

hend temperaturunabhängig sind, kann man folgern, daß bereits bei 253 K ein schneller Übergang zwischen den Diastereomeren stattfindet. Die freie Aktivierungsenthalpie kann aus der Koaleszenztemperatur von ca. 240 K auf etwa 33 kJ mol^{-1} abgeschätzt werden.

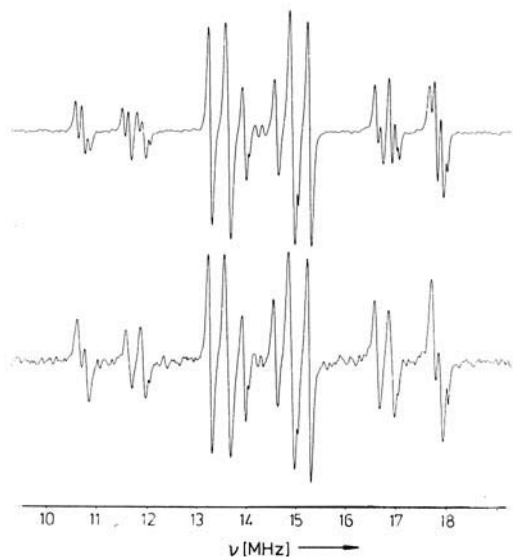


Abb. 2. ENDOR-Spektren von **5B** in Toluol bei 213 K (oben) und 253 K (unten).

Da eine Permutationsisomerisierung am Zinn ausgeschlossen werden konnte, muß ein schneller Konformationswechsel im Phenanthrenanteil angenommen werden. Dies bedeutet, daß die Enantiomerisierungsschwelle beim Übergang vom Phenanthrenchinon zum -semichinon deutlich abgesenkt wurde. Dafür können die folgenden Ursachen verantwortlich sein: Veränderung des Doppelbindungscharakters zwischen C4a und C4b, geringere Verdrillung des Liganden durch die Chelatbildung, Verkleinerung des O-O-Abstandes und damit Aufweitung der C4a-C4b-Bindung.

Beim Radikal **7A** treten nur zwei große Protonenkopplungen auf, die den Wasserstoffatomen in den Positionen 1 und 8 zugeordnet werden müssen. Somit sollten sich Diastereomereffekte beim Übergang von **7A** zu **7B** besonders leicht nachweisen lassen. Allerdings konnte mit ^1H -NMR-Spektroskopie und LC kein Nachweis für die Helizität von **7** erbracht werden^[1b], in Übereinstimmung mit den EPR-Untersuchungen der Thalliumkomplexe^[2b]. Entsprechend wird beim Übergang zum Semichinon-Chelat die Enantiomerisierungsschwelle nun soweit abgesenkt, daß selbst bei 213 K keine Diastereomere nachgewiesen werden können.

Differierende EPR-Kopplungen diastereomerer Radikale wurden bisher vorwiegend mit unterschiedlichen Hyperkonjugationswinkeln entsprechender β -Protonen erklärt^[6, 7]. Da in den Fällen **3B–5B** entweder α -Protonen oder frei drehbare Methylgruppen als Meßsonden dienen, trifft dies für die helicalen Phenanthrenchinone nicht zu. Somit sind die Unterschiede auf die Spinpolarisationsparameter Q und B und/oder auf die Spindichteverteilung zurückzuführen. Da sich die Diastereomere **4B** sowohl in ihren α - als auch β -Kopplungen unterscheiden, liegt es nahe, anzunehmen, daß die Stereoisomere verschiedene Verteilungsfunktionen für das freie Elektron aufweisen. Ursache dafür könnte die unterschiedliche Anordnung des Chloratoms zum π -Elektronensystem des Phenanthrenteils und die daraus resultierende Orbitalwechselwirkung sein.

Experimentelles

Zur Probenbereitung wurden ungefähr äquivalente Anteile von Chinon und Organozinnchlorid im EPR-Meßröhrchen mit Toluol gemischt und einige Minuten mit Stickstoff gespült, in manchen Fällen auch noch wenige Minuten mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die EPR-Spektren wurden mit einem Varian-E-12 EPR-Spektrometer aufgenommen. ENDOR- und TRIPLE-Spektren mit einem Varian-E-Line EPR-Spektrometer, ausgerüstet mit einer Bruker ENDOR-ER-810-Einheit und Bruker ER-140-Datensystem (Typische Geräteparameter: MW-Leistung 5 mW; RF-Leistung 7 dB, 500 W; Modulation 30 kHz; 20 Scans).

Eingegangen am 21. Dezember 1990 [Z 4352]

CAS-Registry-Nummern:

1A, 132776-44-4; **1B**, 132776-51-3; **2A**, 132776-45-5; **2B**, 132776-52-4; **3A**, 132776-46-6; **3B**, 132776-53-5; **4A**, 132776-47-7; **4B**, 132776-54-6; **5A**, 132776-48-8; **5B**, 132776-55-7; **6A**, 132776-49-9; **7A**, 132776-50-2; **7B**, 132776-56-8.

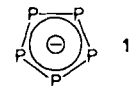
- [1] a) A. Mannschreck, E. Hartmann, H. Buchner, D. Andert, *Tetrahedron Lett.* 1987, 3479; b) E. Hartmann, *Dissertation*, Universität Regensburg 1988.
- [2] a) H. B. Stegmann, H. Dao-Ba, M. Mäurer, K. Scheffler, H. Buchner, E. Hartmann, A. Mannschreck, *Magn. Reson. Chem.* 26 (1988) 547; b) H. Dao-Ba, *Dissertation*, Universität Tübingen 1987.
- [3] H. B. Stegmann, M. Sadowski, P. Schuler, K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.* 339 (1988) 81.
- [4] Die Phenanthrenchinone wurden von H. Buchner (*Dissertation*, Universität Regensburg 1988, S. 155; 2), E. Hartmann (siehe [1 b]; 3, 4, 5), R. Allmeier (Universität Regensburg; 6) sowie F. Dallacker und M. T. Sommer (*Chem.-Ztg.* 108 (1984) 329; 7) zur Verfügung gestellt.
- [5] B. Kirste, *Habilitationsschrift*, Freie Universität Berlin 1985; *Magn. Reson. Chem.* 25 (1987) 166.
- [6] Y. Kotake, K. Kuwata, E. G. Janzen, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3024 zit. Lit.
- [7] M. Mäurer, H. B. Stegmann, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1679.

Carbonyl(pentaphosphacyclopentadienyl)-Übergangsmetallkomplexe (M = Cr, Mo, W, Mn) durch gezielte Synthese mit $\text{cyclo-P}_5^{\ominus}$ **

Von Marianne Baudler* und Thomas Etzbach

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Vor einiger Zeit haben wir über die Bildung des Penta-phosphacyclopentadienid-Ions $\text{cyclo-P}_5^{\ominus}$ **1** bei der nucleophilen Spaltung von weißem Phosphor und über die Herstellung reiner LiP_5/THF - und $\text{NaP}_5/[\text{18}] \text{Krone-6}/\text{THF}$ -Lösungen berichtet^[1–4]. Kürzlich konnten durch Abbau von rotem Phosphor mit Kaliumdihydrogenphosphid in Dimethylformamid (DMF) auch überraschend beständige KP_5/DMF -Lösungen erhalten werden^[5].

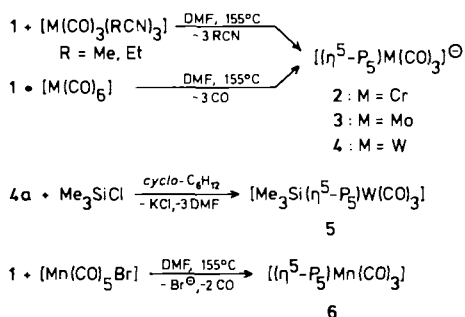


Aufgrund seiner Elektronenstruktur (mesomeriестabilisiertes 6π -Elektronensystem) kann **1** als $(\eta^5\text{-P}_5)$ -Ligand in Übergangsmetallkomplexen gebunden werden. Erste Beispiele dafür sind die von Scherer^[6] in den letzten Jah-

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dipl.-Chem. T. Etzbach
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, W-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 216. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 215. Mitteilung: M. Baudler, T. Etzbach, *Chem. Ber.*, im Druck.

ren beschriebenen Sandwich- und Tripeldecker-Komplexe $[(\eta^5\text{-P}_5)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Cr})_2(\mu, \eta^5\text{-P}_5)]$, die aus weißem Phosphor durch Cothermolyse mit geeigneten Ausgangskomplexen erhalten wurden. Im Fall der gemischten Sandwich-Verbindung $[(\eta^5\text{-P}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ konnten wir auch die gezielte Synthese aus LiP_5 , LiC_5Me_5 und FeCl_2 realisieren^[3]. Alle bislang bekannten *cyclo*- P_5 -Komplexe weisen am Metallzentrum einen zusätzlichen $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}^1\text{R}^2)$ -Liganden [$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{Me}(\text{H}), \text{R}^2 = \text{Et}(\text{Me})$] auf. Versuche, Metallocen-Analoga mit zwei P_5 -Liganden herzustellen, führten ausnahmslos zu hochmolekularen, röntgenamorphen Feststoffen, deren Entstehung wohl auf die zusätzliche Koordinationsfähigkeit des λ^3 -Phosphors über die freien Elektronenpaare zurückzuführen ist^[7]. Uns ist nun die gezielte Synthese der ersten gemischten Carbonyl(pentaphosphacyclopentadienyl)-Metallkomplexe durch thermische Ligandenaustausch-Reaktionen mit **1** gelungen (Schema 1).



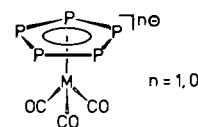
Schema 1. Thermische Ligandenaustausch-Reaktionen mit **1**. Verbindungen **4a**: $[\text{K}(\text{dmf})_3][(\eta^5\text{-P}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$; **4b**: $\text{Li}[(\eta^5\text{-P}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$.

Bei der Reaktion von **1** mit Tris(nitril)tricarboxyl-Komplexen von Chrom, Molybdän oder Wolfram entstehen unter Austausch der drei Nitrilliganden die entsprechenden Tricarboxyl(pentaphosphacyclopentadienyl)metallat-Ionen **2–4**. Ihre Bildung erfolgt über nicht charakterisierte Zwischenprodukte, die in den ersten Reaktionsstadien, vor allem bei Raumtemperatur, ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar sind. Wegen der Beständigkeit der Ausgangskomplexe mit $\text{R} = \text{Et}$ sowie der KP_5/DMF -Lösung^[5] ist der Einsatz dieser Edukte besonders günstig. Bei verlängerter Reaktionszeit (24 h) kann mit KP_5/DMF -Lösung auch in den entsprechenden Hexacarbonyl-Metallkomplexen die Substitution von drei CO-Liganden durch **1** erreicht werden. Neben **2–4** werden dabei noch geringe Mengen an Nebenprodukten, sehr wahrscheinlich mehrkernige P_5 -Komplexe, gebildet. **4** wurde in Form der Salze **4a** (dunkelbraun, honigartig) und **4b** (braunes Pulver) isoliert, wobei **4b** wesentlich oxidationsempfindlicher als **4a** ist. Auch die Lösungen von **2** und **3** (DMF, THF) sind braun gefärbt. In Suspension reagiert **4a** mit Chlor(trimethyl)silan glatt zum Silylderivat **5** (farbloses, leicht flüchtiges Öl). Die Reaktion von KP_5/DMF -Lösung mit Bromo(pentacarbonyl)mangan(I) führt zum Tricarboxyl(pentaphosphacyclopentadienyl)mangan (Pentaphosphacymantren) **6**, das durch Extraktion mit THF von salzartigen Nebenprodukten getrennt wurde (flüchtiger, schwachgelblicher Feststoff). Im Massenspektrum von **6** treten neben dem Signal für das M^\oplus -Ion (m/z 294) die Signale der charakteristischen, durch CO-Abspaltung gebildeten Fragment-Ionen $\text{Mn}(\text{CO})_n\text{P}_5^\oplus$ ($n = 2–0$) auf.

Konstitutionsbeweisend für **2–6** sind die spektroskopischen Daten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man jeweils ein Singulett (**2**: $\delta = 163.4$; **3**: $\delta = 141.6$; **4**: $\delta = 105.2$,

$^1J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W}) = 11.9 \text{ Hz}$); **6**: $\delta = 126.7$), das im gleichen Bereich wie die Signale der Pentaphosphametalloccene^[6] liegt. Bei den Metallat-Ionen **2–4** ist die Lage des Signals praktisch unabhängig vom Gegenion ($[\text{K}(\text{dmf})_3]^\oplus$, Li^\oplus); im Fall der Silylverbindung **5** ($\delta = -23.4$) verursacht der elektropositive Substituent eine zusätzliche Abschirmung. Die stark negative Koordinationsverschiebung^[8] von **2–6** gegenüber freiem **1** ($\delta = +470^{[11, 5]}$) ist ein allgemeines Charakteristikum für π -Phosphaaaren-Komplexe^[9]. Das ^{13}C -NMR-Signal der CO-Liganden von **4** ($\delta = 218.7$, $^1J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 3.5 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 1.7 \text{ Hz}$) liegt im normalen Bereich; bemerkenswert ist die kleine $^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}$ -Kopplungskonstante. Das ^1H -NMR-Signal der Me_3Si -Gruppe von **5** ($\delta = -0.55$) hat eine sehr ähnliche chemische Verschiebung wie in dem entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplex^[10].

Im IR-Spektrum von **4** und **6** treten die für $[\text{M}(\text{CO})_3]$ -Fragmente mit ungestörter C_{3v} -Symmetrie typischen zwei intensiven CO-Banden auf. Ihre Lage ist gegenüber dem jeweiligen (C_5H_5) -Komplex^[11, 12] signifikant verschoben, bei **4** zu höheren, bei **6** hingegen zu kleineren Wellenzahlen. Offensichtlich weisen **1** und $\text{C}_5\text{H}_5^\oplus$ ein deutlich unterschiedliches Donor-/Acceptor-Verhalten auf.



Schema 2. Komplexe mit C_{3v} -symmetrischen Fragmenten; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}$.

Alle spektroskopischen Befunde belegen für die Verbindungen **2–6** eine den entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexen analoge Struktur. Es kann erwartet werden, daß sich zahlreiche weitere *cyclo*- P_5 -Komplexe durch gezielte Synthesereaktionen mit **1** herstellen lassen.

Experimentelles

4a: Unter Inertgas werden zu 4.0 g (9.24 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ (**13**) (Überschuß) unter starkem Rühren innerhalb von 5 min 30 mL (1.13 mmol) einer $3.8 \times 10^{-2} \text{ M}$ KP_5 -Lösung in DMF (**5**) getropft. Anschließend wird 30 min zum Sieden erhitzt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der auf Raumtemperatur abgekühlten dunkelbraunen Lösung belegt eine quantitative Umsetzung von KP_5 . Durch Entfernen von DMF und überschüssigem Ausgangskomplex bei 50 °C im Ölpumpenvakuum werden 0.71 g **4a** (92%, bezogen auf KP_5) erhalten. IR (in DMF, ausgewählte Daten): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1988 \text{ vs } (\text{CO}, \text{A}_1)$, 1886 vs (CO, E); korrekte Elementaranalyse.

4b: Zu 125 mL (0.088 mmol) einer $7 \times 10^{-4} \text{ M}$ LiP_5 -Lösung in THF (**1**) werden unter starkem Rühren innerhalb von 15 min 0.35 g (0.82 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ (Überschuß) in 10 mL THF getropft, wobei ein brauner Niederschlag ausfällt. Nach weiteren 30 min Rühren wird die farblose Lösung abgehebert, der Feststoff dreimal mit je 10 mL THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet; Ausbeute 36 mg **4b** (96%, bezogen auf LiP_5). Korrekte Elementaranalyse.

5: Eine Suspension von 2.0 g (2.94 mmol) **4a** in 5 mL Cyclohexan wird mit 1.3 g (11.96 mmol) Chlor(trimethyl)silan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Abtrennung der farblosen Reaktionslösung von nicht umgesetztem **4a** und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergeben 0.70 g **5** (48%, bezogen auf **4a**).

6: Zu 0.85 g (3.09 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (Überschuß) werden unter starkem Rühren innerhalb von 5 min 10 mL (0.38 mmol) einer $3.8 \times 10^{-2} \text{ M}$ KP_5 -Lösung in DMF (**5**) getropft. Nach 24 h Rühren in der Siedehitze liegt eine rotbraune Lösung vor, die bei Raumtemperatur im Vakuum vom Solvens befreit wird. Der Rückstand wird 12 h mit 5 mL THF verrührt und aus dem farblosen Extrakt das Lösungsmittel erneut vollständig abgezogen; Ausbeute 27 mg **6** (23%, bezogen auf KP_5). IR (in THF, ausgewählte Daten): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ 1960 s (CO, A_1), 1778 s (CO, E).

Eingegangen am 3. Dezember 1990 [Z 4306]

CAS-Registry-Nummern:

2, 132622-41-4; **3**, 132622-42-5; **4a**, 132622-45-8; **4b**, 132622-46-9; **5**, 132622-47-0; **6**, 132622-48-1; $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$, 14516-54-2; $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, 13007-92-6;

[Mo(CO)₆], 13939-06-5; [W(CO)₆], 14040-11-0; [W(CO)₃(MeCN)₃], 16800-47-8; [W(CO)₃(EtCN)₃], 84580-21-2; [Cr(CO)₃(EtCN)₃], 91513-88-1; [Cr(CO)₃(MeCN)₃], 16800-46-7; [Mo(CO)₃(EtCN)₃], 103933-26-2; [Mo(CO)₃(MeCN)₃], 15038-48-9; [Me₃SiCl], 75-77-4.

- [1] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544** (1987) 87.
- [2] M. Baudler, *Angew. Chem.* **99** (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 419.
- [3] M. Baudler, S. Akpapgoulou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **100** (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 280.
- [4] M. Baudler, D. Ouzounis, *Z. Naturforsch.* **B44** (1989) 381.
- [5] M. Baudler, T. Etzbach, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [6] Übersichten: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1104; *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 1; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 1140, zit. Lit.
- [7] Siehe auch: J. A. Chamizo, M. Ruiz-Mazón, R. Salcedo, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 879.
- [8] Koordinationsverschiebung $\Delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$; S. O. Grim, D. A. Wheatland, W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5573.
- [9] Siehe beispielsweise: a) J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2541; b) F. Mathev, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5748.
- [10] W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **107** (1974) 979.
- [11] J. E. Ellis, E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* **99** (1975) 263.
- [12] I. J. Hyams, R. T. Bailey, E. R. Lippincott, *Spectrochim. Acta Part A* **23** (1967) 273.
- [13] G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 692.

Ein sechskerniger Eisen(III)-Komplex mit S = 5-Grundzustand **

Von Daniel F. Harvey*, Cheryl A. Christmas, James K. McCusker, Paula M. Hagen, Raj K. Chadha und David N. Hendrickson*

Oxoverbrückte Eisenkomplex-Einheiten kommen in Metalloproteinen vor^[1]. Untersuchungen zur Oligomerisierung der niedrigkernigen Oxo-Fe^{III}-Einheiten haben zur Herstellung von höherkernigen Oxo-Eisen-Komplexen geführt^[2]. Es hat sich gezeigt, daß bei allen diesen High-spin-Fe^{III}-Komplexen Oxo-, Hydroxo- oder Alkoxobridgen nur antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen zwei Fe^{III}-Ionen begünstigen. Wir berichten hier über die Reaktion des Chelatliganden 1,1-Bis(*N*-methylimidazol-2-yl)ethanol **1** mit dem Acetato-Oxo-Fe^{III}-Komplex **2** zum sechskernigen Fe^{III}-

Komplex **3**. Dieser zeigt neuartige magnetische Eigenschaften, denn obwohl alle sechs Eisen-Ionen High-spin-Fe^{III}-Ionen sind, hat **3** einen S = 5-Grundzustand.

Die Zugabe von 3.1 Äquivalenten **1** unter Rühren zu einer Lösung von einem Äquivalent [Fe₃(OAc)₆(py)₃]ClO₄ **2** in Acetonitril lieferte eine dunkelbraune Lösung, die nach 20 min Reaktionszeit im Vakuum zu einem braunen Öl eingedunstet wurde. Zusatz von CH₂Cl₂ ergab eine braune Lösung, in der sich beim Stehenlassen bei Raumtemperatur im offenen Kolben durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels rote quaderförmige Kristalle von **3** · 8 CH₂Cl₂ bildeten, die sich für eine röntgenkristallographische Charakterisierung eigneten^[3]. Weiteres Trocknen ergab **3** · CH₂Cl₂ (40% Ausbeute)^[4], das für die Magnetisierungsuntersuchungen verwendet wurde. Die Struktur von **3** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt. Der Komplex **3** besitzt ein Inver-

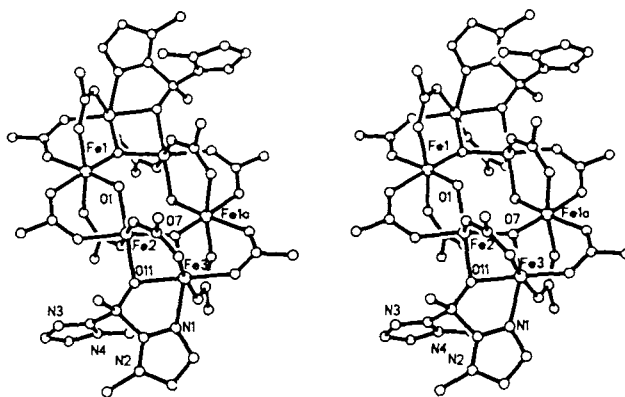
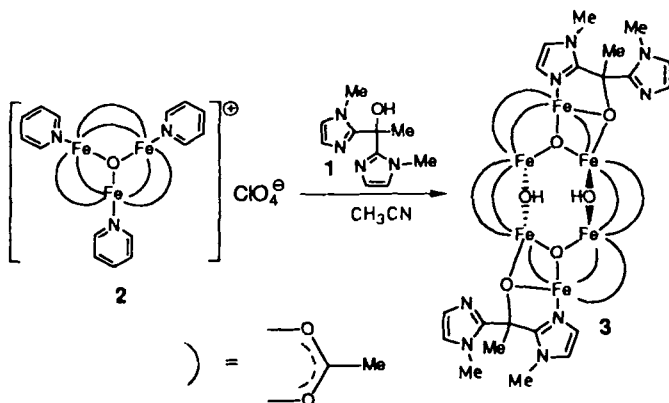


Abb. 1. Stereoskopische Ansicht von **3**. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1a-O7 1.873(4), Fe2-O7 1.963(3), Fe3-O7 1.908(5), Fe3-N1 2.111(6), Fe1-O1 1.977(4), Fe2-O1 1.948(4), Fe2-O11 2.014(5), Fe3-O11 2.021(3), Fe1a-O7-Fe2 137.9(3), Fe2-O7-Fe3 100.2(2), Fe1a-O7-Fe3 119.7(2), Fe1-O1-Fe2 123.5(2), Fe3-O11-Fe2 94.8(2), O7-Fe3-N1 157.7(1).

sionszentrum und drei unterschiedliche Fe^{III}-Zentren. Die Eisenatome Fe1 und Fe2 koordinieren beide nur Sauerstoffliganden, Fe3 dagegen sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoffliganden. Fe1 ist an eine μ_3 -Oxo- und an eine μ_2 -Hydroxobridge sowie an vier Acetat-Sauerstoffatome gebunden. Fe2 ist wie Fe1 koordiniert, allerdings ist eines der Acetat-Sauerstoffatome durch einen μ_2 -O-gebundenen, deprotonierten Liganden **1** ersetzt. Fe3 hat (wie Fe2) nur drei μ_2 -Acetat-Sauerstoffatome in seiner Koordinationssphäre; die übrigen Koordinationsstellen sind von einem der Imidazolringe des Liganden **1** und dessen μ_2 -Alkoxidfunktion besetzt. Der zweite Imidazolring von **1** ist an keines der Eisenzentren gebunden. Diese Struktur läßt sich als zwei ungleichseitige μ_3 -Oxo-verbrückte Fe₃^{III}-Dreiecke, die durch vier μ_2 -Acetat- und zwei μ_2 -Hydroxoliganden verbrückt sind, betrachten. Die vier zentralen Eisenatome (Fe1, Fe2, Fe1a und Fe2a) liegen in einer Ebene; eine der μ_2 -Hydroxobridgen liegt oberhalb, die andere unterhalb dieser Ebene.

Vor kurzem wurden ähnliche Fe₆-Komplexe beschrieben. Die Struktur von **3** gleicht derjenigen von [Fe₆O₂(OH)₂-(O₂CCMe₃)₁₂] **4**^[2f], unterscheidet sich jedoch grundlegend von der von [Fe₆O₂(OH)₂(O₂CPh)₁₂(1,4-dioxan)(OH₂)] **5**^[2g, h]. Bei **4** sind die beiden Eisenatome an der Peripherie fünffach koordiniert; alle Carboxylatliganden sind Bivalent. Nur in Komplex **5** sind auch Fe1 und Fe2 sowie Fe3 und Fe4 durch Carboxylatliganden verbrückt. Bei **5** befinden sich die verbrückenden Hydroxoliganden auf der gleichen Seite der zentralen Fe₄-Ebene, bei **3** und **4** sind sie oberhalb und unterhalb von dieser angeordnet.



[*] Prof. Dr. D. F. Harvey, Prof. Dr. D. N. Hendrickson, C. A. Christmas, J. K. McCusker, P. M. Hagen, Dr. R. K. Chadha
Department of Chemistry - 0506
University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093-0506 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den U. S. National Institutes of Health (GM39972 für D. F. H. und HL13652 für D. N. H.) und der American Cancer Society (D. F. H.) gefördert.