

ring aus der Ebene gezwungen wird. So wird die Konjugation von vier der acht Methoxygruppen mit dem Porphyrinsystem ermöglicht: Der erhöhte  $sp^2$ -Charakter an den betreffenden Sauerstoffatomen kommt auch in deutlich kürzeren Porphyrin- und Methyl-O-Abständen und in größeren C-O-C-Bindungswinkeln an den „planaren“ Gruppen zum Ausdruck.

mit heißem Toluol und Chromatographie an Kieselgel mit Ether als erste Fraktion weitere 35–40 mg **1**. Korrekte C,H,N-Analyse. FAB-MS:  $m/z$  551 ( $M + H^+$ ).

Eingegangen am 18. September 1992 [Z 5579]

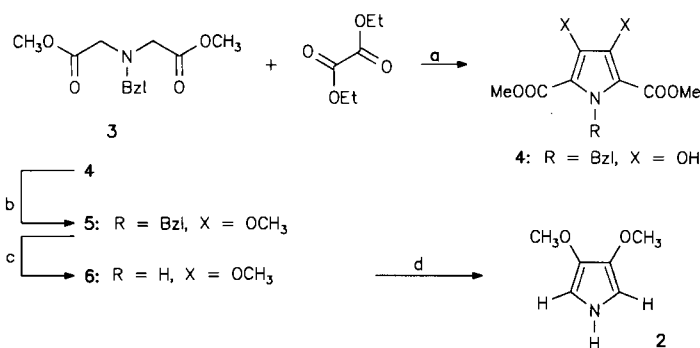
Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **1a** [a].

<i>d</i>	C $\alpha$ N [a]	C $\alpha$ C $\beta$ [a]	C $\beta$ C $\beta$	C $\alpha$ Cmeso	C $\beta$ O1 C $\beta$ O4	C $\beta$ O2 C $\beta$ O3
Ring A	1.366	1.437	1.361	1.390	1.356	1.369
Ring B	1.368	1.450	1.357	1.384	1.349	1.375
Winkel	C $\alpha$ NC $\beta$	NC $\alpha$ C $\beta$ [a]	C $\alpha$ C $\beta$ C $\beta$ [a]	C $\alpha$ CmesoC $\alpha$	C $\beta$ O1Me C $\beta$ O4Me	C $\beta$ O2Me C $\beta$ O3Me
Ring A	109.4	107.5	107.6	125.7	114.4	117.6
Ring B	106.9	109.7	106.8	125.7	114.5	117.7

[a] Gemittelte Werte; Standardabweichungen:  $\pm 0.003 \text{ \AA}$  und  $\pm 0.2^\circ$ .

Insgesamt ist in **1a**, dem ersten Octaalkoxyporphyrin, die Geometrie des Porphyrinkerns nicht grundsätzlich verändert: In all seinen spektroskopischen Eigenschaften läßt **1a** aber ein modifiziertes  $\pi$ -Elektronensystem erkennen, das noch näher zu untersuchen sein wird.

Wir konnten inzwischen auch die Darstellungsmethode des Ausgangsmaterials **2** verbessern (Schema 1): Das durch Kondensation von *N*-Benzyliminodiessigsäuredimethylester **3** und Oxalsäurediethylester erhältliche *N*-Benzyl-3,4-dihydroxypyrrrol **4** läßt sich glatt mit Dimethylsulfat zum Dimethoxyderivat **5** methylieren, dessen selektive Debenzylierung zu **6** bei 10 bar  $H_2$  am Pd/C-Kontakt ohne Hydrierung des Pyrrolkerns gelingt<sup>[17]</sup>. Die weitere Umsetzung zu



Schema 1. a: 1.  $CH_3ONa/CH_3OH$ , Rückfluß, 2. Neutralisation (58%); b:  $(CH_3)_2SO_4/Na_2CO_3$ , Aceton, Rückfluß (80%); c:  $H_2/10\% \text{ Pd/C}$ , Eisessig, 10 bar (96%); d: Lit. [6]. Bzl = Benzyl.

**2** erfolgt, wie bereits beschrieben, problemlos im 10-g-Maßstab<sup>[6]</sup>. Der Weg über **3** eröffnet auch den Zugang zu weiteren 3,4-Dialkoxypyrrolen, die z.B. zur Synthese von Porphyrinen mit verbesserten Löslichkeitseigenschaften oder mit peripherer Funktionalisierung von vielfachem Nutzen sein können.

## Experimentelles

Eine Lösung von **2** (250 mg, 1.96 mmol) in Eisessig (14 mL) und Pyridin (7 mL) wird nach Zusatz von 0.2 mL 35proz. Formalinlösung unter Luftdurchleiten zum Sieden erhitzt und 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur isoliert man 10–15 mg kristallines **1a**. Aus dem Filtrat gewinnt man nach Abziehen des Solvens, Extraktion des Rückstands

- [1] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2010.
- [2] „...but the reader is warned that even this synthesis of (**1d**) is necessarily long, and that in inexperienced hands the final product, rather than lustrous purple crystals, is often an intractable black polymer.“: J. B. Kim, A. D. Adler, F. R. Longo in *The Porphyrins*, Vol. 1 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 88; siehe aber: J. L. Sessler, A. Mozaferri, M. R. Johnson, *Org. Synth.* **1991**, 70, 68.
- [3] R. Chong, P. S. Clezy, *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 951; P. S. Clezy, N. W. Webb, *ibid.* **1972**, 25, 2217.
- [4] R. Bonnett, G. F. Stephenson, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2791.
- [5] B. Evans, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1977**, 33, 629.
- [6] A. Merz, R. Schwarz, R. Schropp, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 409.
- [7] A. Treibs, N. Häberle, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 450, 164.
- [8] Hammett-Substituentenkonstanten für die  $CH_3O$ -Gruppe:  $\sigma_{para} = -0.27$ ,  $\sigma_{meta} = +0.12$ ; C. D. Ritchie, F. W. Sager, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1964**, 2, 323.
- [9] *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 20, 872–877.
- [10] U. Eisner, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3749.
- [11] K. N. Solov'ev, V. A. Mashenkov, A. T. Gradyushko, A. E. Turkova, U. P. Legina, *J. Appl. Spectrosc. (Engl. Transl.)* **1970**, 13, 1106.
- [12] R. J. Abraham, A. H. Jackson, G. W. Kenner, D. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1963**, 853.
- [13] H. H. Inhoffen, J. H. Fuhrhop, H. Voigt, H. Brockmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 695, 133.
- [14] R. J. Abraham, C. E. Hawkes, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 627, siehe auch Lit. [2], Vol. IV, S. 40.
- [15] Die Struktur wurde an einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit dem SDP-Programmsystem bestimmt. Kristallographische Daten:  $C_{28}H_{30}N_4O_8$ , Gitterkonstanten  $a = 6.948(2)$ ,  $b = 13.093(3)$ ,  $c = 14.795(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.85(2)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.379 \text{ g cm}^{-3}$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ;  $MoK_\alpha$ -Strahlung, Meßbereich  $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$ ; Anzahl der Reflexe: 2617 beobachtet,  $I \geq 2\sigma(I)$ , 1232 unbeobachtet; 241 verfeinerte Parameter, C,N,O anisotrop, H isotrop;  $R = 0.061$ ;  $R_w = 0.067$ . Die N-H-Wasserstoffatome konnten eindeutig lokalisiert und den Fünfringen zugeordnet werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56715, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] J. W. Lauher, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5148.
- [17] E. C. Jorgensen, G. C. Windridge, T. C. Lee, *J. Med. Chem.* **1970**, 13, 352.

## Das Anion $[Fe_2Cl_6]^{2-}$ : eine diskrete Form von Eisen(II)-chlorid\*\*

Von Kim R. Dunbar\* und Anne Quillevéré

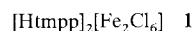
Die wichtige Rolle, die Eisen sowohl bei biologischen als auch bei katalytischen Prozessen spielt, war Auslöser einer Vielzahl von Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der bioanorganischen und der Koordinationschemie<sup>[1,2]</sup>. Um die Funktionsweise von Nicht-Häm-Eisen-Schwefel-Proteinen in einer so grundlegenden biologischen Reaktion wie der Umwandlung von  $N_2$  in  $NH_3$  durch Nitrogenase besser zu verstehen, wurden Modellverbindungen hergestellt und deren magnetische, spektroskopische, Redox- und Struktureigenschaften mit denen der natürlichen Enzyme verglichen<sup>[3]</sup>. Die zweikernigen Modellverbindungen haben die

[\*] Prof. K. R. Dunbar, A. Quillevéré  
Department of Chemistry, Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-89149) und der Camille und Henry Dreyfus Foundation gefördert. Wir danken G. Christou, D. Dunham und M. Kanatzidis für hilfreiche Diskussionen, D. Dunham für die magnetischen Messungen und J. Matonic für die Hilfe bei der Erstellung des Packungsdiagramms. Die Röntgenauswertung wurde von der National Science Foundation (CHE-8403823 und CHE-8908088) mitfinanziert.

Formel  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SR})_4]^{2-/-3-}$ ; die Eisenzentren in den Oxidationsstufen III,III oder III,II werden darin von zwei Schwefelatomen verbrückt, wodurch sich ein Bitetraeder mit einer gemeinsamen Kante ergibt<sup>[4]</sup>. Diese Anordnung ist jedoch für Dieisen(II)-Verbindungen atypisch, und  $[\text{Fe}_2(\text{SET})_6]^{2-}$  und  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_2]^{2-}$  sind die einzigen bekannten Beispiele für diesen Strukturtyp<sup>[5,6]</sup>. Alle anderen vollständig reduzierten Dieisen-Komplexe enthalten entweder doppelt oder dreifach verbrückte Bioktaeder als zentrale Struktureinheiten<sup>[7,8-11]</sup>.

Bei der Untersuchung der Reaktion von Eisen(III)-chlorid mit Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphan tmpp haben wir das bis jetzt unbekannte Eisen(II)-chlorid-Anion  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  als Phosphoniumsalz **1** isoliert. Obwohl es eine umfang-



reiche Literatur über  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$  gibt, in der eine Vielzahl von Strukturen mit häufig auftretenden Anionen wie  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  und  $[\text{FeCl}_4]^{-}$ <sup>[12,13]</sup> beschrieben wird, ist das Titananion das erste homoleptische zweikernige Eisen(II)-chlorid; das Anion  $[\text{Fe}_2\text{I}_6]^{2-}$  ist allerdings bekannt<sup>[14,21]</sup>.

Die Reaktion von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid mit einem Äquivalent tmpp in Benzol ergibt einen blaßgelben, luftempfindlichen Feststoff, der als **1** identifiziert wurde (Ausbeute 60–65%)<sup>[15]</sup>. Alternativ dazu kann man auch die Edukte separat in Diethylether lösen und anschließend die  $\text{FeCl}_3$ -Lösung unter Filtration zu der Lösung mit dem Phosphan geben. Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Acetonlösung von **1** erhalten<sup>[16]</sup>. Das Salz scheint in Aceton unter Luftausschluß unbegrenzt stabil zu sein, in Alkoholen zersetzt es sich jedoch zu einem Gemisch von  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  und nicht identifizierbaren Produkten. In Gegenwart von Sauerstoff oder in halogenierten Lösungsmitteln wird das Anion leicht zum bekannten  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^{-}$  oxidiert<sup>[17]</sup>. Es gibt bis jetzt keinen gesicherten Beweis für einen gemischtvalenten Komplex, obwohl in  $\text{O}_2$ -gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen vor der Bildung von  $[\text{FeCl}_4]^{-}$  ein intensiv farbiges Intermediat beobachtet wurde; diese Zwischenverbindung wird noch untersucht.

Durch die Röntgenstrukturanalyse wurde bestätigt, daß es sich bei **1** um  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  mit zwei Phosphonium-Ionen handelt. Eine ORTEP-Darstellung von  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  zeigt Abbildung 1. Das Dianion besteht aus zwei kantenverknüpften

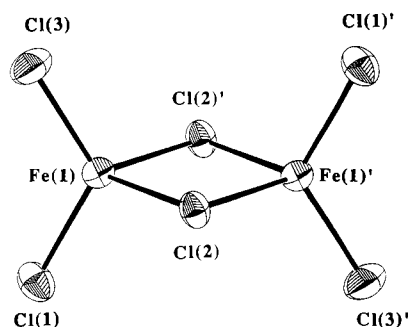


Abb. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Anions in **1**:  $\text{Fe}(1) \cdots \text{Fe}(1')$  3.350(4),  $\text{Fe}(1)-\text{Cl}(1)$  2.235(2),  $\text{Fe}(1)-\text{Cl}(2)$  2.38(5),  $\text{Fe}(1)-\text{Cl}(3)$  2.227(2),  $\text{Fe}(1)-\text{Cl}(2')$  2.409(2);  $\text{Cl}(1)-\text{Fe}(1)-\text{Cl}(2)$  108.02(9),  $\text{Cl}(1)-\text{Fe}(1)-\text{Cl}(2')$  110.57(8),  $\text{Cl}(1)-\text{Fe}(1)-\text{Cl}(3)$  120.5(1),  $\text{Cl}(2)-\text{Fe}(1)-\text{Cl}(2')$  91.36(8),  $\text{Cl}(2)-\text{Fe}(1)-\text{Cl}(3)$  110.96(9),  $\text{Cl}(3)-\text{Fe}(1)-\text{Cl}(2')$  111.50(8),  $\text{Fe}(1)-\text{Cl}(2)-\text{Fe}(1')$  88.64(8).

Tetraedern mit zwei terminalen und zwei verbrückenden Chloroliganden je Metallatom und einem Inversionszentrum im Mittelpunkt der  $\text{Fe}(1) \cdots \text{Fe}(1')$ -Bindung. Der  $\text{Fe}(1) \cdots \text{Fe}(1')$ -Abstand, mit 3.350(4) Å wesentlich größer als die Summe der Kovalenzradien, schließt eine direkte Bin-

dung aus; er ähnelt den Abständen von 3.32 Å und 3.35 Å in  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})(\text{OAc})_2(\text{me}_3\text{tacn})_2](\text{ClO}_4)^{18}$  bzw.  $[\text{Fe}_2(\text{bpm})-(\text{OPr})_2](\text{BPh}_4)^{19}$ , ist jedoch kürzer als der für  $[\text{Fe}_2(\text{bipme})_2(\text{O}_2\text{CH})_4]$  angegebene Wert von 3.585 Å<sup>[10]</sup>. Die in den beiden eng verwandten Strukturen von  $[\text{Fe}_2\text{SET}_6]^{2-}$  und  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_2]^{2-}$  gefundenen Abstände sind mit 2.978(1) bzw. 3.177(3) Å etwas kürzer<sup>[5,6]</sup>. Die mittlere Bindungslänge von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  zum terminalen Chloroliganden (2.231(2) Å) liegt zwischen den für  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Cl}$  (2.25–2.35 Å)<sup>[12]</sup> und  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Cl}$  (2.15–2.20 Å)<sup>[13]</sup> angegebenen Abständen. Erwartungsgemäß ist der mittlere Abstand zu den verbrückenden Chloroliganden (2.397[2] Å) länger als zu den terminalen Chloroliganden. Die  $\text{Cl}-\text{Fe}-\text{Cl}$ -Bindungswinkel liegen in dem für Tetraedergeometrie vorhergesagten Bereich (108.02(9)–120.5(1)°), die Winkel  $\text{Cl}(2)-\text{Fe}(1)-\text{Cl}(2')$  und  $\text{Fe}(1)-\text{Cl}(2)-\text{Fe}(1')$  weichen dagegen mit 91.36(8) bzw. 88.64(8)° erheblich von der Idealgeometrie ab. Ein dreidimensionales Packungsdiagramm (Abb. 2, Blick entlang der *b*-Achse) veranschaulicht die Separierung der  $[\text{Htmpp}]^+$ - und  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten in **1** und macht deutlich, wie sperrig das ungewöhnliche Kation ist. Um die wichtige Frage zu

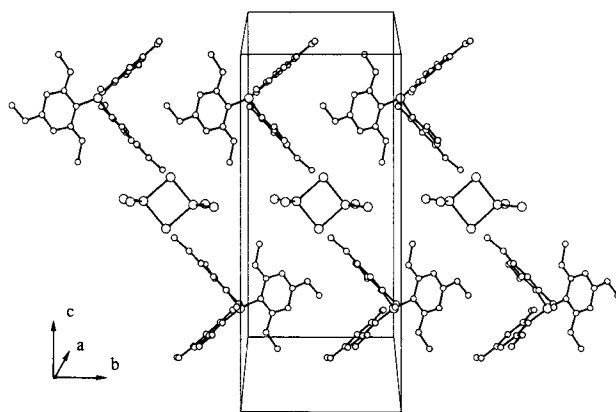


Abb. 2. Packungsdiagramm von **1** (Blickrichtung entlang der *b*-Achse).

beantworten, wie sich die Art und der sterische Anspruch des Kations auf die Struktur auswirken, haben wir versucht, andere Salze von  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  mit gebräuchlicheren Gegenionen zu synthetisieren. So zeigen erste Ergebnisse, daß entsprechende Reaktionen von  $\text{PPh}_3$  mit  $\text{FeCl}_3$  in Benzol zum analogen Produkt, d. h.  $[\text{HPPH}_3]_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]$ , führen. Gegenwärtig arbeiten wir auch Synthesen mit  $\text{FeCl}_2$  und Salzen wie  $[\text{Htmpp}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$  und  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$  aus.

Das Fern-IR-Spektrum von **1** zeigt vier  $\text{Fe}-\text{Cl}$ -Streckschwingungen bei 360(s), 320(m), 300(m) und 230(w)  $\text{cm}^{-1}$  und entspricht damit dem, was von der Gruppentheorie für ein Molekül mit  $D_{2h}$ -Symmetrie vorhergesagt wird. Im Elektronenspektrum von **1** ( $\text{CHCl}_3$ ) beobachtet man drei Banden ( $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]): 377 ( $1.80 \times 10^3$ ), 287 (sh) und 260 ( $6.80 \times 10^4$ ). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) zeigt die charakteristischen Resonanzsignale für das protonierte Phosphan:  $\delta$  = 3.67 (s, *o*- $\text{OCH}_3$ ), 3.85 (s, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 6.24 (d, *m*-H), 8.37 (d, *p*-H).

Die magnetischen Austauschwechselwirkungen innerhalb der  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheit werden gegenwärtig mit Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität im Festkörper untersucht. Eine Auftragung von  $\mu_{\text{eff}}$  gegen  $T$  [K] ist in Abbildung 3 gezeigt. Das magnetische Verhalten wird, ebenso wie die Ergebnisse von Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen, momentan eingehend analysiert; die Ergebnisse werden an anderer Stelle in vollem Umfang veröffentlicht werden.

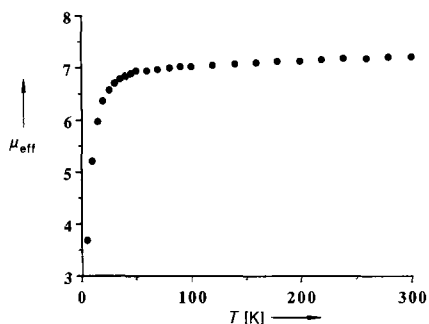


Abb. 3. Auftragung von  $\mu_{\text{eff}}$  gegen die Temperatur für 1. Die Krümmung der Kurve beruht auf dem Vorliegen von Nullfeldaufspaltungstermen im Spin-Hamilton-Operator.

1 reagiert in Lösung mit molekularem Sauerstoff, wobei letztendlich in hoher Ausbeute das sehr stabile Phosphanoxid-Addukt (Otmpp)  $\cdot \text{FeCl}_3$  mit vierfach-koordiniertem  $\text{Fe}^{\text{III}}$  gebildet wird<sup>[18]</sup>. Bei Durchführung der Reaktion in protischen Lösungsmitteln, z.B. MeOH oder EtOH, wurden die Tetrachloroferrat-Salze  $[\text{Htmpp}]_2[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  und  $[\text{Htmpp}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  als Intermediate isoliert<sup>[19]</sup>. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die Oxidation von Phosphan zu Phosphanoxid in Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$  über die Quaternisierung des Phosphans und nicht über Disauerstoff-Addukte verläuft. Wir übertragen diese Chemie gegenwärtig auf andere tertiäre Phosphane, um herauszufinden, welche Rolle  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  bei der katalytischen Oxidation dieser Verbindungen spielt.

Verbindung 1 enthält das bemerkenswert einfache und doch bisher unbekannte Anion  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ . Obwohl zweikernige  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe des Typs  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-O})]^{2-}$  oder  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\mu\text{-OR})_2]^{2-}$  bekannt sind<sup>[2]</sup> und  $\text{FeCl}_3$  in der Gasphase die Struktur  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  hat<sup>[20]</sup>, ist unseres Wissens noch keine diskrete Einheit von  $\text{FeCl}_2$  beschrieben worden. Ferner ist das Titananion auch eine der wenigen strukturell charakterisierten Diisen(II)-Verbindungen<sup>[21]</sup>.

### Experimentelles

Methode A: Wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  (0.162 g, 0.999 mmol) wurde zu einem Äquivalent tmp (0.532 g, 0.999 mmol) in 30 mL sauerstofffreiem Benzol gegeben. Die erhaltene Suspension wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Lösungsmittel von einem gelben Feststoff abdekantiert. Das Produkt wurde mehrmals mit Benzol ( $3 \times 10$  mL) und THF ( $3 \times 10$  mL) gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos war. Das erhaltene blaßgelbe Produkt wurde im Vakuum getrocknet (Ausbeute 0.456 g, 65%).

Methode B:  $\text{FeCl}_3$  (0.062 g, 0.380 mmol) wurde in 15 mL Diethylether gelöst. Diese Lösung wurde in eine Lösung von tmp (0.203 g, 0.380 mmol) in 25 mL Diethylether filtriert. Die erhaltene gelbe Suspension wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt; weitere Aufarbeitung wie unter Methode A beschrieben. Gelber Feststoff (Ausbeute 0.148 g, 56%).

Eingegangen am 20. Juni,

veränderte Fassung am 27. Oktober 1992 [Z 5413]

- [1] Siehe beispielsweise R. H. Holm, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 427; R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 455; B. A. Averill, *Fe-S and Mo-Fe-S Clusters as Models for the Active Site of Nitrogenase (Struct. Bonding (Berlin) 1983*, 53, 59); R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 1; J. B. Vincent, G. L. Ollivier-Lilley, B. A. Averill, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1447.
- [2] R. Davis, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *67*, 109; F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley, New York, **1988**; P. Thornton, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *113*, 131.
- [3] R. H. Sands, W. R. Dunham, *Q. Rev. Biophys.* **1975**, *7*, 443; J. A. Fee, K. L. Findling, T. Yoshida, R. Hille, G. E. Tarr, D. O. Hearshen, W. R. Dunham, E. P. Day, T. A. Kent, E. Münck, *J. Biol. Chem.* **1983**, *259*, 124; L. Que, Jr., A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 97.
- [4] J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. DePamphilis, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1032; R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 84; M. A. Bobrik, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1851; K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5496; A. Salifoglou, A.

Simopoulos, A. Kostikas, W. R. Dunham, M. G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3394.

- [5] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 418.
- [6] D. Coucouvanis, K. Greiwe, A. Salifoglou, P. Challen, A. Simopoulos, A. Kostikas, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 593.
- [7] S. L. Lambert, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2683; C. L. Spiro, S. L. Lambert, T. J. Smith, E. N. Duesler, R. R. Gagne, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1981**, *20*, 1229; B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarentelli, P. Zanazzi, *ibid.* **1984**, *23*, 3398.
- [8] J. R. Hartman, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7387; P. Chaudhuri, K. Wiegardt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 778. me,tacn = *N,N',N''*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan.
- [9] A. S. Borovik, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2345; A. S. Borovik, M. P. Hendrich, T. R. Holman, E. Münck, V. Papaefthymiou, L. Que, Jr., *ibid.* **1990**, *112*, 6031. Hbpm = 2,6-Bis[bis(2-pyridylmethyl)amino]-methyl-4-methyl phenol.
- [10] W. B. Tolman, A. Bino, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8523. bipme = Methoxy-bis(1-methylimidazol-2-yl)phenylmethan).
- [11] O. A. Ieperuma, R. D. Feltham, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3042; C. Bianchini, P. Dapporto, C. Mealli, A. Meli, *ibid.* **1982**, *21*, 612.
- [12] J. W. Lauher, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 348; T. Toan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2654; H. C. Freeman, G. H. W. Milburn, C. E. Nockolds, *Chem. Commun.* **1969**, 55; R. Mason, E. D. McKenzie, G. B. Robertson, G. A. Rusholme, *ibid.* **1968**, 1673.
- [13] T. Glowiak, E. Durcanska, I. Ondrejovicova, G. Ondrejovic, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1331; F. A. Cotton, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2467; G. Constant, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 353; F. A. Cotton, R. L. Luck, K.-A. Son, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 1424 zit. Lit.; J. D. Walker, R. Poli, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1293.
- [14] W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 289.
- [15] Korrekte C,H,Cl-Analyse. Das Nebenprodukt dieser Reaktion wurde sowohl NMR- und IR-spektroskopisch als auch FAB-massenspektrometrisch als die oxidierte Form des Phosphans, d. h.  $[\text{Cltmpp}][\text{FeCl}_4]$ , identifiziert.
- [16] Kristalldaten für 1 bei  $-100 \pm 2^\circ\text{C}$ :  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{P}_2\text{O}_{18}\text{C}_{54}\text{H}_{68}$ ,  $M_r = 1391.48$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 14.294(8)$ ,  $b = 10.140(9)$ ,  $c = 22.543(8)$  Å,  $\beta = 105.76(4)^\circ$ ,  $V = 3144(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.469$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 8.32$  cm<sup>-1</sup>. Datensammlung auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer im Bereich  $4 < 2\theta < 47^\circ$  ( $\theta/2\theta$ -Scan). 4952 unabhängige Reflexe, davon 3440 mit  $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o)^2$  für die Verfeinerung von 370 Parametern benutzt,  $R(R_w) = 0.046$  (0.079), GOF = 2.84; maximale Restelektronendichte  $0.96$  e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [17]  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^{2-}$  und  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  wurden als Zersetzungsprodukte von  $[\text{Htmpp}]_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]$  isoliert und als  $[\text{Htmpp}]^+$ -Salze durch magnetische Messungen, Mößbauer-, IR-Spektroskopie und UV/VIS- sowie Röntgenbeugungsuntersuchungen vollständig charakterisiert.
- [18] K. R. Dunbar, S. C. Haefner, A. Quillevère, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1695.
- [19] K. R. Dunbar, A. Quillevère, *Polyhedron*, im Druck.
- [20] M. Hargittai, J. Tremmel, I. Hargittai, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 87.
- [21] Anmerkung bei der Korrektur (30. Dezember 1992): Kürzlich wurden die Synthese und die Strukturuntersuchung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2][\text{Fe}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  beschrieben: K. Ruhlandt-Senge, U. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1075.

## Cyansulfine: Eine unerwartete Reaktion von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)inaminen\*\*

Von Thomas Schmid, Michael Hanack\*, Cäcilia Maichle und Joachim Strähle

1988 konnten wir erstmals ein Alkynyl-Kation durch Tritiumzerfall eines 1-Tritiumalkins nachweisen<sup>[1]</sup>. Zur Erzeugung von Alkynyl-Kationen könnten auch Alkynyldiazoniumsalze dienen, obwohl nach theoretischen Rechnungen nicht sicher ist, ob sie in Stickstoff und Alkynyl-Kationen

\* Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. T. Schmid  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen  
Prof. Dr. J. Strähle, Dr. C. Maichle  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

\*\* Sulfine ist der Trivialname für die S-Oxide der Thioaldehyde und -ketone, Cyansulfine der Trivialname für  $\alpha$ -Sulfinylalkylcyanide.