$ und $E_{1/2} = +0.14$ V,^[14] die der Bildung der gemischtvalenten Mn^IMn^{II}- (d^5/d^6) bzw. der isovalenten, oxidierten Mn^{II}Mn^{II}-Spezies (d^5/d^5) entsprechen (Abbildung 3). Der große Abstand der beiden Einelektronen-Prozesse ($\Delta E_{1/2} = 509$ mV) weist auf eine starke elektronische Kopplung und eine deutliche Stabilisierung der gemischtvalenten Spezies **3** hin ($K_{\text{comp}} = 3.8 \times 10^8$). Ein strukturell verwandter Mn^IZn^{II}-Komplex mit nur einem redoxaktiven Mn-Zentrum ergab eine einzelne Welle bei $E_{1/2} = -0.20$ V in CH₂Cl₂.^[6c]

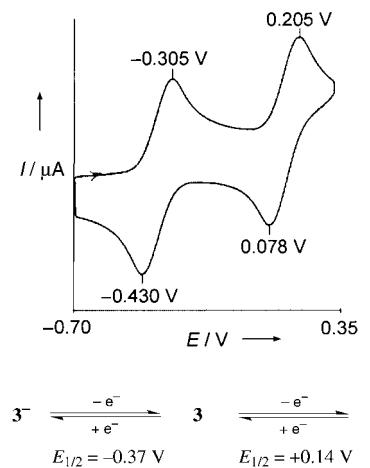


Abbildung 3. Cyclovoltammogramm von **3**⁻ (Pt-Elektrode, Lösungsmittel THF, Leitsalz 0.1 M $nBu_4N^+PF_6^-$, Scangeschwindigkeit 200 mV s⁻¹).^[14]

3 wird im präparativen Maßstab durch stöchiometrische Oxidation mit AgBF₄ hergestellt und als rotes Pulver isoliert. Dabei handelt es sich um ein sehr seltenes Beispiel für einen neutralen gemischtvalenten d⁵/d⁶-Komplex. Solche Komplexe sind von besonderem Interesse, da die Vermeidung von Ladungskalisierung in unpolaren Lösungsmitteln eine starke Delokalisierung begünstigen sollte. Das EPR-Spektrum von **3** bei 293 K weist ein 11-Linien-Muster auf (Abbildung 4; $g_{\text{iso}} = 2.028$, $a^{(55)\text{Mn}}_{\text{iso}} = 28.3 \times 10^{-4}$ cm⁻¹), was die Äquivalenz der beiden Metallzentren innerhalb der EPR-Zeitskala bestätigt. Das Spektrum in gefrorener Lösung (123 K) deutet hingegen auf Valenzlokalisierung mit einer elektronischen Kopplung zu lediglich einem ⁵⁵Mn-Kern hin. Mit temperaturabhängiger EPR-Spektroskopie konnte der „Koaleszenzpunkt“, d.h. der Übergang zwischen EPR-lokaliertem und -delokaliertem Zustand bestimmt werden (Abbildung 4). Der Übergang von einem isotropen 11-Linien- zu einem 6-Linien-Muster wird bei etwa 185 K beobachtet, einer Temperatur, bei der das verwendete Lösungsmittelgemisch (2-Methyltetrahydrofuran/3-Methylcyclopentan 1:4) noch

flüssig ist. Nimmt man als Ursache einen genügend langsam intramolekularen Elektronentransfer bei tiefer Temperatur an, so kann anhand der Näherung von Gagné^[15] [Gl. (1)] die Aktivierungsenergie $E_{\text{th}}^\ddagger = 13.6$ kJ mol⁻¹ und die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{th}} = 2.5 \cdot 10^{10}$ s⁻¹ für den thermischen Elektronentransfer bei 298 K abgeschätzt werden.

$$k_{\text{th}} = (kT/h)\exp(-E_{\text{th}}^\ddagger/RT) \quad (1)$$

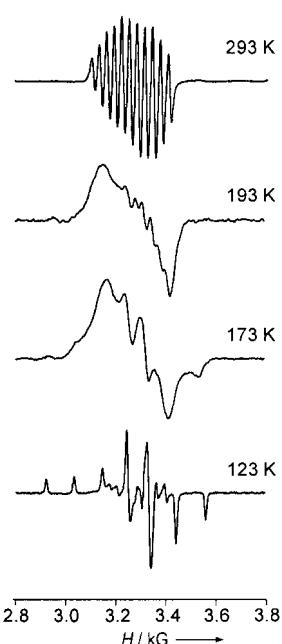


Abbildung 4. EPR-Spektren des gemischtvalenten Komplexes **3** in 2-Methyltetrahydrofuran/3-Methylcyclopentan (1:4) bei ausgewählten Temperaturen.

Anhand dieser Werte ist **3** als ein Klasse-II-System nach der Einteilung von Robin und Day aufzufassen. In Übereinstimmung hiermit treten im IR-Spektrum der neutralen gemischtvalenten Mn^IMn^{II}-Spezies **3** vier CO-Absorptionsbanden auf (2027, 1952, 1899 und 1827 cm⁻¹). Dies bestätigt, dass **3** innerhalb der kürzeren Schwingungsspektroskopischen Zeitskala (ca. 10⁻¹² s) valenzlokalisiert vorliegt.

Die kinetisch inerte CpMn(CO)₂-Einheit wurde bereits häufig zur Stabilisierung ungewöhnlicher Moleküle^[16] und zum Aufbau von gemischtvalenten d⁵/d⁶-Verbindungen verwendet.^[17] Jedoch stand die ausgeprägte Labilität von [CpMn(CO)₂L]-Komplexen, insbesondere in ihrer oxidierten Mn^{II}-Form, im Allgemeinen der Isolierung und vollständigen Charakterisierung von Systemen mit „anorganischen“ Liganden L entgegen. In **3** verhindert die starre Chelatanordnung eine solche Dissoziation. Zudem liegt die π -Ebene der verbrückenden Pyrazolatgruppe in der Spiegelebene der koordinierten Mn^{II}(CO)₂-Einheiten, eine Anordnung, die für stabilisierende elektronische π -Wechselwirkungen besonders günstig ist. Über eine ausführlichere Studie der elektronischen Eigenschaften von **3**^{-/+0} werden wir in einer folgenden Arbeit berichten.

Experimentelles

2: [CpMn(CO)₃] wird in THF gelöst und mit *n*BuLi bei -78 °C deprotoniert. Man gibt der Reihe nach ZnCl₂, [Pd(PPh₃)₂] (hergestellt durch Reduktion von [PdCl₂(PPh₃)₂] mit DIBAH) und **1** zu. Die Reaktionslösung wird 1 h bei -78 °C und anschließend 72 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Anschließend hydrolysiert man mit NaCl-Lösung und reinigt das Tetrahydropyran(THP)-geschützte Zwischenprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether 1:1, $R_f = 0.33$ (Diethylether/Petrolether 1:1), Ausbeute 44%). Die THP-Schutzgruppe wird mit einer HCl-Lösung in Ethanol entfernt. **2** wird in Form hellgelber Kristalle aus CH₂Cl₂/Petrolether erhalten (Ausbeute 66% im zweiten Schritt). Die Synthesedetails und die vollständige Charakterisierung werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.^[7]

K⁺3⁻ : **2** (0.29 g, 0.58 mmol) wird in THF (200 mL) gelöst und bei -40 °C für 15 min mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt, wobei die anfangs nahezu farblose Lösung eine blutrote Farbe annimmt. Die Reaktionskon-

trolle erfolgt IR-spektroskopisch anhand der Verschiebungen der CO-Streckschwingungen (2015, 1927 vor der Bestrahlung; 1916, 1843 cm⁻¹ nach der Bestrahlung). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird KOtBu (65 mg, 0.58 mmol) zugegeben, und nach 1 h Röhren wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der rote Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und in wenig THF aufgenommen. Kristalle von K⁺3·0.9THF können durch langsame Diffusion von Petrolether in eine THF-Lösung des Komplexes erhalten werden. (Ausbeute: 0.18 g, 0.37 mmol, 64%). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1911 vs, 1885 m, 1844 vs, 1804 m cm⁻¹; IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1919 vs, 1896 m, 1848 vs, 1816 m cm⁻¹; UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 400 nm (460 m⁻¹ cm⁻¹); MS (FAB) *m/z* (%): 482 (10) [M⁺], 443 (20) [M⁺ - K], 387 (45) [M⁺ - K - 2CO]; C,H,N-Analyse ber. (%) für C₁₉H₁₃KMn₂N₂O₄ (482.29): C 49.82, H 3.81, N 5.05; gef.: C 49.24, H 3.81, N 5.04.

Eingegangen am 12. Februar 2002 [Z18699]

- [1] a) J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 185–205; b) P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 175–185.
- [2] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [3] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*, 811–817.
- [4] a) F. Meyer, P. Rutsch, *Chem. Commun.* **1998**, 1037–1038; b) F. Meyer, E. Kaifer, P. Kircher, K. Heinze, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1617–1630; c) J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 247–258.
- [5] J. C. Röder, F. Meyer, M. Konrad, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4479–4487.
- [6] a) M. E. Huttenloch, J. Diebold, U. Rief, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, *11*, 3600–3607; b) M. Enders, G. Kohl, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 66–73; c) J. C. Röder, F. Meyer, R. F. Winter, E. Kaifer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 113–120.
- [7] J. C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Die beiden CpMn(CO)₂-Einheiten in 3⁻ (und ebenso in 3⁺) sind vibronisch gekoppelt, weswegen ein zweites (intensitätsschwächeres) Paar von IR-Banden auftritt. Siehe auch: C. G. Atwood, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5310–5311.
- [9] Kristallstruktur von (K⁺3⁻)₄·3.6THF (C₇₆H₅₂K₄Mn₈N₈O₁₆)₄·3.6THF, *M* = 2188.8): monoklin, *P*2₁/*c*, *a* = 23.071(5), *b* = 25.404(5), *c* = 15.501(3) Å, β = 91.14(3) $^\circ$, *V* = 9083(3) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.601 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka})$ = 1.33 mm⁻¹, $2\theta_{\text{max}}^{+}$ = 54.9 $^\circ$, 20751 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.093), 12009 beobachtet [*I* > 2*σ(I)*], 1192 verfeinerte Parameter. *R*-Werte der Verfeinerung: *R*1 = 0.076 für *I* > 2*σ(I)*, *wR*2 = 0.127 für alle Daten, *GOF* = 1.020 (Verfeinerung gegen *F*²), Restelektronendichte +0.73/−0.48 e Å⁻³; Datensammlung auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit Graphitmonochromator bei 200 K (Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71073 Å); Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97, SHELXL-97). Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingegeben (Reiter-Modell). CCDC-162374 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB1 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Der durchschnittliche K-C-Abstand beträgt 3.06 Å in CpK und 3.37 Å bei K-Aryl-Wechselwirkungen: a) R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855–3858; b) D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, R. L. Vincent-Hollis, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5903–5911.
- [11] Ru: J. R. Perera, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. W. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4536–4537; K: Z. Hu, S. M. Gorun, *Inorg. Chem.* **2000**, *40*, 667–671; Tl: G. B. Deacon, E. E. Delbridge, C. M. Forsyth, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 745–751; Eu: G. B. Deacon, A. Gitlits, P. W. Roesky, M. R. Bürgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 127–138; Ba: A. Steiner, G. T. Lawson, B. Walforth, D. Leusser, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 219–221.
- [12] J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 298–299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *37*, 286.
- [13] In K₃[Mn₃(CO)₁₂]₂] wurden die Abstände *d*(K1 ··· C/O) = 3.195/3.023 Å beobachtet: W. Schatz, H.-P. Neumann, B. Nuber, B. Kanellakopulos, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 453–463.

- [14] Werte gegen gesättigte Kalomelelektrode (SCE); $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} \approx 1$; $i_{\text{pc}}/\nu^{1/2} \approx$ konstant.
- [15] R. R. Gagné, C. A. Koval, T. J. Smith, M. C. Cimino, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4571–4580; alle Symbole haben die übliche Bedeutung. Es wird angenommen, dass *k*_{th} der EPR-Lebensdauer bei der Koaleszenztemperatur entspricht (5.5×10^8 s⁻¹), *E*_{th} im gesamten Temperaturbereich konstant ist und der Elektronentransfer adiabatisch erfolgt. Siehe auch: a) R. C. Long, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1513–1521; b) S. K. Dutta, S. B. Kumar, S. Bhattacharyya, E. R. T. Tieckink, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4954–4960.
- [16] a) K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 1–43; b) D. Sellmann, J. Müller, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 708–709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 691; c) A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck, M. Gottlieb, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 986–987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 975.
- [17] a) R. Gross, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4865–4870; b) W. Kaim, R. Gross, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *7*, 269–285; c) C. A. Atwood, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5477–5485.

Bemerkenswert starke Geometrie-Abhängigkeit ⁵⁷Fe-chemischer-Verschiebungen**

Michael Bühl,* Frank T. Mauschick, Frank Terstegen und Bernd Wrackmeyer

Mit zunehmender Verbesserung der NMR-Spektrometer und -Meßtechnik verliert die Übergangsmetall-NMR-Spektroskopie viel ihres einstmals exotischen Charakters. NMR-Spektren von Kernen mit niedriger NMR-Empfindlichkeit und großem Quadrupolmoment, die in anorganischen Komplexen häufig zu unlösbareren Problemen führten, können heutzutage mit vertretbarem Aufwand gemessen werden.^[1] Ein aktuelles Beispiel ist [Fe(CN)₅(NO)]²⁻ **1** in Wasser, dessen ⁵⁷Fe-NMR-chemische Verschiebung zu δ = 2004 ppm bestimmt wurde.^[1b] Das Bemerkenswerte an diesem Ergebnis ist, dass der Eisenkern gegenüber dem in [Fe(CN)₆]⁴⁻ **2** (δ = 2455 ppm) abgeschirmt ist. Beide Anionen sind bestens bekannte Lehrbeispiele der Koordinationschemie.^[2] Da der große Unterschied in den $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werten nicht einfach zu interpretieren ist, haben wir quantenchemische Berechnungen dieser Größe durchgeführt. Theoretische ⁵⁷Fe-chemische Verschiebungen sind in akzeptabler Genauigkeit mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zugänglich.^[3] Solche Rechnungen werden normalerweise für isolierte, statische Mole-

[*] Dr. M. Bühl, Dipl.-Chem. F. T. Mauschick, Dr. F. Terstegen
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2996
E-mail: buehl@mpi-muelheim.mpg.de

Prof. Dr. B. Wrackmeyer
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. M.B. dankt Prof. W. Thiel für die fortgesetzte Unterstützung. Die Rechnungen wurden auf Compaq-XP1000- und -ES40-Workstations am MPI Mülheim durchgeführt.