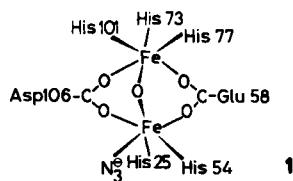


Dieser Strukturtyp (eine gewinkelte Oxo-Brücke und zwei Carboxylato-Brücken) war für zweikernige Fe<sup>III</sup>-Komplexe bisher nicht bekannt<sup>[2b]</sup>.



Bei der Hydrolyse des monomeren Neutralkomplexes (tacn)FeCl<sub>3</sub> (tacn=1,4,7-Triazacyclonan) in wäßrigen Ammoniumacetat-Lösungen fallen nach Zugabe von NaI orange-braune Kristalle mit der Zusammensetzung



aus<sup>[3]</sup>.

Die Röntgen-Strukturanalyse von 2 zeigt, daß ein zweikerniger Komplex entstanden ist (Fig. 1). Die beiden Fe<sup>III</sup>-Zentren sind verzerrt oktaedrisch umgeben von je einem *fac*-koordinierten Triamin-, einem  $\mu$ -Oxo- sowie zwei nahezu symmetrischen  $\mu$ -Acetatoliganden. Dies entspricht dem Strukturtyp 1 des Proteins Metazidohämerythrin<sup>[2b]</sup>. Die Fe—O-Abstände zur Oxo-Brücke (178(1) pm) sind kürzer als die zu den Acetato-Brücken (203(2) pm); sie deuten auf einen erheblichen  $\pi$ -Bindungsanteil hin<sup>[4]</sup>. Die Fe—N-Abstände in *trans*-Anordnung zum O-Atom der Oxo-Brücke sind etwas länger (221(2) pm) als die in *trans*-Anordnung zu O-Atomen der Acetato-Brücken (216(1) pm). Dies spricht für einen *trans*-Effekt der Oxo-Brücke. Der Fe...Fe-Abstand ist mit 306.4(5) pm deutlich kürzer als er bei allen Strukturuntersuchungen von Methämerythrin<sup>[1,2]</sup> gefunden wird; insbesondere die Interpretation der EXAFS-Messungen<sup>[1d]</sup> ergibt einen Fe...Fe-Abstand von 349(8) pm, während der so ermittelte Fe—O-Abstand der Oxo-Brücke (180 pm) recht gut mit unseren Daten übereinstimmt.

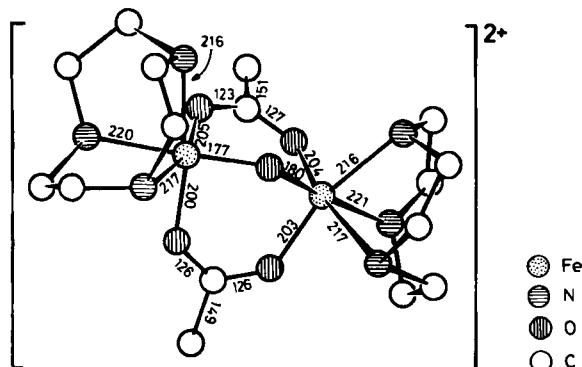


Fig. 1. Struktur des komplexen Kations im Salz 2 (Abstände in pm mit mittlerer Standardabweichung von 2 pm). Abstand Fe...Fe 306.4(5) pm; Winkel FeOFe 118.3(5)°. Raumgruppe  $P_{2_1}/c$ ,  $a = 1323.4(7)$ ,  $b = 1754.5(6)$ ,  $c = 1525.0(4)$  pm,  $\beta = 114.23(3)$ °,  $Z = 4$ ; 6050 unabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ),  $R = 0.062$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50477, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Fe<sup>III</sup>-Zentren in 2 sind antiferromagnetisch gekoppelt (temperaturabhängiges effektives magnetisches Moment von 0.89  $\mu_B$  bei 100 K und 1.84  $\mu_B$  bei 283 K pro Fe<sup>III</sup>-Zentrum). Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem magnetischen Verhalten von Metaquohämerythrin<sup>[1b]</sup>,

für das antiferromagnetische Kopplung zweier „high spin“-Fe<sup>III</sup>-Zentren angenommen wird. Das UV/VIS-Spektrum von 2 [286 nm ( $\epsilon = 2.5 \cdot 10^3$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> pro Fe-Atom), 412 (sh), 450 (350), 484 (sh), 711 (19)] ist dem von Metazidohämerythrin ähnlich. Eine FeOFe-Schwingung wird für 2 bei 730 cm<sup>-1</sup> beobachtet, für Metaquohämerythrin erscheint sie bei 840 cm<sup>-1</sup><sup>[1b]</sup>.

Eingegangen am 16. Mai 1983 [Z 386]

CAS-Registry-Nummern:

2: 86823-89-4/(tacn)FeCl<sub>3</sub>; 86823-88-3.

[1] a) R. G. Wilkins, P. C. Harrington, *Adv. Inorg. Biochem.*, im Druck; b) J. W. Dawson, H. B. Gray, H. E. Hoenig, G. R. Rossman, J. M. Schreder, R.-H. Wang, *Biochemistry* 11 (1972) 461; c) J. Sanders-Loehr, T. M. Loehr, A. G. Mauk, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6992; d) W. T. Elam, E. A. Stern, J. D. McCallum, J. Sanders-Loehr, *ibid.* 104 (1982) 6369.

[2] a) R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, J. Sanders-Loehr, *Nature (London)* 291 (1981) 263; b) R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *J. Inorg. Biochem.*, im Druck.

[3] *Arbeitsvorschrift*: Zu 3.5 g FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 100 mL Ethanol werden 12 mL einer ethanolischen 1 M Lösung von 1,4,7-Triazacyclonan (tacn) gegeben. Der hellgelbe Niederschlag von (tacn)FeCl<sub>3</sub> wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet (3 g). 0.5 g (tacn)FeCl<sub>3</sub> werden in 20 mL einer gesättigten wäßrigen NH<sub>4</sub>OAc-Lösung unter schwachem Erwärmen gelöst. Zur braunen, klaren Lösung werden 5 g NaI gegeben. Nach 12 h bei 0°C wird der braune, kristalline Niederschlag von 2 abfiltriert und an der Luft getrocknet (0.4 g). Auch ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salze mit dem Kation von 2 können erhalten werden.

[4] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* 12 (1974) 1.

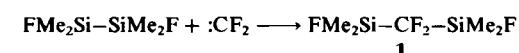
## (FMe<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> : Bildung und Reaktionen\*\*

Von Gerhard Fritz\* und Heinz Bauer

Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Der präparative Zugang zu Organosilicium-Verbindungen mit CF<sub>2</sub>-Gruppen sowie ihr reaktives Verhalten wurden bisher nicht beschrieben. Bekannt sind NMR-Untersuchungen an Perfluoralkylsilanen<sup>[1a]</sup>, die aus der Umsetzung von CF<sub>3</sub>I mit SiF<sub>2</sub><sup>[1b]</sup> stammen. C-fluorierte Carbasilane interessieren im Hinblick auf die Reaktionen C-chlorierter Verbindungen wie (Cl<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub><sup>[2a]</sup> oder (Cl<sub>2</sub>Si—CCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>[2b]</sup>, z. B. führt die Lithiierung der CCl<sub>2</sub>-Gruppe bei (Cl<sub>2</sub>Si—CCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> zu Ringverengung und Ringspaltung<sup>[2b]</sup>, bei ClMe<sub>2</sub>Si(Me<sub>3</sub>Si)CCl<sub>2</sub> zu Ringschluß unter Bildung eines 2,4-Disilabicyclo[1.1.0]butans<sup>[2c]</sup>.

Durch Einschub des bei der Thermolyse von Me<sub>3</sub>SnCF<sub>3</sub><sup>[3a]</sup> erzeugten Carbens CF<sub>2</sub> in die SiSi-Bindung von (FMe<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub><sup>[3b]</sup> entsteht nach



die neue Verbindung 1, die wir aus dem Reaktionsgemisch gaschromatographisch isolieren konnten<sup>[4]</sup>. Bei Raumtemperatur ist 1 eine farblose, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit beständige Flüssigkeit,  $K_p = 161.6^\circ C$  (extrapoliert aus der Dampfdruckkurve).

Im Unterschied zu den vergleichbaren C-chlorierten Carbasilanen reagiert 1 mit MeMgCl oder MeLi auch bei tiefen Temperaturen nicht unter C-Metallierung, sondern unter Si-Alkylierung, wobei die Produkte 2 und 3 erhalten werden<sup>[4]</sup>. Mit PhMgBr oder PhLi reagiert 1 analog zu den Phenylderivaten 4 und 5. Es findet also weder eine CF-

[\*] Prof. Dr. G. Fritz, H. Bauer

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

