

stand mit 60 mL Petrolether aufgenommen und durch eine Fritte mit Kieselgur filtriert. Aus der eingedampften Lösung wuchsen bei  $-28^{\circ}\text{C}$  0.7 g (52 %) rote Kristalle von **2**. Schmp.  $95-96^{\circ}\text{C}$ . 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,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , TMS):  $\delta = 0.17$  (s, 9H;  $\text{CH}_3$ ), 1.94 ppm (s, 2H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.26$  (s;  $\text{CH}_3$ ), 191.10, 192.02, 200.04 ppm (s; CO). IR (Petrolether):  $\tilde{\nu} = 2054$ ,  $1956\text{ cm}^{-1}$  (C=O). MS (CI,  $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  (%): 1239 (8) [ $M^+$ ], 1152 (25) [ $M^+ - R$ ], 943 (18) [ $\text{R}(\text{BiW}_2(\text{CO})_{10})^+$ ], 707 (100) [ $\text{R}_2\text{BiW}(\text{CO})_5^+$ ], 324 (29) [ $\text{W}(\text{CO})_5^+$ ].

Eingegangen am 21. Dezember 2001 [Z18424]

- [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  $\text{Bi}^I$  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. Soffield, 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. Orama, 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 ( $\text{CH}_2$ ); für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen kommen mehrere Signale im Bereich  $\delta = 0.07-0.24$  ppm in Frage.
- [10]  $c(\mathbf{1a}):c(\mathbf{1b}) = 0.3$  im Bereich von  $-15$  bis  $-80^{\circ}\text{C}$ , 0.95 bei  $5^{\circ}\text{C}$ , 2 bei  $25^{\circ}\text{C}$ . Der Wert 0.3 wird auch an einer bei  $-60^{\circ}\text{C}$  hergestellten und untersuchten Lösung des Festkörpers gefunden. Die Gleichgewichtseinstellung findet nur oberhalb von  $-15^{\circ}\text{C}$  statt.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Bi}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{W}_2$ ):  $M_r = 1240.20$ , Kristallgröße  $0.5 \times 0.4 \times 0.35\text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 22.809(5)$ ,  $b = 8.622(2)$ ,  $c = 18.381(4)\text{ Å}$ ,  $\beta = 124.20(3)^{\circ}$ ,  $V = 2.9897(12)\text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.755\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 19.529\text{ mm}^{-1}$ . Ein Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer bei  $-100^{\circ}\text{C}$  gemessen. Mit Graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung ( $0.71073\text{ Å}$ ) wurden 20417 Reflexe aufgenommen ( $2.16 < \theta < 26.06^{\circ}$ ). 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:  $1.317/-0.842\text{ e Å}^{-3}$ . Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit dem SHELX-97-Programmpaket<sup>[15]</sup> durchgeführt und die graphische Darstellung mit dem Diamond-Programm erhalten.<sup>[16]</sup> CCDC-175881 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://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. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369; b) A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 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, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [16] DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, 53002 Bonn.

## Bifunktionelle $\text{Cp} \cap \text{N}$ -Komplexe: ungewöhnliche Strukturen und elektronische Kommunikation in hochgradig präorganisierten Zweikernkomplexen\*\*

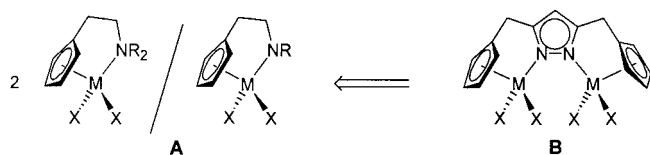
Jens C. Röder, Franc Meyer\* und Elisabeth Kaifer

Professor Lutz F. Tietze zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexen von Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden mit funktionellen Amino- oder Amidoseitenarmen wird in der Organometallchemie derzeit große Aufmerksamkeit geschenkt.<sup>[1, 2]</sup> 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 bimetalischen 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.<sup>[3]</sup> Diese Strategie der formalen Verknüpfung zweier N-Donor-Ligandenkompartimente über eine verbrückende Pyrazolatgruppe wurde bereits erfolgreich beim Studium kooperativer Effekte in biomimetischen Koor-

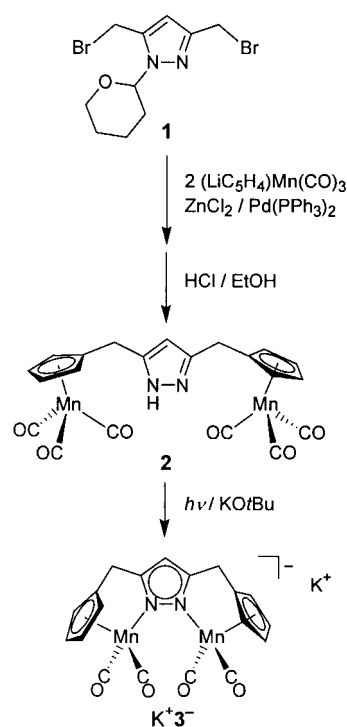
[\*] Prof. Dr. F. Meyer  
Institut für Anorganische Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 551-39-3063  
E-mail: franc.meyer@chemie.uni-goettingen.de  
Dr. J. C. Röder, Dr. E. Kaifer  
Anorganisch-Chemisches Institut  
Universität Heidelberg  
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.<sup>[4]</sup> 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**<sup>[5]</sup> erwies sich als unerwartet schwierig. Zur Synthese wurde das „geschützte“ Cp-Derivat [CpMn(CO)<sub>3</sub>] in einer [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]/ZnCl<sub>2</sub>-katalysierten Kreuzkupplung<sup>[6]</sup> mit dem Pyrazolkern unter Bildung von **2** verknüpft (Schema 1). Eine Einkristall-Röntgenstruk-



Schema 1. Synthese des Komplexes K<sup>+</sup>3<sup>-</sup>.

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

Ein Einkristall von K<sup>+</sup>3<sup>-</sup>·0.9 THF wurde aus THF/Petroläther erhalten und röntgenographisch untersucht.<sup>[9]</sup> Die

asymmetrische Einheit enthält vier (sehr ähnliche) Dimangan(i)-Einheiten mit erwarteter Struktur (eine davon ist in Abbildung 1 gezeigt). Die N-Mn-C<sub>≡O</sub>-Winkel in **3**<sup>-</sup> (im Mittel 101.9°) sind stumpfer als in anderen [CpMn(CO)<sub>2</sub>L]-Komplexen (L = 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**<sup>-</sup> an.

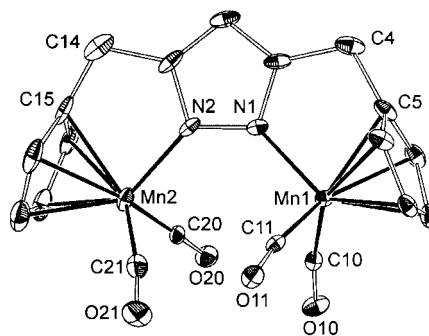


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3**<sup>-</sup> im Festkörper (30%-Ellipsoide); ausgewählte Atomabstände in Å, Bindungs- und Torsionswinkel in °. Die Werte für die drei anderen unabhängigen Moleküle sind in eckigen Klammern angegeben. Mn1-N1 2.034(4) [2.032(4), 2.066(3), 2.047(4)], Mn2-N2 2.053(4) [2.060(4), 2.053(4), 2.033(4)]; C<sub>≡O</sub>-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 bimetallichen Einheiten sind über Kaliumionen verknüpft und bilden im festen Zustand ein dreidimensionales Koordinationspolymer. Alle K<sup>+</sup>-Ionen zeigen ungewöhnliche η<sup>5</sup>-π-Wechselwirkungen mit dem Pyrazolat-Heterocyclus (Abbildung 2; *d*(K-N) 2.83–3.07, *d*(K-C) 3.14–3.52 Å).<sup>[10]</sup> Eine solche η<sup>5</sup>-Koordination an eine Pyrazolatgruppe ist äußerst selten und wurde erst in jüngster Zeit beschrieben.<sup>[11]</sup> Unseres Wissens ist der in **3** beobachtete η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>5</sup>-Bindungsmodus des Pyrazolats präzedenzlos.<sup>[12]</sup>

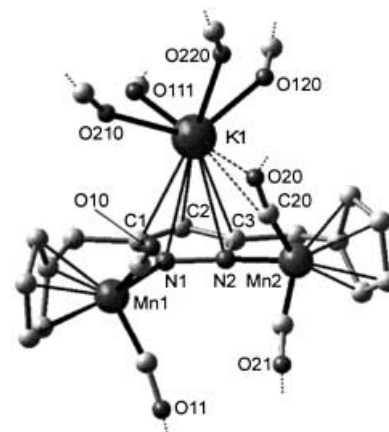


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von K<sup>+</sup>3<sup>-</sup>·0.9 THF.

Bei zwei der vier kristallographisch unterschiedlichen K<sup>+</sup>-Ionen wird die Koordinationssphäre durch drei Carbonyl-O-Atome benachbarter CpMn(CO)<sub>2</sub>-Einheiten und durch ein THF-Solvensmolekül vervollständigt. Die beiden anderen K<sup>+</sup>-Ionen sind an vier benachbarte Carbonyl-O-Atome ge-

bunden. Sie weisen zudem eine offene Seite mit einem bemerkenswert kurzen Side-on- $\pi$ -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- $K^+ \cdots CO$ -Kontakte zu den kürzesten bislang gefundenen.<sup>[13]</sup>

Die  $Mn^I Mn^I$ -Verbindung **3**<sup>-</sup> kann leicht, etwa durch Luft, oxidiert werden. Das Cyclovoltammogramm von **3**<sup>-</sup> in THF zeigt zwei deutlich getrennte reversible Redoxwellen bei  $E_{1/2} = -0.37$  und  $E_{1/2} = +0.14$  V,<sup>[14]</sup> die der Bildung der gemischtvalenten  $Mn^I Mn^{II}$ - ( $d^5/d^6$ ) 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  $Mn^I Zn^{II}$ -Komplex mit nur einem redoxaktiven Mn-Zentrum ergab eine einzelne Welle bei  $E_{1/2} = -0.20$  V in  $CH_2Cl_2$ .<sup>[6c]</sup>

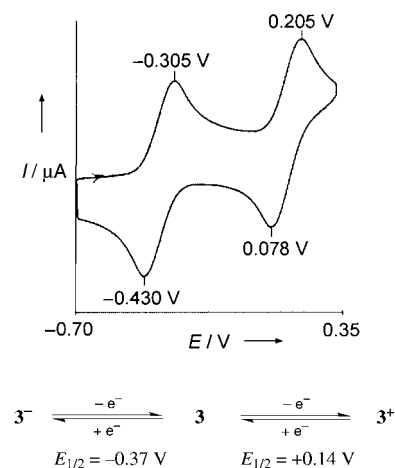


Abbildung 3. Cyclovoltammogramm von **3**<sup>-</sup> (Pt-Elektrode, Lösungsmittel THF, Leitsalz 0.1 M  $nBu_4N^+PF_6^-$ , Scangeschwindigkeit 200 mV s<sup>-1</sup>).<sup>[14]</sup>

**3** wird im präparativen Maßstab durch stöchiometrische Oxidation mit  $AgBF_4$  hergestellt und als rotes Pulver isoliert. Dabei handelt es sich um ein sehr seltenes Beispiel für einen neutralen gemischtvalenten  $d^5/d^6$ -Komplex. Solche Komplexe sind von besonderem Interesse, da die Vermeidung von Ladungslokalisierung in unpolaren Lösungsmitteln eine starke Delokalisierung begünstigen sollte. Das EPR-Spektrum von **3** bei 293 K weist ein 11-Linien-Muster auf (Abbildung 4;  $g_{\text{iso}} = 2.028$ ,  $a(^{55}\text{Mn})_{\text{iso}} = 28.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ), 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  $^{55}\text{Mn}$ -Kern hin. Mit temperaturabhängiger EPR-Spektroskopie konnte der „Koaleszenzpunkt“, d. h. der Übergang zwischen EPR-lokalisiertem und -delokalisiertem 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 langsamen intramolekularen Elektronentransfer bei tiefer Temperatur an, so kann anhand der Näherung von Gagne<sup>[15]</sup> [Gl. (1)] die Aktivierungsenergie  $E_{\text{th}}^\ddagger = 13.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{th}} = 2.5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  für den thermischen Elektronentransfer bei 298 K abgeschätzt werden.

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

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  $Mn^I Mn^{II}$ -Spezies **3** vier CO-Absorptionsbanden auf (2027, 1952, 1899 und 1827 cm<sup>-1</sup>). Dies bestätigt, dass **3** innerhalb der kürzeren schwingungsspektroskopischen Zeitskala (ca.  $10^{-12} \text{ s}$ ) valenzlokalisiert vorliegt.

Die kinetisch inerte  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Einheit wurde bereits häufig zur Stabilisierung ungewöhnlicher Moleküle<sup>[16]</sup> und zum Aufbau von gemischtvalenten  $d^5/d^6$ -Verbindungen verwendet.<sup>[17]</sup> Jedoch stand die ausgeprägte Labilität von  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}]$ -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  $\pi$ -Ebene der verbrückenden Pyrazolatgruppe in der Spiegelebene der koordinierten  $Mn^{II}(\text{CO})_2$ -Einheiten, eine Anordnung, die für stabilisierende elektronische  $\pi$ -Wechselwirkungen besonders günstig ist. Über eine ausführlichere Studie der elektronischen Eigenschaften von **3**<sup>-0/+</sup> werden wir in einer folgenden Arbeit berichten.

### Experimentelles

**2**:  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  wird in THF gelöst und mit  $n\text{BuLi}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  deprotoniert. Man gibt der Reihe nach  $\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$  (hergestellt durch Reduktion von  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit DIBAL) und **1** zu. Die Reaktionslösung wird 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether erhalten (Ausbeute 66% im zweiten Schritt). Die Synthesedetails und die vollständige Charakterisierung werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.<sup>[7]</sup>

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

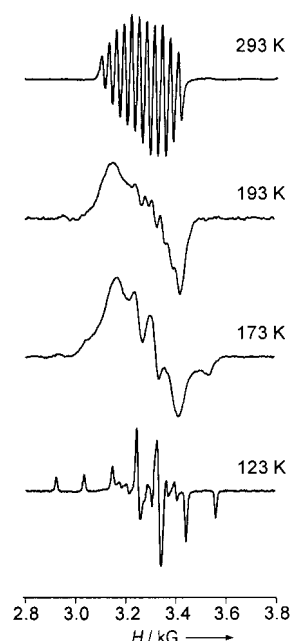


Abbildung 4. EPR-Spektren des gemischtvalenten Komplexes **3** in 2-Methyltetrahydrofuran/3-Methylcyclopentan (1:4) bei ausgewählten Temperaturen.

trolle erfolgt IR-spektroskopisch anhand der Verschiebungen der CO-Streckschwingungen (2015, 1927 vor der Bestrahlung; 1916, 1843  $\text{cm}^{-1}$  nach der Bestrahlung). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird KOtBu (65 mg, 0.58 mmol) zugegeben, und nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der rote Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und in wenig THF aufgenommen. Kristalle von  $\text{K}^+3^- \cdot 0.9\text{THF}$  können durch langsame Diffusion von Petrolether in eine THF-Lösung des Komplexes erhalten werden. (Ausbeute: 0.18 g, 0.37 mmol, 64 %). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1911\text{ vs, } 1885\text{ m, } 1844\text{ vs, } 1804\text{ m cm}^{-1}$ ; IR (THF):  $\tilde{\nu} = 1919\text{ vs, } 1896\text{ m, } 1848\text{ vs, } 1816\text{ m cm}^{-1}$ ; UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 400\text{ nm}$  ( $460\text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ); MS (FAB)  $m/z$  (%): 482 (10) [ $M^+$ ], 443 (20) [ $M^+ - K$ ], 387 (45) [ $M^+ - K - 2\text{CO}$ ]; C,H,N-Analyse ber. (%) für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{KMn}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (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  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -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  $(\text{K}^+3^-)_4 \cdot 3.6\text{THF}$  ( $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{K}_4\text{Mn}_8\text{N}_8\text{O}_{16} \cdot 3.6\text{THF}$ ,  $M = 2188.8$ ): monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 23.071(5)$ ,  $b = 25.404(5)$ ,  $c = 15.501(3)$  Å,  $\beta = 91.14(3)^\circ$ ,  $V = 9083(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.601\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 1.33\text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 54.9^\circ$ , 20751 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.093$ ), 12009 beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ], 1192 verfeinerte Parameter.  $R$ -Werte der Verfeinerung:  $R1 = 0.076$  für  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR2 = 0.127$  für alle Daten,  $\text{GOF} = 1.020$  (Verfeinerung gegen  $F^2$ ), Restelektrorendichte  $+0.73/-0.48\text{ e Å}^{-3}$ ; Datensammlung auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit Graphitmonochromator bei 200 K ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  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](http://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](mailto: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; Ti: 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. Walford, 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  $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$  wurden die Abstände  $d(\text{K1} \cdots \text{C/O}) = 3.195/3.023$  Å beobachtet: W. Schatz, H.-P. Neumann, B. Nuber, B. Kanellakopoulos, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 453–463.
- [14] Werte gegen gesättigte Kalomelektrode (SCE);  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} \approx 1$ ;  $i_{\text{pc}}/v^{1/2} \approx \text{konstant}$ .
- [15] R. R. Gagné, C. A. Koval, T. J. Smith, M. C. Cimlino, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4571–4580; alle Symbole haben die übliche Bedeutung. Es wird angenommen, dass  $k_{\text{th}}$  der EPR-Lebensdauer bei der Koaleszenztemperatur entspricht ( $5.5 \times 10^8\text{ s}^{-1}$ ),  $E_{\text{th}}$  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. Tiekink, 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 $^{57}\text{Fe}$ -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 unlösbaren Problemen führten, können heutzutage mit vertretbarem Aufwand gemessen werden.<sup>[1]</sup> Ein aktuelles Beispiel ist  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$  **1** in Wasser, dessen  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-chemische Verschiebung zu  $\delta = 2004\text{ ppm}$  bestimmt wurde.<sup>[1b]</sup> Das Bemerkenswerte an diesem Ergebnis ist, dass der Eisenkern gegenüber dem in  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  **2** ( $\delta = 2455\text{ ppm}$ ) abgeschirmt ist. Beide Anionen sind bestens bekannte Lehrbeispiele der Koordinationschemie.<sup>[2]</sup> Da der große Unterschied in den  $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werten nicht einfach zu interpretieren ist, haben wir quantenchemische Berechnungen dieser Größe durchgeführt. Theoretische  $^{57}\text{Fe}$ -chemische Verschiebungen sind in akzeptabler Genauigkeit mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zugänglich.<sup>[3]</sup> 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](mailto: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.