

7.41 (m, 14H), 7.23 (d, 4H, 3J (H, H) = 7.5 Hz), 3.71 (d, 6H, 3J (P, H) = 11.6 Hz, OCH₃), 3.93 (s, 8H, CH₂-bpy), 3.03 (d, 4H, 3J (P, H) = 6.5 Hz, CH₂P); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 156.33 (quart. C), 151.93 (quart. C), 148.76 (CH), 133.30 (CH), 132.35 (d, 3J (P, C) = 10 Hz, m-Ar), 131.56 (CH), 130.30 (d, 1J (P, C) = 120 Hz, C(Ar) (P)), 129.63 (CH), 128.05 (d, 2J (P, C) = 13 Hz, o-Ar), 61.73 (CH₂-bpy), 59.40 (d, 1J (P, C) = 123 Hz, CH₂P), 53.04 (d, 2J (P, C) = 7 Hz, OCH₃). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81.0 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 41.76 (s). MS (FAB in m-Nitrobenzylalkohol (m-NBA) als Matrix): *m/z* 731 [M⁺ + H]. FT-IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2927, 2857, 1730, 1595, 1577, 1439, 1176 (P=O), 1122, 1035, 796. Korrekte C,H,N-Elementaranalyse.

Lanthanoidkomplexe: Zu einer Lösung des Liganden 1 (30 mg, 0.04 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) wurde eine äquimolare Menge des Lanthanoisalzes (MCl₃ · 6H₂O, M = Eu, Tb oder Gd), gelöst in Methanol (3 mL), hinzugefügt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 60 °C wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck abgezogen und der Rückstand zweimal aus Ethanol umkristallisiert, wobei die Kristallisation jeweils durch langsame Diffusion von Diethylether in die Lösung ausgelöst wurde. [Eu = 1]Cl₃ · 3H₂O (Ausb. 78%). UV/VIS (H₂O): λ_{max} [nm] (ϵ) = 307 (15100), 246 (9900). MS (FAB in m-NBA): *m/z* 953 [M⁺ - Cl], 918 [M⁺ - 2Cl]. FT-IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1159 cm⁻¹ (P=O). Korrekte C,H,N-Elementaranalyse. [Tb · 1]Cl₃ · 2H₂O (Ausb. 76%). UV/VIS (H₂O): λ_{max} [nm] (ϵ) = 306 (15300), 246 (10100). MS (FAB in m-NBA): *m/z* 959 [M⁺ - Cl], 924 [M⁺ - 2Cl]. FT-IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1159 cm⁻¹ (P=O). Korrekte C,H,N-Elementaranalyse. [Gd · 1]Cl₃ · 3H₂O (Ausb. 79%). UV/VIS (H₂O): λ_{max} [nm] (ϵ) = 306 (14200), 245 (9800). MS (FAB in m-NBA): *m/z* 958 [M⁺ - Cl], 923 [M⁺ - 2Cl]. FT-IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1159 cm⁻¹ (P=O). Korrekte C,H,N-Elementaranalyse.

Eingegangen am 27. Dezember 1993,
veränderte Fassung am 18. März 1994 [Z 6579]

- [1] E. Soini, I. Hemmilä, *Clin. Chem.* **1979**, *25*, 353–361; J.-C. G. Bünzli in *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences* (Hrsg.: J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin), Elsevier, Amsterdam, **1989**, Kap. 7.
- [2] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 750–761; G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511–520.
- [3] I. Hemmilä, S. Dakubu, US-A 4565790, **1986**; I. Hemmilä, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1676–1681; I. Hemmilä, S. Dakubu, V.-M. Mukkala, H. Siitari, T. Lövgren, *Anal. Biochem.* **1984**, *137*, 335–343; T. Taketusu, *Talanta* **1982**, *29*, 397–400; T. Shigematsu, M. Matsui, R. Wake, *Anal. Chim. Acta* **1969**, *46*, 101–106.
- [4] a) N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201–228, zit. Lit. b) N. Sabbatini, M. Guardigli, F. Bolletta, I. Manet, R. Ziessel, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 323–324; N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, F. Bolletta, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 955–959.
- [5] V. Balzani, J.-M. Lehn, J. van de Loosdrecht, A. Mecati, N. Sabbatini, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 186–187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 190–191.
- [6] G. R. Newkome, S. Papalardo, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4848–4851, zit. Lit.
- [7] C. J. Broan, E. Cole, K. J. Jankowski, D. Parker, E. Pulukkody, B. A. Boyce, N. R. A. Beeley, K. Miller, A. T. Millican, *Synthesis* **1982**, 63–68.
- [8] V. Balzani, E. Berghmans, J.-M. Lehn, N. Sabbatini, R. Terörde, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 2083–2089.
- [9] A. D. Buss, W. B. Cruse, O. Kennard, S. Warren, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1992*, *675–681*; R. Babcock, A. W. G. Platt, J. Fawcett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 243–247.
- [10] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 299–306.
- [11] G. Blasse, *Struct. Bonding (Berlin)* **1976**, *26*, 43–79.
- [12] G. Stein, E. Würzberg, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 208–213; Y. Haas, G. Stein, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3677–3681.
- [13] W. DeW. Horrocks, D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 384–392.
- [14] M. Murru, D. Parker, G. Williams, A. Beeby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1116–1118; N. Sato, M. Goto, S. Matsumoto, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4847–4850.

Einkristall-EPR-Spektroskopie an [⁵⁷Fe(NO)(S₂CNEt₂)₂]: zum „Triplettsignal“ im EPR-Spektrum von [Fe(S₂CNEt₂)₃]^{**}

Reinhard Kirmse*, Simone Saluschke, Einar Möller, Eduard J. Reijerse, Edward Gelerinter und Norman V. Duffy

Tris(diethyldithiocarbamato)eisen(III), [Fe(S₂CNEt₂)₃], ist der Klassiker der „Spin-crossover“-Systeme und Lehrbuchbeispiel^[1a, b]. Ergebnisse erster EPR-Untersuchungen zum Spin-Gleichgewicht $S = 1/2 \rightleftharpoons S = 5/2$ von [Fe(S₂CNEt₂)₃] in Lösung (beide Spinzustände sind EPR-aktiv) wurden 1971 von Cotton und Gibson^[2] vorgestellt. In den EPR-Spektren wurde neben den $S = 5/2$ - und $S = 1/2$ -Signalen von Fe^{III} erstmals ein zusätzliches Linien-Triplett nahe $g = 2.0$ beobachtet, herrührend von der Wechselwirkung eines ungepaarten Elektrons mit einem ¹⁴N-Kern (Kernspin $I = 1$). Lediglich kurz diskutiert wurde die Frage, ob dieses Signal der Präsenz eines [Fe^I(NO)(S₂CNEt₂)₂]-Komplexes **1**^[3a, b] zugeschrieben werden könnte.

Bei Untersuchungen von [Fe/In(S₂CNEt₂)₃]-Einkristallen fanden wir neben den $S = 5/2$ - und $S = 1/2$ -Signalen ebenfalls dieses Linien-Triplett. Eine Zuordnung des Triplett-Signals zu einem „Fe^{II}-Radikalkomplex“ vom Typ [(S₂CNEt₂)₂Fe^{II}(S₂CNEt₂)₂]^[4] erschien naheliegend^[4], ist aber aufgrund der nachfolgend berichteten Ergebnisse auszuschließen.

Zur sicheren Interpretation präparierten wir [⁵⁷Fe(NO)(S₂CNEt₂)₂] (⁵⁷Fe-Anreicherung ≈ 80%) und führten eine Einkristall-EPR-Untersuchung am magnetisch verdünnten System [⁵⁷Fe(NO)(S₂CNEt₂)₂/In(S₂CNEt₂)₃] mit dem Ziel der Bestimmung der Struktur- und Bindungsverhältnisse durch.

Der diamagnetische Wirtkomplex [In(S₂CNEt₂)₃] kristallisiert in der Raumgruppe *A2/a* mit zwei nichtäquivalenten Moleküllagen; die Moleküle selbst haben angenäherte *D₃*-Symmetrie^[5]. Beim Einbau des „pyramidalen“ [Fe(NO)(S₂CNEt₂)₂]^[6] sind maximal sechs magnetisch nichtäquivalente Lagen denkbar^[7a]. Erste ENDOR-Spektren (ENDOR = Electron Nuclear Double Resonance) zeigen jedoch, daß nur zwei der sechs Lagen beim Einbau des Gastkomplexes [Fe(NO)(S₂CNEt₂)₂] besetzt werden^[7b].

Abbildung 1 zeigt ein Einkristall-EPR-Spektrum für eine spezielle Magnetfeldlage, Abbildung 2 eine Winkelabhängigkeit des EPR-Spektrums und auch gleichzeitig deren Komplexität. Die Spektren zeigen eine sehr gut aufgelöste ¹⁴N(NO)- und ⁵⁷Fe-Hyperfeinstruktur; die Spektrenanalyse^[8] ergibt die in Tabelle 1 zusammengestellten Parameter für die Tensoren \mathbf{g} , \mathbf{A}^{Fe} und $\mathbf{A}^{\text{N}}(\text{NO})$.

[*] Prof. Dr. R. Kirmse, Dipl.-Chem. S. Saluschke, Dipl.-Chem. E. Möller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Talstraße 35, D-04103 Leipzig
Telefax: Int. + 3741/209 325

Dr. E. J. Reijerse
Abteilung Molekülspektroskopie der Universität Nijmegen
Dr. E. Gelerinter, Prof. Dr. N. V. Duffy
Departments of Physics and Chemistry, Kent State University

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. W. Dietzsch (Leipzig) gilt unser Dank für hilfreiche Diskussionen und sein Interesse an dieser Arbeit.

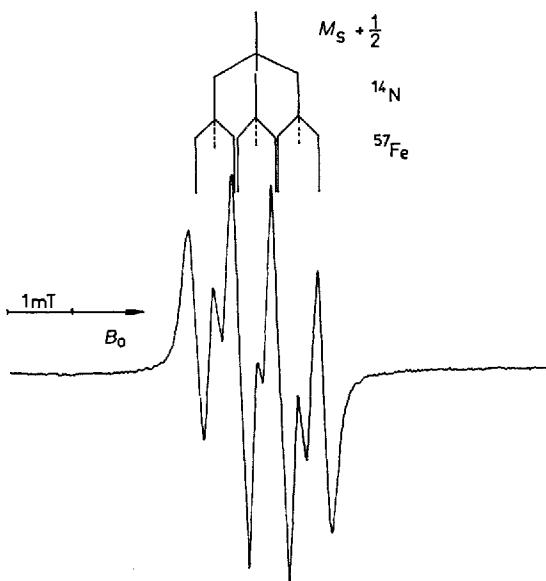


Abb. 1. Einkristall-EPR-Spektrum von **1** in $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$. Für die gewählte B_0 -Feldrichtung ist $A^{\text{Fe}} = A^{\text{N}}$.

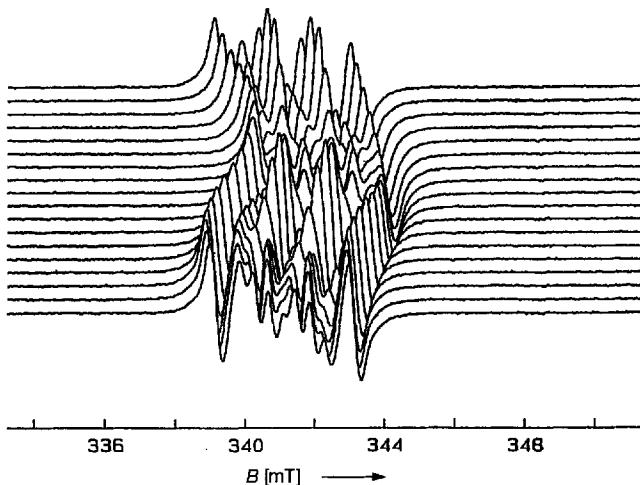


Abb. 2. Gestaffeltes Diagramm der Winkelabhängigkeit des EPR-Spektrums von **1** in der x,y-Ebene des „Labor“-Koordinatensystems.

Tabelle 1. Tensorhauptwerte [a] von g , A^{Fe} und A^{N} sowie Winkel zwischen den Tensorhauptachsen.

Tensorhauptwerte		Winkel [°]		
g		g_1	g_2	g_3
g_1	= 2.049			
g_2	= 2.044	A_1^{Fe}	90	0
g_3	= 2.036	A_2^{Fe}	0	90
		A_3^{Fe}	90	90
A^{Fe}	$A_1^{\text{Fe}} = 17.9$			
	$A_2^{\text{Fe}} = 12.6$	A_1^{N}	A_2^{N}	A_3^{N}
	$A_3^{\text{Fe}} = 1.9$	83	66	25
A^{N}	$A_1^{\text{N}} = 13.8$	A_2^{Fe}	87	25
	$A_2^{\text{N}} = 12.0$	A_3^{Fe}	8	84
	$A_3^{\text{N}} = 11.5$			85

[a] Kopplungskonstanten in 10^{-4} cm^{-1} ; exp. Fehler: $g_i \pm 0.001$, $A_i^{\text{Fe}}, A_i^{\text{N}} \pm 0.2$.

Abbildung 3 illustriert die Orientierung der Tensorhauptachsen im untersuchten Molekül. Aus Symmetriegründen wird eine ^{14}N -Tensorhauptachse entlang des Bindungsvektors der N-O-Mehrfachbindung erwartet^[9]. Der Winkel von 8° zwischen der Mole-

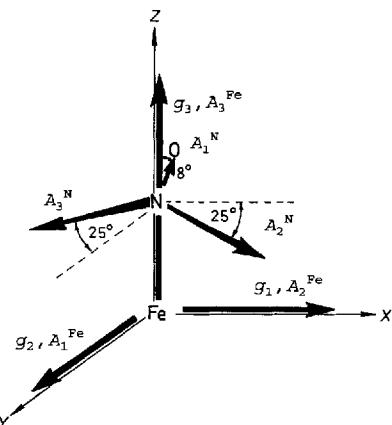


Abb. 3. Lage der Hauptachsen der Tensoren g , A^{Fe} und $A^{\text{N}}(\text{NO})$ im Molekülkoordinatensystem.

kül-z-Achse und der Tensorkomponenten A_1^{N} stimmt überraschend gut mit dem durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Fe-NO-Winkel überein^[6]. Die Orientierung der beiden anderen ^{14}N -Tensorhauptachsen zeigt darüber hinaus, daß die Projektion der NO-Bindungsachse auf die x,y-Ebene des Molekülkoordinatensystems in Übereinstimmung mit den kristallographischen Ergebnissen nicht entlang der Halbierenden des $\text{S}_2\text{CNEt}_2^-$ -Liganden (= x-Achse) fällt. Vielmehr wird ein Winkel von $\approx 20^\circ$ zur x-Achse gefunden. Danach behält **1** beim Einbau in den Wirtkomplex $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ seine Geometrie weitestgehend bei.

Für das Molekülorbital des ungepaarten Elektrons [Gl. (a)]^[13a, 10] ergeben sich über die beobachteten Hyperfein-

$$\Psi(A_1) = \alpha \phi(\text{Fe}) \pm \alpha' \phi(\text{N}^{\text{NO}}) - (\alpha''/2)(\sum \phi_i(S_i)) \quad (\text{a})$$

strukturwechselwirkungen ($^{57}\text{Fe}, ^{14}\text{N}$) unter Benutzung des Standard-Formalismus^[11] für die Spindichte-Verteilung in der ersten Koordinationssphäre folgende Werte: $\alpha^2(\text{Fe}) \approx 52\%$, $(\alpha')^2 \approx 6\%$. Damit entfallen $\approx 58\%$ der Spindichte auf die Fe-NO-Einheit. Wechselwirkungen mit anderen Kernen wurden im EPR-Experiment nicht beobachtet.

Die erhaltenen EPR-Parameter zeigen eindeutig, daß das „Linien-Triplett“ früherer Untersuchungen vom ^{14}N -Kern des NO Liganden stammt und nicht einem auch möglichen „Radikal-Komplex“ vom Typ $[(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ zuzuordnen ist, für den die ^{14}N -Kopplung dem ^{14}N -Kern des $\text{S}_2\text{CNEt}_2^-$ -Liganden zuzuschreiben wäre. Zudem würde im letzteren Falle ein anderes „Muster“ für das Hauptachsensystem des ^{14}N -Tensors erwartet^[12], und die ^{57}Fe -Hyperfeinstrukturauflösung sollte kaum nachweisbar sein. Erwartet und bestätigt – im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen an $^{57}\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ^[13c] – wurde die ausgeprägte rhombische Symmetrie des A -Tensors von ^{57}Fe .

Als Stickstoffquelle für den sich bei der Präparation von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ spontan bildenden Komplex **1** kommen die Stickstoffatome der $\text{S}_2\text{CNEt}_2^-$ -Liganden, das bei der Präparation verwendete Schutzgas (N_2) oder kleine Mengen von im Ausgangsmaterial vorhandenen NO_3^- -Ionen in Frage. Der Stickstoff der $\text{S}_2\text{CNEt}_2^-$ -Liganden konnte nach dessen ^{15}N -Markierung ausgeschlossen werden: Es wurde kein ^{15}N -Hyperfeinstrukturdublett beobachtet^[13d]. Der Austausch von N_2 gegen Ar als Inertgas bei der Präparation brachte keine Änderung der Triplet-Signalintensität. Eine sehr deutliche Verringerung der EPR-Signalintensität (Signale aber noch nachweisbar) wird dagegen bei Verwendung von analysenreinem FeCl_3 (NO_3^- -Ge-

halt < 0.01 %) gefunden. Damit sind ganz offensichtlich NO_3^- -Spuren im Ausgangsmaterial die Ursache für die spontane Bildung von **1**. Die hohe Nachweisempfindlichkeit der EPR-Spektroskopie (Konzentrationen von ≈ 0.001 Mol-% sind bei geringer Linienbreite erfaßbar) spricht ebenfalls dafür.

Experimentelles

[$\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$] wurde durch Reaktion von $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ mit InCl_3 synthetisiert [14], ^{57}Fe -markiertes $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ in einer Eintopfreaktion unter Verwendung von $^{57}\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (hergestellt aus ^{57}Fe), NO und $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ [15]. Ausbeute: 50% der Theorie.

Magnetisch verdünnte $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2/\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ -Einkristalle wurden durch langsames Auskristallisieren aus einer Lösung beider Komponenten im Verhältnis 0.5% (Fe-Komplex) zu 99.5% (In-Komplex) in Benzol unter kontrolliertem N_2 -Strom nach ca. sechs Wochen erhalten. Die Kantenlängen der Kristalle betragen bis zu 5 mm.

EPR-Spektren: Die Aufnahme der Spektren erfolgte im X-Band ($v \approx 9.7$ GHz) bei $T = 295$ K mit einem Spektrometer vom Typ ESP 300 E (Bruker). Für die Aufnahme der Winkelabhängigkeit wurden die Spektren in drei senkrecht zueinander stehenden Ebenen in 10° , teils in 5° -Intervallen gemessen. Aufgearbeitet wurde mit dem Programm „MAGRES“ [8].

Zur Feststellung der N_2 -„Quelle“ für die Bildung von **1** bei der Präparation von $[\text{Fe}/\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ -Einkristallen und -Pulvern wurde $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ eingesetzt, das unter Verwendung von analysenreinen FeCl_3 (Fluka, NO_3^- -Gehalt < 0.01%) hergestellt wurde. Bei der Präparation wurde N_2 oder Ar als Schutzgas verwendet.

Eingegangen am 19. Januar 1994 [Z 6634]

- [1] a) L. Gambi, L. Szego, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2591–2598; b) R. L. Martin, A. H. White, *Transition Met. Chem.* **1968**, *4*, 113–198; N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. korrig. Nachdruck der 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**, S. 1396–1398.
- [2] S. A. Cotton, J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1971**, 803–809.
- [3] a) Nitrosyl-Fe-dithiocarbamate wurden ausführlich in Lösung untersucht, siehe J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339–406, zit. Lit.; b) $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2/\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$ wurde Einkristall-EPRspektroskopisch untersucht: R. D. Feltham, H. Crain, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *40*, 37–42. c) ^{57}Fe -angereichertes $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ wurde zweimal in gefrorenen Lösungen analysiert: B. A. Goodman, J. B. Raynor, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2572–2575; N. D. Yordanov, Y. Iliev, D. Shopov, A. Jezierski, B. Jezowska-Trzciatowska, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 9–15. Der hier angegebene ^{57}Fe -Tensor ist axialsymmetrisch: $A_x^{\text{Fe}} = A_y^{\text{Fe}} \approx 1.5$ mT, $A_z^{\text{Fe}} \approx 0$ mT, was den Erwartungen angesichts der niedrigen Symmetrie des Moleküls widerspricht.
- [4] E. Gelerinter, N. V. Duffy, St. S. Yarish, W. Dietzsch, R. Kirmse, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 375–378.
- [5] K. Dymock, G. J. Palemik, J. Slezak, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 28–32.
- [6] Kristallstrukturdaten wurden für a) $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$ von G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. H. B. Mais, P. G. Owston, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1275–1283; und b) $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ von M. Colapietro, A. Domenicano, L. Scaramuzza, A. Vaciago, L. Zambonelli, *Chem. Commun.* **1967**, 583–584 berichtet. Beide Strukturen sind sehr ähnlich: Fe-N-O-Winkel ($T = 295$ K) $\approx 174^\circ$; die Projektion des N-O-Vektors auf die Molekül-x,y-Ebene ergibt einen Winkel von $\approx 20^\circ$ mit der x-Achse.
- [7] a) Der NO-Ligand vermag statistisch gesehen jeden der Liganden des $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ -Moleküls zu ersetzen, was zu drei strukturell und gleichzeitig magnetisch verschiedenen Einbaulagen pro In-Komplex führt, in der Elementarzelle (zwei nichtäquivalente Moleküllagen) also insgesamt zu sechs. Die gleiche Zahl magnetisch nichtäquivalenter Lagen ergibt sich auch für O_h -Symmetrie (einzhänige Liganden vorausgesetzt). In diesem Fall sind pro Molekül sechs von der Anordnung her verschiedene, aber wie bei D_3 -Symmetrie nur drei magnetisch nichtäquivalente Lagen möglich, da das EPR-Experiment 180° -Symmetrien nicht zu unterscheiden vermag. b) ENDOR-Untersuchungen: S. Saluschke, R. Böttcher, R. Kirmse, unveröffentlicht. Eine Antwort darauf, warum nur zwei Einbaulagen beobachtet werden, vermögen auch diese Untersuchungen nicht zu geben.
- [8] Die EPR-Spektren wurden mit dem Spin-HAMILTON-Operator $H_{\text{sp}} = \beta_e B_0 \cdot g \cdot S + S \cdot A^{\text{Fe}} + I^{\text{Fe}} + S \cdot A^{\text{In}} \cdot I^{\text{In}}$ beschrieben. Die Analyse erfolgte mittels „MAGRES“: C. P. Keijzers, E. J. Reijerse, P. Stam, M. F. Dumont, M. C. M. Gribnau, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 3493–3503.
- [9] R. Kirmse, R. Böttcher, J. P. Willems, E. J. Reijerse, E. de Boer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1991**, *87*, 3105–3111.
- [10] $\phi(\text{Fe})$, $\phi(\text{NO})$, $\phi(S_i)$ bedeuten in der angegebenen Reihenfolge Linearkombinationen der $\text{Fe}-3d_{z^2}/\text{Fe}-4s$ -, der $\text{N}-2s/2p$ (NO-Ligand)- und $\text{S}-3s/3p$ -Funktionen;

nen; die Molekülorbital-Koeffizienten α , α' , α'' sind ein Maß der Delokalisation der Spindichte.

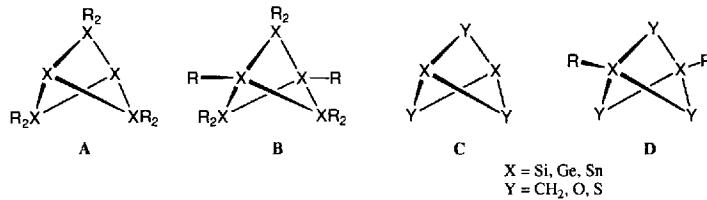
- [11] J. R. Morton, K. S. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 577–582.
- [12] R. Böttcher, R. Kirmse, J. Stach, E. J. Reijerse, C. P. Keijzers, *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 145–157.
- [13] N. V. Duffy, unveröffentlicht.
- [14] D. Coucousian, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *11*, 233–371.
- [15] O. A. Illeperuma, R. D. Feltham, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 5–7.

(tBuSi)₂(PC₆H₁₁)₃: ein propellanartiges Cyclosilaphosphan mit bemerkenswerter Struktur**

Matthias Drieß*, Rolf Gleiter, Rudolf Janoschek*, Hans Pritzkow und Michael Reisgys

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Synthese von [1.1.1]Propellan^[1a] und wegen dessen bemerkenswerter Stabilität ist die Frage nach der Existenz von Hetero[1.1.1]propellanen **A** mit schweren Elementen der 14. Gruppe als Gerüstatomen und von den damit verwandten Heterobicyclo[1.1.1]pentanen **B** sehr aktuell. **A** und **B** besitzen bemerkenswerte elektronische Strukturen, die sich von denen der Kohlenstoffverbindungen deutlich unterscheiden. So sind die verbrückten Zentren X1 und X3 in den jeweils korrespondierenden Gerüsttopologien **A** und **B** annähernd gleich weit von einander entfernt und weisen eine nur geringe bindende Wechselwirkung auf. Dies ist durch theoretische Untersuchungen^[1b] sowie einige Strukturdaten von entsprechenden Pentasila-^[2a] und Pentastannaverbindungen^[2b] eindrucksvoll belegt.



Interessante Fragen hinsichtlich der chemischen Bindung ergeben sich auch für die strukturanalogen Verbindungstypen **C** und **D**, in denen die beiden Zentren X ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) durch drei Methylengruppen oder Heteroatome Y ($Y = \text{CH}_2, \text{O}, \text{S}$) verbrückt sind. Quantenchemische Rechnungen ergaben für **C** und **D** ungewöhnlich kurze X-X-Abstände und eine antibindende Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren X, wobei der Elektronegativitätsdifferenz zwischen X und Y eine Schlüsselrolle zukommen scheint^[3]. Während ein Propellan-Analogon vom Typ **C** bisher nicht hergestellt werden konnte, gelang die Synthese des 2,4,5-Triselena-1,3-disilabicyclo[1.1.1]pentans $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{Si}]_2\text{Se}_3$ ^[4], einer Verbindung vom Typ **D**. Wir be-

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Drieß, Dr. H. Pritzkow, Dipl.-Chem. M. Reisgys
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4197

Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartstraße 14, A-8010 Graz (Österreich)

Prof. Dr. R. Gleiter
Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Dr 226/2-2, SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.