

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

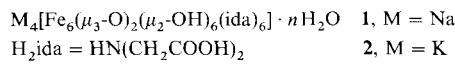
Ein neuer Typ von sechs-kernigem Hydroxo(oxo)eisen(III)-Cluster

Von Charlie J. Harding, Richard K. Henderson und Anne K. Powell*

In den vergangenen Jahren wuchs das Interesse an oxo/hydroxoverbrückten Eisen(III)-Verbindungen wegen deren Bedeutung in natürlichen Systemen. So wurde die hydrolytische Polymerisation von Fe^{III}-Verbindungen als entscheidender Prozeß bei der Mineralisation von Eisen in der Natur erkannt^[1–3]. Wäßrige Lösungen von Fe^{III}-Salzen bilden bei Überschreiten eines pH-Wertes von 3 schnell eine Mischung unlöslicher Hydroxo(oxo)mineralien, die allgemein als „Fe(OH)₃“ bezeichnet werden. Chelatliganden können diese Hydrolyse jedoch verlangsamen oder sogar unterdrücken, so daß sich die Möglichkeit bietet, die intermediär gebildeten oligomeren Hydroxo(oxo)verbindungen abzufangen. Viele der bisher beschriebenen und von K. S. Hagen kürzlich zusammengefaßten oligomeren Hydroxo(oxo)eisen(III)-Verbindungen^[4] wurden jedoch in nichtwäßrigen Lösungsmitteln aus Vorstufen wie den dreikernigen „basischen Eisencarboxylaten“ [Fe₃(μ₃-O)(RCOO)₆-(L)]⁺ (beispielsweise R = H, Cl, CH₃, C₆H₅, tBu; L = H₂O, py) hergestellt, da es im wäßrigen Medium sehr leicht zur Hydrolyse der Eisen(III)-Verbindung unter Bildung des thermodynamisch stabilen „Fe(OH)₃“ kommt. Entsprechend enthalten die oxoverbrückten Eisen(III)-Zentren der Zielcluster oft noch Carboxylatbrücken, die die Stabilität erhöhen^[5–8].

Die kürzlich von uns publizierten Umsetzungen von Fe³⁺ mit dem Polycarboxylatliganden „heidi“ (H₃heidi = N(CH₂COOH)₂(CH₂CH₂OH)) zeigten jedoch, daß die durch Reaktion in wäßriger Lösung erhaltenen Hydroxo(oxo)polyeisen-Cluster nur über Oxo- und Hydroxobrücken verknüpfte Eisenzentren enthalten^[9]. Ähnliches beobachteten Wieghardt et al. bei der Hydrolyse von Fe^{III}/tacn (tacn = 1,4,7-Triazacyclonanon) in Abwesenheit von Carboxylat-Ionen, die zu einem acht-kernigen Eisen(III)-Cluster mit einem [Fe₈(μ-O)₂(μ-OH)₁₂]⁸⁺-Kern führte^[10].

Wir berichten nun über die Synthese und Isolierung sowie über die magnetischen Eigenschaften eines neuen Typs sechs-kerniger Hydroxo(oxo)eisen(III)-Cluster als Anion in **1** und **2**, der in wäßriger Lösung in Gegenwart des dreizähnigen



Liganden Iminodiacetat ida²⁻ hergestellt wurde. Durch Ein-kristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, daß das Anion in **1** (Abb. 1 a) einen [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₆]⁸⁺-Kern (Abb. 1 b) mit einer Struktur enthält, die sich von denen der drei früher beschriebenen Hydroxo(oxo)hexaeisen-Verbindungen **3–5** unterscheidet (die Bogen in den Formeln symbolisieren μ₂-Carboxylatoliganden)^[6–8]. In den Clustern

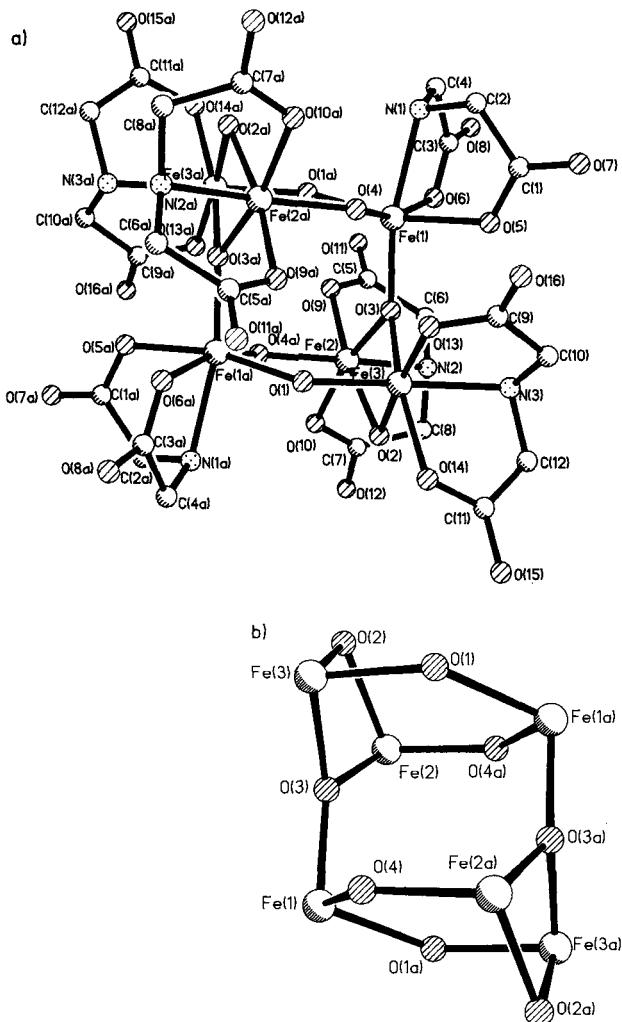
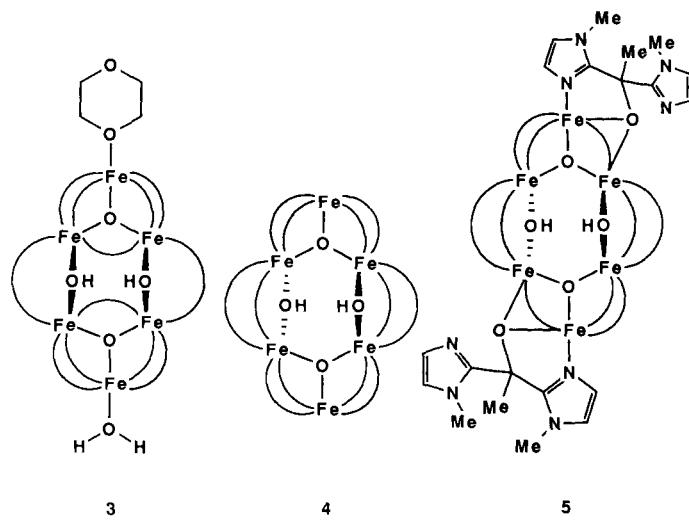


Abb. 1. Strukturen a) des Anions in **1**, b) des [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₆]⁸⁺-Kerns dieses Anions im Kristall.

3–5, die durch Umsetzung „trimerer basischer Eisencarboxylate“ in nichtwäßrigen Lösungsmitteln erhalten wurden waren, sind zwei Trimereneinheiten nicht nur über Hydroxo-, sondern auch über unterstützende Carboxylatbrücken verbunden. Unser neues Hexamer **1** unterscheidet sich von diesen Clustern in folgenden Punkten: Erstens wurde es direkt im wäßrigen Medium ohne die Bildung trimerer Zwischenverbindungen synthetisiert, und zweitens wird keine der Hydroxobrücken von anderen Brückenliganden unterstützt. Als Ergebnis treten in **1** zehn kurze Eisen-Eisen-Abstände (<3.7 Å) auf, zwei mehr als in den Verbindungen **3–5** (Abb. 2). Zwei weitere bekannte Typen sechs-kerniger

[*] Dr. A. K. Powell, R. K. Henderson
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
GB-Norwich, NR4 7TJ (Großbritannien)

Dr. C. J. Harding
Department of Chemistry, The Open University
Walton Hall, GB-Milton Keynes, MK7 6AA (Großbritannien)



Fe^{III} -Cluster^[11] wurden in methanolischer Lösung erhalten; in ihnen sind die Eisenzentren über Alkoxo- anstelle von Hydroxobrücken verknüpft.

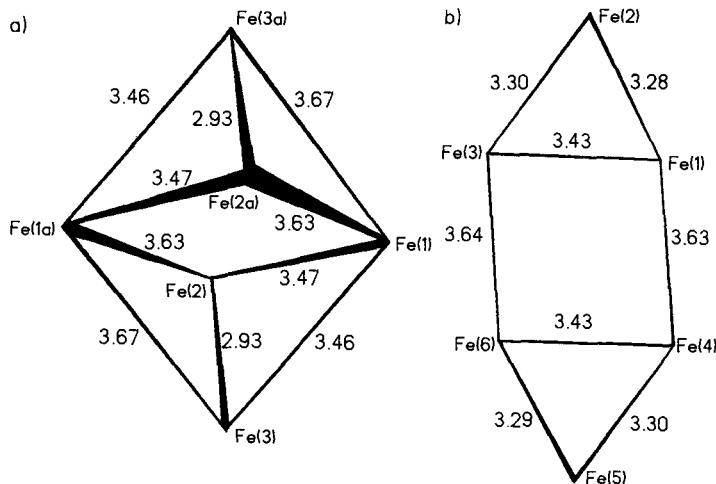


Abb. 2. Vergleich der Eisen-Eisen-Abstände $< 3.7 \text{ \AA}$ in **1** (a) und **3** (b).

Die Kristallstrukturanalyse^[12] von **1** zeigt, daß im Clusteranion jedes Eisenatom oktaedrisch von einem facial koordinierenden dreizähnigen ida²⁻-Liganden, einer μ_3 -Oxo- und zwei μ_2 -Hydroxobrücken umgeben ist. In den Verbindungen **3–5** sind die vier zentralen Eisenzentren oktaedrisch durch eine μ_3 -Oxo- und eine μ_2 -Hydroxobrücke sowie vier weitere Liganden koordiniert. In Analogie zur Beschreibung der Verbindungen **3–5** läßt sich der Kern von **1** aus zwei μ_3 -oxo-überbrückten Fe_3 -Dreiecken, die durch die Atome Fe(1), Fe(2), Fe(3), O(3) und Fe(1a), Fe(2a), Fe(3a), O(3a) definiert werden, aufgebaut denken. Diese Dreiecke liegen in zueinander parallelen Ebenen, und das Eisenatom an der Spitze des ersten Dreiecks (Fe(1)) ist mit den Eisenatomen der Basis des gegenüberliegenden Dreiecks (Fe(2a) und Fe(3a)) über zwei intertrimere μ_2 -Hydroxobrücken verbunden. Die zwei verbleibenden μ_2 -Hydroxobrücken können als intratrimeren Brücken über der Basis der beiden Dreiecke zwischen Fe(2) und Fe(3) bzw. Fe(2a) und Fe(3a) aufgefaßt werden. Diese μ_2 -Hydroxobrücken liegen wie O(3)/O(3a) in derselben Ebene wie die Eisenatome des zugehörigen Dreiecks, wobei die Winkel Fe(2)-O(2)-Fe(3) und Fe(2)-O(3)-Fe(3) 95.7(5) bzw. 97.8(5) $^\circ$ (Idealwert 120 $^\circ$) betragen. Damit in Überein-

stimmung ist der Abstand zwischen Fe(2) und Fe(3) mit 2.934 \AA deutlich kürzer als die Abstände zwischen Fe(1) und Fe(2) mit 3.470 sowie Fe(1) und Fe(3) mit 3.459 \AA . Im Gegensatz zu den klassischen basischen Eisencarboxylaten liegen hier also keine gleichseitigen Dreiecke vor^[13].

Die Verbindungen **3–5** dagegen bilden Strukturen, die sich von zwei μ_3 -oxo-überbrückten Trimeren des Typs der basischen Eisencarboxylate ableiten. Diese Trimere sind an der Basis der durch die Eisenatome definierten Dreiecke durch zwei μ_2 -Hydroxobrücken und zwei oder vier Carboxylatobrücken zu einer nahezu planaren Anordnung der sechs Eisenzentren verbunden. In **3** liegen die beiden μ_2 -Hydroxobrücken auf derselben^[6], in **4** und **5** auf verschiedenen Seiten dieser Ebene^[7, 8].

Die Geometrie des Eisenkerns von **1** lässt sich alternativ auch ausgehend von zwei Fe_4 -Schmetterlingsstrukturen beschreiben, die sich die Atome Fe(1) und Fe(1a) an den Flügelspitzen teilen (Abb. 2a). Für den Cluster **1** können zu den zehn Fe-Fe-Abständen $< 3.7 \text{ \AA}$ noch drei weitere Abstände $< 4.7 \text{ \AA}$ angegeben werden (Fe(1)-Fe(1a) = 4.51, Fe(2)-Fe(3a) = Fe(2a)-Fe(3) = 4.66 \AA), während der nächstkürzeste Abstand in **3** (Abb. 2b) der zwischen Fe(3) und Fe(4) mit 4.76 \AA ist.

Die magnetischen Suszeptibilitäten χ_m der Verbindungen **1** und **2** zeigen dasselbe temperaturabhängige Verhalten. Das effektive magnetische Moment pro Eisenatom, $\mu^{\text{eff}}/\text{Fe}$, von **1** nimmt von 4.02 μ_B bei Raumtemperatur bis zu einem Maximum von 4.81 μ_B bei 5 K zu (Abb. 3). Die Änderungen von μ und χ_m verlaufen für **1** und **2** parallel; die χ_m -Werte der Verbindung **1** liegen etwa 6 % höher. Die Übereinstimmung der Daten von **1** und **2** scheint monomere Verunreinigungen auszuschließen, die insbesondere bei antiferromagnetischen Verbindungen einen großen Anstieg der χ_m - und μ -Werte bei niedrigen Temperaturen verursachen können. Die beobachteten Änderungen sind somit eine Eigenschaft des hexameren Ions, was besonders wegen des steilen Anstiegs von μ bei niedriger Temperatur von Bedeutung ist.

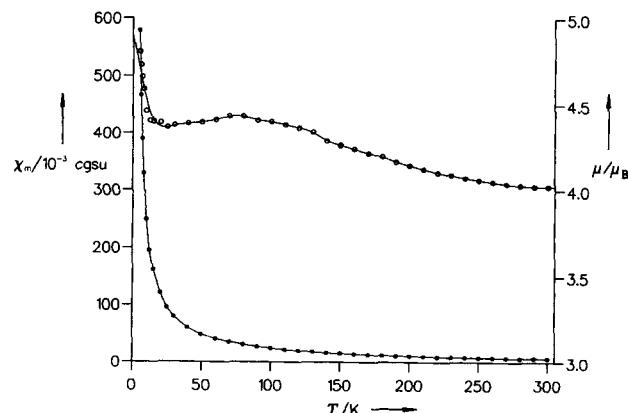


Abb. 3. Temperaturabhängiger Verlauf der magnetischen Eigenschaften von **1** zwischen 5 und 300 K. Obere Kurve: Ausgleichskurve durch die als offene Kreise gezeichneten experimentellen μ -Werte; untere Kurve: experimentelle χ_m -Werte. Umrechnung $\chi_m(\text{SI}) = \chi_m(\text{cgsu}) \times 4\pi \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Die Interpretation magnetischer Daten von Fe^{III} -Hexameren ist allerdings sehr schwierig^[8]. Die große Zahl möglicher paarweiser Wechselwirkungen führt zum Phänomen der Spinfrustration. In unserem Hexamer zeigt der μ -Wert bei hohen Temperaturen von $4\mu_B/\text{Fe}$ deutlich, daß eine antiferromagnetische Kopplung vorliegt. Wenn man die Struktur als aufgebaut aus zwei Trimeren auffaßt, könnte der steile Anstieg der μ -Werte bei tiefen Temperaturen durch einen intertrimeren ferromagnetischen Austausch erklärt werden.

Eine ähnliche Erklärung hat Hagen^[11c] für magnetische Eigenschaften der sechskernigen Verbindung $[\text{Fe}_6(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OH})_8(\text{OR})_4(\text{tren})_2]^{2+}$ ($\text{tren} = 2,2',2''\text{-Triaminotriethylamin}$) vorgeschlagen, allerdings legen die bei Raumtemperatur gemessenen μ -Werte von $3.55 \mu_B/\text{Fe}$ einen größeren anti-ferromagnetischen Austausch als bei unserem System nahe.

Verbindungen wie **1** und **2** sind Vorläufer für mineralisierte Eisen(III)-Verbindungen (z.B. im Proteid Ferritin) und könnten damit repräsentativ für die Art sein, wie Eisen im „Pool der Eisenverbindungen mit niedrigem Molekulargewicht“ vorliegt. Der neue Hydroxo(oxo)eisen(III)-Cluster gehört nicht nur einem neuen Strukturtyp an, sondern zeigt sowohl in **1** als auch in **2** ungewöhnliche magnetische Eigenschaften. Die Interpretation dieser Eigenschaften wird zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkungen in kleinen Clusterverbindungen mit Anionenbrücken beitragen.

Experimentelles

1, $n = 14.5$, wurde durch Zugabe einer Lösung von H₂ida (7.5 mmol) und NaOH (17.5 mmol) in Wasser (10 mL) zu einer Lösung von FeCl₃ (2.5 mmol) in Wasser (10 mL) hergestellt. Es bildete sich eine klare, dunkelrote Lösung mit einem pH-Wert von ca. 7.5. Kristallines **1** wurde durch vorsichtiges Eindampfen der wäßrigen Lösung erhalten. Wegen seiner extrem guten Löslichkeit kann **1** besser durch Zugabe eines Überschusses an Ethanol gefällt werden. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer Wasser-Ethanol-Mischung isoliert. Korrekte C,H,N,Fe,Na-Analyse.

2, $n = 12$, wurde analog zu **1** unter Verwendung von KOH (17.5 mmol) hergestellt. Korrekte C,H,N,Fe,K-Analyse.

Eingegangen am 24. September 1992,
ergänzte Fassung am 2. Januar 1993 [Z 5595]

- [1] W. Schneider, *Chimia* **1988**, *42*, 9.
- [2] *Iron Biominerals* (Hrsg.: R. B. Frankel, R. P. Blakemore), Plenum, New York, **1991**.
- [3] W. Schneider, B. Schwyn in *Aquatic Surface Chemistry* (Hrsg.: W. Stumm), Wiley Interscience, New York, **1987**, S. 167.
- [4] K. S. Hagen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1010.
- [5] S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344, zit. Lit.
- [6] W. Micklitz, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3067.
- [7] N. V. Gérbeléu, A. S. Batsanov, G. A. Timko, Yu. T. Struchkov, K. M. Indrichan, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *293*, 364.
- [8] D. F. Harvey, C. A. Christmas, J. K. McCusker, P. M. Hagen, R. K. Chadha, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 598; J. K. McCusker, C. A. Christmas, P. M. Hagen, R. K. Chadha, D. F. Harvey, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6114.
- [9] S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 191.
- [10] K. Weighardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 77.
- [11] a) K. Hegetschweiler, H. Schmalke, H. M. Streit, W. Schneider, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3625; b) K. Hegetschweiler, H. Schmalke, H. M. Streit, V. Gramlich, H.-U. Hund, I. Erni, *ibid.* **1992**, *31*, 1299; c) K. S. Hagen, V. S. Nair, *ibid.* **1992**, *31*, 4048.
- [12] Kristalldaten: $C_{24}H_{65}Fe_6N_6Na_4O_{46.5}$, $M = 1608.87$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.381(4)$, $b = 14.897(6)$, $c = 18.788(8)$ Å, $\alpha = 96.30(3)$, $\beta = 90.48(3)$, $\gamma = 108.79(3)$ °, $V = 2994(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.785$ g cm⁻³, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator, $\mu = 1.555$ mm⁻¹, $F(000) = 1646$, 6491 beobachtete Reflexe ($F > 4\sigma(F)$) von 11003 unabhängigen Reflexen (22°C, ($\omega - 2\theta$)-Scan). Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde durch Patterson-Synthese für die Eisenatome gelöst und mit dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren (Programmsystem SHELXTL) verfeinert ($R = 0.0816$). Die Elementarzelle enthält zwei identische unabhängige hexamere Anionen, deren Masseschwerpunkte auf den Inversionszentren (0,0,0) bzw. (1/2, 1/2, 1/2) liegen. In Übereinstimmung mit der Elementaranalyse wurden in der Elementarzelle 29 Wassermoleküle gefunden, von denen sechs fehlgeordnet vorliegen (Besetzungs faktor 0.5). Diese Wassermoleküle verknüpfen die beiden hexameren Clusteranionen in der Elementarzelle durch ein Netzwerk von über Wasserstoffbrücken gebundenen Natriumgegenionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 195.

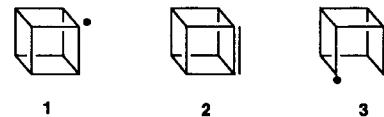
Photochemische Carboxylierung von Cubanen**

Von *A. Bashir-Hashemi**

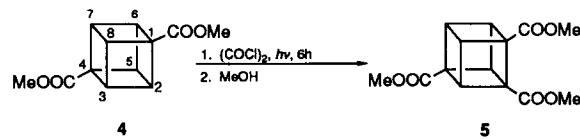
Professor Harold Hart gewidmet

Die mehrfache Funktionalisierung des Cubangerüsts ist noch immer eine anspruchsvolle Syntheseaufgabe, die eine schrittweise Einführung und Manipulation von Substituenten verlangt^[1]. Die *ortho*-Metallierung von Amidocubanen^[2] war bislang die Methode der Wahl zur Synthese von Polycarboxycubanen^[3]. In dieser Zuschrift berichten wir über einen neuen Weg zur selektiven Einführung einer oder mehrerer Carboxygruppen in das Cubangerüst.

Vor über fünfzig Jahren beschrieben Kharasch und Brown die photochemische Reaktion von Cyclohexan mit Oxalylchlorid zu Cyclohexancarbonsäure^[4]. Aufgrund von Umlagerungen der radikalischen Zwischenstufen, die zu einer Verringerung der Ausbeute an gewünschtem Produkt führen, war diese wenig bekannte Reaktion für Synthesen nur eingeschränkt nützlich^[5]. Das Cubylradikal **1** allerdings stellt wegen seiner Struktur, die dieses tertiäre Brückenkopf-Radikal in eine pyramidale Geometrie zwingt, eine Ausnahme dar^[6]. Für dieses Teilchen sind sowohl H-Abstraktion als auch β -Spaltung ungünstige Vorgänge, weil sie zu Zwischenstufen noch höherer Energie, z.B. zu Cuben **2**^[7] oder zu **3**, führen. Das Radikal **3** ist besonders gespannt, da es zugleich ein Brückenkopf-Alken ist. In der Literatur findet man Hinweise darauf, daß das Cubylradikal **1** bei hohen Temperaturen ohne Umlagerungen erzeugt werden konnte^[6].



Die Beobachtung, daß Cuban über Radikalreaktionen polyydiert werden kann^[8], stützt ebenfalls die Vermutung, daß die photochemische Carboxylierung des Cubangerüsts präparativ nutzbar sein könnte. Tatsächlich lieferte die Reaktion von käuflichem 1,4-Dimethoxycarbonylcuban **4**^[9] mit Oxalylchlorid bei sechsständiger Bestrahlung mit einer Sonnenlicht nachstellenden Lampe^[10] und anschließender Veresterung mit Methanol 1,2,4-Trimethoxycarbonylcuban **5** in 72% Ausbeute^[11].



Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 48 h führte zur Bildung von 1,2,4,7-Tetramethoxycarbonylcuban **6** in 55% Ausbeute und von **8**, das durch Chlorcarbonylierung an der Position der 1,2,4,6-tetrasubstituierten Vorstufe **7** entstand, die nur eine Methoxycarbonylgruppe benachbart hatte. Das

[*] Dr. A. Bashir-Hashemi, Sr. Scientist
GEO-CENTERS
762 Rt. 15 South
Lake Hopatcong, NJ 07849 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Armament Research, Development and Engineering Center (ARDEC) gefördert. Der Autor dankt Dr. G. Doyle, Dr. T. Axenrod und Dr. J. R. Hardee für ihre Mitwirkung sowie N. Gelber und Dr. T. H. Chen für ihre technische Unterstützung. Besonderer Dank gilt Prof. Eaton für wertvolle Diskussionen.