

7.41 (m, 14H), 7.23 (d, 4H,  $^3J$  (H, H) = 7.5 Hz), 3.71 (d, 6H,  $^3J$  (P, H) = 11.6 Hz, OCH<sub>3</sub>), 3.93 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-bpy), 3.03 (d, 4H,  $^2J$  (P, H) = 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>P);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 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 (CH<sub>2</sub>-bpy), 59.40 (d,  $^1J$  (P, C) = 123 Hz, CH<sub>2</sub>P), 53.04 (d,  $^2J$  (P, C) = 7 Hz, OCH<sub>3</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 41.76 (s). MS (FAB in *m*-Nitrobenzylalkohol (*m*-NBA) als Matrix):  $m/z$  731 [ $M^+ + \text{H}$ ]. FT-IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) wurde eine äquimolare Menge des Lanthanoidsalzes (MCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, M = Eu, Tb oder Gd), gelöst in Methanol (3 mL), hinzugefügt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 60 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem 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]Cl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O (Ausb. 78%). UV/VIS (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 307 (15100), 246 (9900). MS (FAB in *m*-NBA):  $m/z$  953 [ $M^+ - \text{Cl}$ ], 918 [ $M^+ - 2\text{Cl}$ ]. FT-IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu}$  = 1159 cm<sup>-1</sup> (P=O). Korrekte C,H,N-Elementaranalyse [Tb = 1]Cl<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O (Ausb. 76%). UV/VIS (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 306 (15300), 246 (10100). MS (FAB in *m*-NBA):  $m/z$  959 [ $M^+ - \text{Cl}$ ], 924 [ $M^+ - 2\text{Cl}$ ]. FT-IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu}$  = 1159 cm<sup>-1</sup> (P=O). Korrekte C,H,N-Elementaranalyse. [Gd = 1]Cl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O (Ausb. 79%). UV/VIS (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 306 (14200), 245 (9800). MS (FAB in *m*-NBA):  $m/z$  958 [ $M^+ - \text{Cl}$ ], 923 [ $M^+ - 2\text{Cl}$ ]. FT-IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu}$  = 1159 cm<sup>-1</sup> (P=O). Korrekte C,H,N-Elementaranalyse.

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

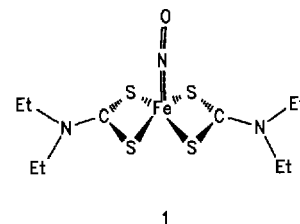
- [1] E. Soini, I. Hemmilä, *Clin. Chem.* **1979**, 25, 353–361; J.-C. G. Bünzli in *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences* (Hrsg.: J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin), Elsevier, Amsterdam, **1989**, Kap. 7.
- [2] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **1962**, 127, 750–761; G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **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. Mikkala, H. Siitari, T. Lövgren, *Anal. Biochem.* **1984**, 137, 335–343; T. Taketasu, *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. Mecat, 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. Babecki, 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. Würzburg, *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 [ $^{57}\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ ]: zum „Triplettsignal“ im EPR-Spektrum von [ $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ ]\*\*

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

Tris(diethyldithiocarbamato)eisen(III), [ $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ ], ist der Klassiker der „Spin-crossover“-Systeme und Lehrbuchbeispiel<sup>[1a,b]</sup>. Ergebnisse erster EPR-Untersuchungen zum Spin-Gleichgewicht  $S = 1/2 \rightleftharpoons S = 5/2$  von [ $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ ] in Lösung (beide Spinzustände sind EPR-aktiv) wurden 1971 von Cotton und Gibson<sup>[2]</sup> vorgestellt. In den EPR-Spektren wurde neben den  $S = 5/2$ - und  $S = 1/2$ -Signalen von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  erstmals ein zusätzliches Linien-Triplett nahe  $g = 2.0$  beobachtet, herrührend von der Wechselwirkung eines ungepaarten Elektrons mit einem  $^{14}\text{N}$ -Kern (Kernspin  $I = 1$ ). Lediglich kurz diskutiert wurde die Frage, ob dieses Signal der Präsenz eines [ $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ ]-Komplexes **1**<sup>[3a,b]</sup> zugeschrieben werden könnte.

Bei Untersuchungen von [ $\text{Fe}/\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ ]-Einkristallen fanden wir neben den  $S = 5/2$ - und  $S = 1/2$ -Signalen ebenfalls dieses Linien-Triplett. Eine Zuordnung des Triplett-Signals zu einem „ $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Radikalkomplex“ vom Typ [ $(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S}_2\text{CNET}_2)$ ] erschien naheliegend<sup>[4]</sup>, ist aber aufgrund der nachfolgend berichteten Ergebnisse auszuschließen.



Zur sicheren Interpretation präparierten wir [ $^{57}\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ ] ( $^{57}\text{Fe}$ -Anreicherung  $\approx 80\%$ ) und führten eine Einkristall-EPR-Untersuchung am magnetisch verdünnten System [ $^{57}\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2/\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ ] mit dem Ziel der Bestimmung der Struktur- und Bindungsverhältnisse durch.

Der diamagnetische Wirtkomplex [ $\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ ] kristallisiert in der Raumgruppe  $A2/a$  mit zwei nichtäquivalenten Moleküllagen; die Moleküle selbst haben angenäherte  $D_3$ -Symmetrie<sup>[5]</sup>. Beim Einbau des „pyramidalen“ [ $\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ ]<sup>[6]</sup> sind maximal sechs magnetisch nichtäquivalente Lagen denkbar<sup>[7a]</sup>. Erste ENDOR-Spektren (ENDOR = Electron Nuclear Double Resonance) zeigen jedoch, daß nur zwei der sechs Lagen beim Einbau des Gastkomplexes [ $\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ ] besetzt werden<sup>[7b]</sup>.

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  $^{14}\text{N}(\text{NO})$ - und  $^{57}\text{Fe}$ -Hyperfeinstruktur; die Spektralanalyse<sup>[8]</sup> ergibt die in Tabelle 1 zusammengestellten Parameter für die Tensoren  $g$ ,  $A^{\text{Fe}}$  und  $A^{\text{N}}(\text{NO})$ .

[\*] 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. + 3741/209325

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.

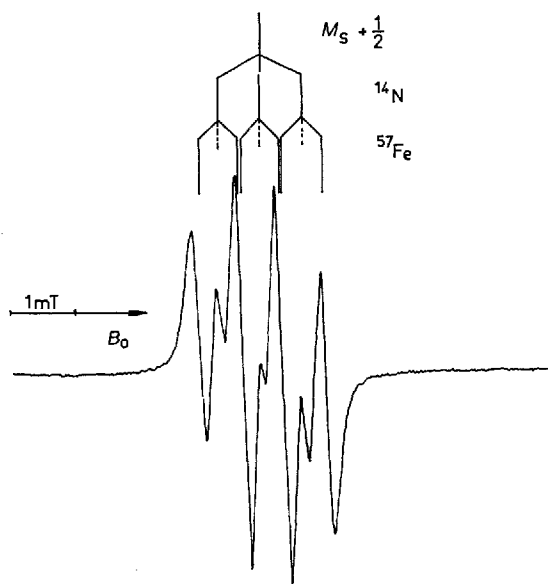


Abb. 1. Einkristall-EPR-Spektrum von 1 in  $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ . Für die gewählte  $B_0$ -Feldrichtung ist  $A^{\text{Fe}} = A^{\text{N}}$ .

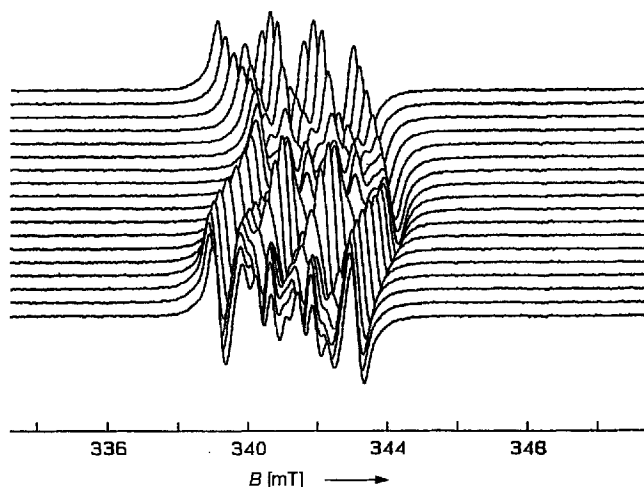


Abb. 2. Gestaffeltes Diagramm der Winkelabhängigkeit des EPR-Spektrums von 1 in der x,y-Ebene des „Labor“-Koordinatensystems.

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

Tensorhauptwerte		Winkel [°]		
$g$	$g_1 = 2.049$	$A_1^{\text{Fe}}$	$g_1$	$g_2$
	$g_2 = 2.044$		$g_2$	$g_3$
	$g_3 = 2.036$		$g_3$	
$A^{\text{Fe}}$	$A_1^{\text{Fe}} = 17.9$	$A_1^{\text{N}}$	$A_1^{\text{Fe}}$	$A_2^{\text{N}}$
	$A_2^{\text{Fe}} = 12.6$	$A_2^{\text{N}}$	$A_2^{\text{Fe}}$	$A_3^{\text{N}}$
	$A_3^{\text{Fe}} = 1.9$	$A_3^{\text{N}}$		
$A^{\text{N}}$	$A_1^{\text{N}} = 13.8$			
	$A_2^{\text{N}} = 12.0$			
	$A_3^{\text{N}} = 11.5$			

[a] Kopplungskonstanten in  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ; exp. Fehler:  $g_i \pm 0.001$ ,  $A_1^{\text{Fe}}$ ,  $A_1^{\text{N}} \pm 0.2$ .

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

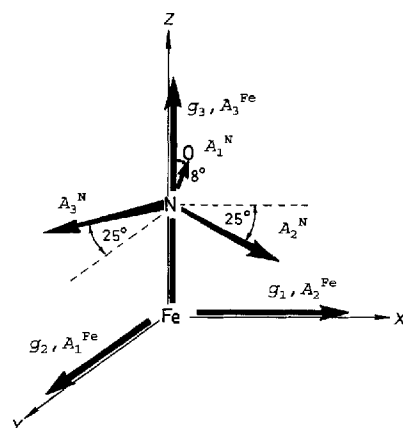


Abb. 3. Lage der Hauptachsen der Tensoren  $g$ ,  $A^{\text{Fe}}$  und  $A^{\text{N}}$  im Molekülkoordinatensystem.

kül-z-Achse und der Tensorkomponenten  $A_1^{\text{N}}$  stimmt überraschend gut mit dem durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Fe-NO-Winkel überein<sup>[6]</sup>. Die Orientierung der beiden anderen  $^{14}\text{N}$ -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)]<sup>[3a, 10]</sup> 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<sup>[11]</sup> 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  $^{14}\text{N}$ -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  $^{14}\text{N}$ -Kopplung dem  $^{14}\text{N}$ -Kern des  $\text{S}_2\text{CNET}_2^-$ -Liganden zuzuschreiben wäre. Zudem würde im letzteren Falle ein anderes „Muster“ für das Hauptachsensystem des  $^{14}\text{N}$ -Tensors erwartet<sup>[12]</sup>, und die  $^{57}\text{Fe}$ -Hyperfeinstrukturaufspaltung sollte kaum nachweisbar sein. Erwartet und bestätigt – im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen an  $[\text{S}_2\text{CNET}_2]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO})$ <sup>[3c]</sup> – wurde die ausgeprägte rhombische Symmetrie des A-Tensors von  $^{57}\text{Fe}$ .

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 ( $\text{N}_2$ ) oder kleine Mengen von im Ausgangsmaterial vorhandenen  $\text{NO}_3^-$ -Ionen in Frage. Der Stickstoff der  $\text{S}_2\text{CNET}_2^-$ -Liganden konnte nach dessen  $^{15}\text{N}$ -Markierung ausgeschlossen werden: Es wurde kein  $^{15}\text{N}$ -Hyperfeinstrukturdublett beobachtet<sup>[13]</sup>. Der Austausch von  $\text{N}_2$  gegen Ar als Inertgas bei der Präparation brachte keine Änderung der Triplett-Signalintensität. Eine sehr deutliche Verringerung der EPR-Signalintensität (Signale aber noch nachweisbar) wird dagegen bei Verwendung von analysenreinem  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{NO}_3^-$ -Ge-

halt < 0.01 %) gefunden. Damit sind ganz offensichtlich  $\text{NO}_3^-$ -Spuren im Ausgangsmaterial die Ursache für die spontane Bildung von **1**. Die hohe Nachweisempfindlichkeit der EPR-Spektroskopie (Konzentrationen von  $\approx 0.001$  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  $\text{InCl}_3$  synthetisiert [14],  $^{57}\text{Fe}$ -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  $^{57}\text{Fe}$ ),  $\text{NO}$  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  $\text{N}_2$ -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 ( $\nu \approx 9.7$  GHz) bei  $T = 295$  K mit einem Spektrometer vom Typ ESP 300 E (Bruker). Für die Aufnahme der Winkellabhängigkeiten wurden die Spektren in drei senkrecht zueinander stehenden Ebenen in  $10^\circ$ -, teils in  $5^\circ$ -Intervallen gemessen. Aufgearbeitet wurde mit dem Programm „MAGRES“ [8].

Zur Feststellung der  $\text{N}_2$ -, „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  $\text{FeCl}_3$  (Fluka,  $\text{NO}_3^-$ -Gehalt < 0.01%) hergestellt wurde. Bei der Präparation wurde  $\text{N}_2$  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- $\text{Fe}^{\text{I}}$ -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-EPR-spektroskopisch untersucht: R. D. Feltham, H. Crain, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *40*, 37–42; c)  $^{57}\text{Fe}$ -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  $^{57}\text{Fe}$ -Tensor ist axialsymmetrisch:  $A_z^{\text{Fe}} = A_x^{\text{Fe}} \approx 1.5$  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. Vacicchio, 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 (einzählige 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  $180^\circ$ -Symmetrien nicht zu unterscheiden vermag. b) ENDOR-Untersuchungen: S. Salusche, 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  $H_{\text{sp}} = \beta_e B_z \cdot g \cdot S + S \cdot A^{\text{Fe}} \cdot I^{\text{Fe}} + S \cdot A^{\text{N}} \cdot I^{\text{N}}$  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]  $\phi(\text{Fe})$ ,  $\phi(\text{N}^{\text{NO}})$ ,  $\phi(\text{S})$  bedeuten in der angegebenen Reihenfolge Linearkombinationen der Fe-3d<sub>5</sub>/Fe-4s-, der N-2s/2p (NO-Ligand)- und S-3s/3p-Funktionen;

die Molekülorbital-Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  sind ein Maß der Delokalisation der Spindichte.

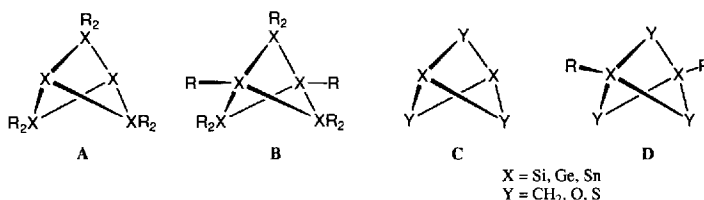
- [11] J. R. Morton, K. S. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 577–582.
- [12] R. Böttcher, R. Kirmse, J. Stach, E. J. Reijerse, C. P. Keijzers, *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 145–157.
- [13] N. V. Duffy, unveröffentlicht.
- [14] D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *11*, 233–371.
-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

## $(t\text{BuSi})_2(\text{PC}_6\text{H}_{11})_3$ : 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<sup>[1a]</sup> und wegen dessen bemerkenswerter Stabilität ist die Frage nach der Existenz von Hetero[1.1.1]propellanten **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 voneinander entfernt und weisen eine nur geringe bindende Wechselwirkung auf. Dies ist durch theoretische Untersuchungen<sup>[1b]</sup> sowie einige Strukturdaten von entsprechenden Pentasil-<sup>[2a]</sup> und Pentastannaverbindungen<sup>[2b]</sup> eindrucksvoll belegt.



Interessante Fragen hinsichtlich der chemischen Bindung ergeben sich auch für die strukturanalogen Verbindungstypen **C** und **D**, in denen die beiden Zentren X ( $X = \text{Si, Ge, Sn}$ ) durch drei Methylengruppen oder Heteroatome Y ( $Y = \text{CH}_2, \text{O, S}$ ) 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 zuzukommen scheint<sup>[3]</sup>. Während ein Propellan-Analogon vom Typ **C** bisher nicht hergestellt werden konnte, gelang die Synthese des 2,4,5-Triselen-1,3-disilabicyclo[1.1.1]pentans  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{Si}]_2\text{Se}_3$ <sup>[4]</sup>, 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.