

- [1] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* **1964**, 200–2013.
- [2] G. M. J. Schmidt, *Solid State Photochemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1976**.
- [3] H. Greiving, H. Hopf, P. G. Jones, P. Bubenitschek, J. P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1075–1076.
- [4] NMR-Daten von **3**: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34$ (dd, $J(19,18) = J(26,25) = 11.2$ Hz, $J(19,20) = J(26,27) = 15.2$ Hz, 2H, 19-H, 26-H), 6.89 (d, $J(17,18) = J(24,25) = 15.4$ Hz, 2H, 17-H, 24-H), 6.70 (br. s, 2H, 5-H, 16-H), 6.52 (dd, $J(18,19) = J(25,26) = 11.2$ Hz, $J(18,17) = J(25,24) = 15.4$ Hz, 2H, 18-H, 25-H), 6.50 (br. s, 4H, 7-H, 8-H, 12-H, 13-H), 5.83 (d, $J(20,19) = J(27,26) = 15.2$ Hz, 2H, 20-H, 27-H), 4.19 (qd, $J(22,23) = J(29,30) = 7.1$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 4H, 22-H, 29-H), 3.48–3.43 (m, 2H, 1a-H, 2a-H), 3.06–2.99 (m, 6H, 1b-H, 2b-H, 9-H, 10-H), 1.30 (t, $J(23,22) = J(30,29) = 7.1$ Hz, 6H, 23-H, 30-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.77$ (s, C-21, C-28), 144.70 (d, C-19, C-26), 139.71, 138.65, 136.09 (je s, C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15), 138.27 (d, C-17, C-24), 134.98, 133.53, 126.88 (je d, C-18, C-25, C-7, C-8, C-12, C-13), 129.49 (d, C-5, C-16), 120.83 (d, C-20, C-27); 60.12 (t, C-22, C-29), 34.92 (t, C-9, C-10), 32.62 (t, C-1, C-2), 14.26 (q, C-23, C-30). [5] NMR-Daten von **4**: $^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.47$ (dd, $J(7,8) = J(12,13) = 7.8$ Hz, $J(7,5) = J(12,16) = 1.6$ Hz, 2H, 7-H, 12-H), 6.20 (d, $J(8,7) = J(13,12) = 7.8$ Hz, 2H, 8-H, 13-H), 6.19 (d, $J(5,7) = J(16,12) = 1.6$ Hz, 2H, 5-H, 16-H), 4.36 (br. s, 2H, 17-H, 24-H), 4.19 (q, $J(22,23) = J(29,30) = 7.1$ Hz, 4H, 22-H, 29-H), 3.59 (br. s, 2H, 20-H, 27-H), 3.42 (br. s, 2H, 19-H, 26-H), 3.18 (br. s, 2H, 18-H, 25-H), 3.15–2.96 (m, 6H, 1a-H, 2a-H, 9-H, 10-H), 2.61–2.54 (m, 2H, 1b-H, 2b-H), 1.30 (t, $J(23,22) = J(30,29) = 7.1$ Hz, 6H, 23-H, 30-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.73$ (s, C-21, C-28), 140.35, 140.01, 139.33 (je s, C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15), 134.47, 133.01, 128.82 (je d, C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-16), 60.85 (t, C-22, C-29), 51.49, 45.99, 43.03, 41.93 (je d, C-17, C-18, C-19, C-20, C-24, C-25, C-26, C-27), 36.21, 32.13 (je t, C-1, C-2, C-9, C-10), 14.27 (q, C-23, C-30).
- [6] Aus Platzgründen wird hier auf die Abbildung der Struktur von **4** im Kristall verzichtet. Kristalldaten für **4**: monoklin, P_2_1/n , $a = 747.97(14)$, $b = 1664.0(4)$, $c = 1839.8(3)$ pm, $\beta = 95.76(2)$, $Z = 4$, $T = -130^\circ\text{C}$. Kristallabmessungen $0.5 \times 0.2 \times 0.15$ mm. Stoe-STADI-4-Diffraktometer, 5629 Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), davon 4028 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.048$). Strukturlösung mit Direkten Methoden. Strukturverfeinerung anisotrop auf F^2 (Programm SHELXL-93), H-Atome mit Riding-Modell. Der endgültige $wR(F^2)$ betrug 0.181, mit konventionellem $R(F) = 0.068$, für 309 Parameter. Siehe Lit. [10b].
- [7] NMR-Daten von **5**: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.28$ (dd, $J(21,22) = J(30,31) = 15.1$ Hz, $J(21,20) = J(30,29) = 11.3$ Hz, 2H, 21-H, 30-H), 6.72 (d, $J(17,18) = J(26,27) = 14.9$ Hz, 2H, 17-H, 26-H), 6.67 (br. s, 2H, 5-H, 16-H), 6.60 (dd, $J(19,20) = J(28,29) = 14.3$ Hz, $J(18,19) = J(28,27) = 10.8$ Hz, 2H, 19-H, 28-H), 6.52 (dd, $J(18,17) = J(27,26) = 15.0$ Hz, $J(18,19) = J(27,28) = 10.8$ Hz, 2H, 18-H, 27-H), 6.50 (d, $J(8,7) = J(13,12) = 7.8$ Hz, 2H, 8-H, 13-H), 6.48 (dd, $J(7,8) = J(12,13) = 7.8$ Hz, $J(7,5) = J(12,16) = 1.5$ Hz; 2H, 7-H, 12-H), 6.29 (dd, $J(20,19) = J(29,28) = 14.2$ Hz, $J(20,21) = J(29,30) = 11.4$ Hz, 2H, 20-H, 29-H), 5.80 (d, $J(22,21) = J(31,30) = 15.2$ Hz, 2H, 22-H, 31-H), 4.19 (dd, $J(24,25) = J(33,34) = 7.1$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 4H, 24-H, 33-H); 3.50–3.45 (m, 2H, 1a-H, 2a-H), 3.09–3.02 (m, 4H, 9-H, 10-H), 3.03–2.99 (m, 2H, 1b-H, 2b-H), 1.29 (t, $J(25,24) = J(34,33) = 7.1$ Hz, 6H, 25-H, 34-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.96$ (s, C-23, C-32), 144.26 (d, C-21, C-30), 141.16 (d, C-19, D-28), 139.62, 138.26, 136.75 (je s, C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15), 134.95 (d, C-8, C-13), 134.92 (d, C-17, C-26), 132.98 (d, C-7, C-12), 130.04 (d, C-20, C-29), 129.41 (d, C-5, C-16), 128.85 (d, C-18, C-27), 120.69 (d, C-22), 120.19 (t, C-24, C-33), 35.04 (t, C-9, C-10), 32.72 (t, C-1, C-2), 14.30 (q, C-25, C-34).
- [8] Als [n]Ladderrane werden aus anellierten Cyclobutaneinheiten bestehende lineare Oligo- und Polymere bezeichnet. In den bislang bekannten Synthesewegen werden diese neuartigen Polycyclen nahezu ausschließlich durch Mehrfachaddition von Cyclobutadienen hergestellt: G. Mehta, M. B. Viswanath, A. C. Kunwar, K. R. Kumar, D. S. K. Reddy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 739–740, zit. Lit.; vgl. auch J. Meinwald, J. Mioduski, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3839–3842; H. D. Martin, B. Mayer, M. Pütter, H. Höchstetter, *Angew. Chem. 1981*, 93, 695–696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 677–678, zit. Lit.
- [9] NMR-Daten von **6**: $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.46$ (dd, $J(7,8) = J(12,13) = 7.7$ Hz, $J(7,5) = J(12,16) = 1.5$ Hz, 2H, 7-H, 12-H), 6.23 (d, $J(5,7) = J(16,12) = 1.5$ Hz, 2H, 5-H, 16-H), 6.20 (d, $J(8,7) = J(13,12) = 7.7$ Hz, 2H, 8-H, 13-H), 4.40 (br. s, 2H, 17-H, 26-H), 4.17 (q, $J(24,25) = J(33,34) = 7.1$ Hz, 4H, 24-H, 33-H), 3.55 (br. s, 2H, 22-H, 31-H), 3.17–2.91 (m, 14H, 1a-H, 2a-H, 9-H, 10-H, 18-H, 19-H, 20-H, 21-H, 27-H, 28-H, 29-H, 30-H), 2.60–2.53 (m, 2H, 1b-H, 2b-H), 1.28 (t, $J(25,24) = J(34,33) = 7.1$ Hz, 6H, 25-H, 34-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.73$ (s, C-23, C-32), 140.66, 139.89, 139.23 (je s, C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15), 134.57, 132.87, 128.58 (je d, C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-16), 60.66 (t, C-24, C-33), 52.15, 48.20, 47.76, 46.15, 42.29, 41.19 (je d, C-17, C-18, C-19, C-20, C-21, C-22, C-26, C-27, C-28, C-29, C-30, C-31), 36.15, 32.07 (je t, C-1, C-2, C-9, C-10), 14.16 (q, C-25, C-33).
- [10] a) Kristalldaten für **6**: triklin, $P\bar{I}$, $a = 945.32(12)$, $b = 1156.4(2)$, $c = 1315.1(2)$ pm, $\alpha = 105.291(10)$, $\beta = 98.518(10)$, $\gamma = 105.642(10)$, $Z = 2$, $T = -100^\circ\text{C}$. Kristallabmessungen $0.6 \times 0.4 \times 0.3$ mm, Siemens-P4-Diffraktometer, 4520 Reflexe, davon 4453 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.015$), $wR(F^2) = 0.129$, $R(F) = 0.047$, 345 Parameter (sonst wie bei **4**). b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401446 (4) und 401447 (6) angefordert werden.
- [11] NMR-Daten von **8**: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.37$ (dd, $J(19,20) = 15.6$ Hz, $J(19,18) = 3.9$ Hz, 1H, 19-H), 6.77 (d, $J(16,12) = 1.7$ Hz, 1H, 16-H), 6.56–6.49 (m, 5H, 5-H, 7-H, 12-H, 20-H, 23-H), 6.25 (d, $J(8,7)$ oder $J(13,12) = 7.7$ Hz, 1H, 8-H oder 13-H), 6.18 (d, $J(8,7)$ oder $J(13,12) = 7.8$ Hz, 1H, 8-H oder 13-H), 5.59–5.57 (m, 1H, 18-H), 4.40–4.37 (m, 1H, 17-H), 3.83 (s, 3H, 22-H), 3.28–2.96 (m, 5H, CH_3), 2.89–2.78 (m, 1H, CH_2), 2.65–2.52 (m, 2H, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.86$ (s, C-21), 140.61, 140.42, 139.48, 139.00, 135.97, 135.95 (je s, C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15), 147.64, 134.36, 133.61, 132.93, 129.96, 129.69, 120.35 (je d, C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-16, C-19, C-20), 84.62, 77.66 (je d, C-18, C-23), 51.78, 51.56 (C-17, C-22), 36.31, 36.12, 32.26, 30.41, (je t, C-1, C-2, C-9, C-10).
- [12] Das Stammsystem 4-Formyl-5-vinyl[2.2]paracyclophan reagiert gleichfalls bei der Bestrahlung zu dem entsprechender Oxetan: S. Hentschel, Dissertation, Braunschweig, 1989.
- [13] Über Herstellung und Verhalten von pseudo-geminalen [m.n]Phanen mit Propano- und Butanobrücken siehe Z. Pechlivanidis, Dissertation, Braunschweig, 1992.

μ -Nitridodieisenkomplexe mit asymmetrischem $[\text{Fe}^{\text{IV}} \equiv \text{N} - \text{Fe}^{\text{III}}]^{\text{4}+}$ - und symmetrischem $[\text{Fe}^{\text{IV}} = \text{N} = \text{Fe}^{\text{IV}}]^{\text{5}+}$ -Strukturelement**

Thomas Jüstel, Thomas Weyhermüller, Karl Wieghardt*, Eckhard Bill, Marek Lengen, Alfred X. Trautwein und Peter Hildebrandt

Zweikernige μ -Nitridodieisenkomplexe mit Porphyrin- oder Phthalocyaninliganden sind durch Thermo-[¹²] oder Photolyse[¹³] der entsprechenden einkernigen Azidoeisen(III)-Komplexe unter N_2 -Abspaltung in guten Ausbeuten erhältlich^[1–11]. Es entstehen Verbindungen mit dem symmetrischen, linearen^[4] $[\text{Fe}=\text{N}=\text{Fe}]^{\text{4}+}$ -Strukturelement, in denen die beiden Fe-Ionen formal die Oxidationsstufe +3.5 aufweisen^[5]. Diese Komplexe haben einen ESR-aktiven $S = 1/2$ -Grundzustand^[6], der durch intramolekulare, antiferromagnetische Kopplung eines Low-spin-Fe^{III}(d⁵)- und eines Low-spin-Fe^{IV}(d⁴)-Ions erreicht wird. Da die Mößbauer-Spektren auch bei tiefen Temperaturen nur ein Quadrupoldublett mit Isomerieverchiebungen im Bereich von $\delta = 0.08$ –0.18 mm s⁻¹ zeigen^[7], gehören diese Komplexe zur Klasse III nach Robin und Day^[8] mit vollständiger Delokalisierung des Überschüsselektrons^[5]. Elektrochemisch^[9], aber auch naßchemisch^[10] können diese Komplexe zu Verbindungen mit einer $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{N}=\text{Fe}^{\text{IV}}]^{\text{5}+}$ -Einheit oxidiert werden; sie sind allerdings strukturell noch nicht charakterisiert worden. Diese Verbindungen weisen, bedingt durch eine starke antiferromagnetische Kopplung zweier Fe^{IV}-Ionen ($S = 1$), einen diamagnetischen Grundzustand ($S = 0$) auf. Die weitere Oxidation führt zur Bildung von koordinierten Porphyrin- π -Radikalkationen^[11]. μ -Oxoverbrückte Porphyrin-,^[12] Phthalocyanin-,^[12] und neuerdings auch Porphycen- und Corrolkomplexe^[13] mit $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}}]^{\text{4}+}$, $[\text{Fe}^{3.5}-\text{O}-\text{Fe}^{3.5}]^{\text{5}+}$ - und $[\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}]^{\text{6}+}$ -Struktureinheiten sind ebenfalls bekannt.

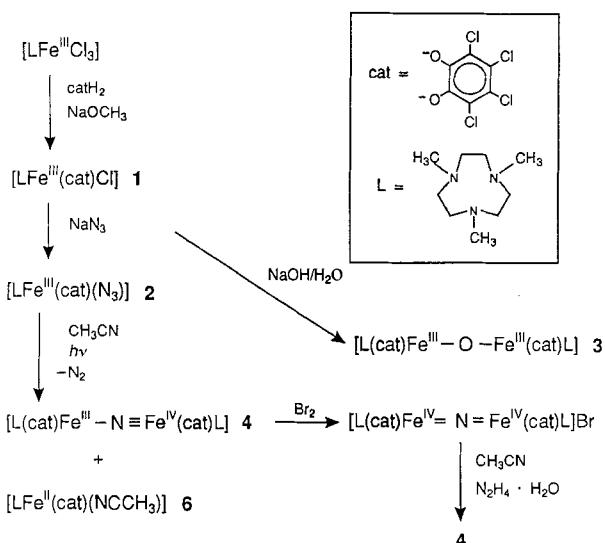
[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. T. Jüstel, Dipl.-Chem. T. Weyhermüller, Dr. P. Hildebrandt
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/3063951

Dr. E. Bill, Dipl.-Phys. M. Lengen, Prof. Dr. A. X. Trautwein
Institut für Physik der Universität Lübeck

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Da die Low-spin-Elektronenkonfiguration an den Fe^{III}- und Fe^{IV}-Zentren durch die ebenen, vierzähligen Dianionen der Porphyrine, Phthalocyanine oder Porphycene erzwungen wird, haben wir untersucht, ob eine ähnliche Chemie mit High-spin-Konfiguration an den Fe^{III}-Zentren durch Einsatz schwächerer, redoxinaktiver Neutralliganden mit O,N-Donoratomen entwickelt werden kann. Dazu haben wir 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triaza-cyclonanon L und Tetrachlorbrenzcatechin catH₂ als Liganden verwendet.

Die Synthesen der neuen Komplexe **1–6** sind in Schema 1 zusammengestellt. Die Umsetzung von [LFe^{III}Cl₃] mit Tetrachlorcatecholat in wasserfreiem Methanol ergibt dunkelgrüne Mikrokristalle des Komplexes **1**^[14], dessen Chloroligand in



Schema 1. Herstellung und Bezeichnung der Komplexe **1–6**.

Aceton mit NaN₃ gegen einen Azidoliganden unter Bildung von grünem **2** substituiert werden kann. Die Hydrolyse von **1** in Aceton mit NaOH/H₂O führt zum zweikernigen Komplex **3** mit einer linearen [Fe^{III}—O—Fe^{III}]⁴⁺-Struktureinheit. Wird eine eisgekühlte Lösung von **2** in wasserfreiem, Argon durchspülten Acetonitril mit einer Hg-Tauchlampe (Quarz) längere Zeit bestrahlt, so bilden sich unter N₂-Abspaltung schwarze Kristalle von **4**, die aus Dichlormethan umkristallisiert wurden. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung unter N₂-Schutzgas führte zu mikrokristallinem **6** · 2H₂O. Das Produkt **4** enthält je nach O₂- und Restwassergehalt des verwendeten Lösungsmittels kleinere Mengen an **3**. Die Stöchiometrie der Reaktion **3** + **2** → **4** + **6** + 4N₂ wurde durch quantitative volumetrische Bestimmung des gebildeten N₂ überprüft; pro Äquivalent **2** bilden sich 1.30 ± 0.2 Äquivalente N₂ (theoretisch 1.33). Oxidiert man **4** in Dichlormethan mit Brom, so entstehen grünschwarze Kristalle des Salzes **5**. Da das in **4** als Verunreinigung enthaltene **3** nicht durch Brom oxidiert werden kann, bleibt **3** bei der Abscheidung von **5** in Lösung. Die Reduktion von **5** mit N₂H₄ · H₂O in Acetonitril führt dann zu reinem **4**.

Die Röntgenstrukturanalysen^[15] von **3** · 2 Toluol, **4** und **5** · CH₃CN (Abb. 1 und Tabelle 1) belegen die zweikernige Struktur der Komplexe. Alle Eisenatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert mit einem facial gebundenen Triamin sowie einem zweizähnigen Catecholatoliganden; die sechste Koordinationsstelle wird jeweils durch eine Oxo- oder Nitridobrücke in **3** bzw. **4** und **5** besetzt. Die zweikernigen Komplexe sind C₁-symmetrisch, d.h. die Brückenstickstoffatome in **4**, **5** bzw. das

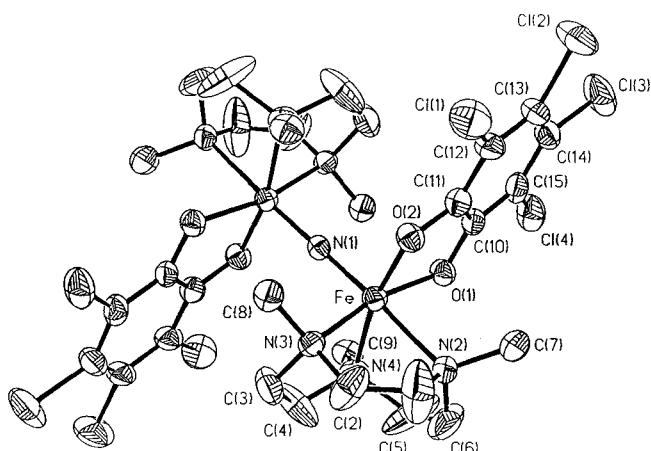


Abb. 1. Struktur des Monokations in Kristallen von **5**. Die Strukturen der Neutralkomplexe **3** und **4** sind sehr ähnlich und werden nicht abgebildet. In allen Fällen liegen die Sauerstoff- oder Stickstoffatome der Oxo- bzw. Nitridobücken auf einem kristallographischen Symmetriezentrum. Wichtige Strukturparameter von **3–5** sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Vergleich der Strukturdaten der Komplexe **3–5**.

| Komplex | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Fe-X/Å [a] | 1.804(1) | 1.495(7) 1.976(7) | 1.703(1) |
| Fe-O _{cat} /Å | 1.996(4) 1.992(4) | 1.960(3) 1.978(3) | 1.912(4) 1.913(4) |
| Fe-N _{trans} /Å [b] | 2.379(5) | 2.356(4) | 2.195(6) |
| Fe-N _{cis} /Å [b] | 2.198(6) 2.225(5) | 2.129(3) 2.137(3) | 2.048(5) 2.039(5) |
| O-C/Å | 1.325(7) 1.324(7) | 1.329(5) 1.323(4) | 1.342(7) 1.328(8) |
| Fe-X-Fe/ ^o | 180 | 180 | 180 |

[a] X = O²⁻ in **3** und X = N³⁻ in **4**, **5**. [b] Fe-N_{Amin}-Bindungslängen in *trans*- oder *cis*-Position relativ zur Fe-X-Bindung.

Sauerstoffatom in **3** liegen auf einem kristallographischen Symmetriezentrum.

Betrachtet man nun die Verteilung der Rest- und der Elektronendichte der drei Fe-X-Fe-Strukturelemente in Abbildung 2, so fällt auf, daß nur in den Strukturen **3** und **5** die Fe-X-Fe-Einheit tatsächlich linear und symmetrisch ist. Es gelang die Berechnung zweier statisch fehlgeordneter Lagen des Brückenstickstoffatoms in **4** durch ein Split-Atom-Modell (mit Besetzungs faktor 0.5, „links und rechts“ neben dem Symmetriezentrum). Das bedeutet, daß die Fe-N-Fe-Einheit in **4** *unsymmetrisch* ist mit einem kurzen Fe≡N-Abstand von 1.50(1) und einem langen von 1.98(1) Å^[16]. Da die unsymmetrische [Fe^{IV}≡N—Fe^{III}]⁴⁺-Einheit in der Elementarzelle fehlgeordnet ist, sind die in Tabelle 1 für **4** angegebenen Fe-N_{Amin}- und Fe-O_{cat}-Bindungslängen nur Mittelwerte aus den LFe^{III}(cat)- bzw. LFe^{IV}(cat)-Einheiten. Die Strukturbestimmung von **4** gibt den ersten Hinweis, daß in **4** die Ladung lokalisiert ist.

Es ist bemerkenswert, daß die korrespondierenden O-C- und die C-C-Bindungen in den koordinierten Catecholatoliganden in allen drei Strukturen jeweils innerhalb der experimentellen Fehlertgrenzen gleich lang sind, also unabhängig von der formalen Oxidationszahl der Eisenzentren. Der Ligand cat ist immer als Catecholat-Dianion in **3**, **4** und **5** gebunden^[17]. Interessant ist nun der Vergleich der korrespondierenden Bindungslängen in **3** mit [Fe^{III}—O—Fe^{III}]⁴⁺- und in **5** mit [Fe^{IV}=N=Fe^{IV}]⁵⁺-Einheit. Die Fe-O_{cat}-Abstände in **3** sind 0.082 Å länger als die in **5**; die zum Brückenatom *cis*-ständigen Fe-N_{Amin}-Bindungen sind

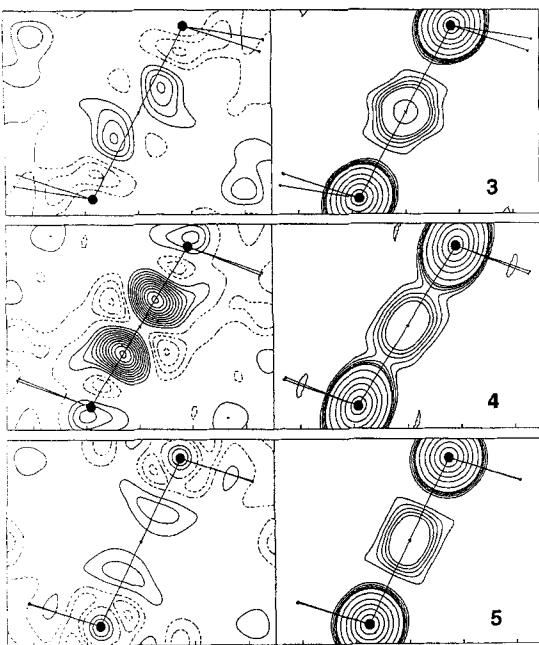


Abb. 2. Berechnete Konturdiagramme der Rest- ($F_{\text{beob.}}$ – $F_{\text{ber.}}$) und der Elektronendichte $F_{\text{elektronen}}$ (links bzw. rechts) der Fe-X-Fe-Einheiten in den Strukturen von 3–5 im Kristall. Die dargestellte Ebene liegt jeweils zwischen den Catecholat-Sauerstoffatomen, während die Eisen- und verbrückenden Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome in dieser Ebene liegen. Die berechneten Werte $F_{\text{ber.}}$ ergaben sich nach vollständiger Verfeinerung der Strukturen mit anisotropen Temperaturfaktoren für die LFe(cat)-Einheiten, während die Brückennitrate O in 3 und N in 4 und 5 auf dem kristallographischen Symmetriezentrum mit isotropen Temperaturfaktor fixiert wurden. Abstufung der Elektronendichte: links: $—0.1 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$; $—0.1 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$; rechts: von außen nach innen $1, 2, \dots 5 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ und dann weiter nach innen $10, 20, \dots 50 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. (• = Fe-Atome).

sogar um 0.168 \AA länger in 3 als die in 5; der *trans*-ständige Fe-N_{Amin}-Abstand in 3 ist 0.184 \AA länger als der in 5 (Tabelle 1). Derart große Bindungslängenunterschiede sind verständlich, wenn in der LFe^{III}(cat)-Einheit eine High-spin-Elektronenkonfiguration ($S = 5/2$) mit zwei halbbesetzten e_g^* -Orbitalen und in der LFe^{IV}(cat)-Einheit eine Low-spin-Konfiguration ($S = 1$) mit unbesetzten e_g^* -Orbitalen vorliegen. Bemerkenswerterweise entsprechen die scheinbaren, d.h. mittleren, Fe-O_{cat}- und *cis*-Fe-N_{Amin}-Abstände in 4 dem arithmetischen Mittel der entsprechenden Abstände in 3 und 5. Die Oxobrücke in 3 und die Nitridobrücke in 5 üben einen starken *trans*-Einfluß auf die *trans*-ständige Fe-N_{Amin}-Bindung aus ($\Delta[(\text{Fe-N}_{\text{Amin}})_{\text{trans}}-(\text{Fe-N}_{\text{Amin}})_{\text{cis}}]$: 0.17 \AA in 3 und 0.22 \AA in 5).

Messungen der molaren magnetischen Suszeptibilität (Faraday-Waage) ergaben für die einkernigen Komplexe 1 und 2 effektive magnetische Momente, die charakteristisch für oktaedrische High-spin-Eisen(III)-Komplexe sind ($S = 5/2$) (Tabelle 2), während für einkerniges 6 eine High-spin-Fe^{II}-Konfiguration ($S = 2$) bestimmt wurde. Für 3 wurden stark temperaturabhängige magnetische Momente (4–298 K, SQUID-Magnetometer) ermittelt, die mit dem isotropen Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modell ($H = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, $S_1 = S_2 = 5/2$, $g = 2.0$ (fixiert) und einer paramagnetischen Verunreinigung von 2% ($S = 5/2$)) problemlos mit $J = -90 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ angepaßt werden konnten. In 3 sind also zwei High-spin-Fe^{III}-Ionen über einen Superaustauschmechanismus (Oxobrücke) antiferromagnetisch gekoppelt, so daß ein $S = 0$ -Grundzustand resultiert^[12]. Analoge Messungen an 4 ergaben ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment μ von $3.8 \mu_B$ pro Zweikernkomplex im Temperaturbereich 50–300 K. Unterhalb 50 K sank μ bis $2.8 \mu_B$ bei 3.0 K infolge der Nullfeldaufspaltung ($D_{3/2} = 13 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$). Komplex 4 weist

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von 1–6.

- 1: IR: $\nu(\text{Fe-O}_{\text{cat}})$ 564, $\nu(\text{C-O}_{\text{cat}})$ 1250 cm^{-1} ; UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon, \text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}) = 304$ (7800), 460 (1640), 704 nm (2400); magnetisches Moment (293 K): $\mu_{\text{eff}} = 5.8 \mu_B$; X-Band-ESR (DMSO, 10 K): rhombisches Signal $g_x = 5.7$, $g_y = 6.5$; $g_z = 2.0$; Rhombizität $E/D = 0.017$
- 2: IR: $\nu(\text{Fe-O}_{\text{cat}})$ 563, $\delta(\text{N}_3)$ 640, $\nu(\text{N}_3)$ 1345, $\nu(\text{C-O}_{\text{cat}})$ 1245, $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ 2069 cm^{-1} ; UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 306$ (8600), 411 (3300), 680 nm (2500); magnetisches Moment (293 K): $\mu_{\text{eff}} = 5.7 \mu_B$; X-Band-ESR (Aceton, 10 K): rhombisches Signal $g_x = 5.6$, $g_y = 6.5$, $g_z = 2.0$; Rhombizität $E/D = 0.019$
- 3: IR: $\nu_{\text{as}}(\text{Fe}-^{18}\text{O}-\text{Fe})$ 817; $\nu_{\text{as}}(\text{Fe}-^{18}\text{O}-\text{Fe})$ 777 cm^{-1} ; Resonanz-Raman (407 und 483 nm Anregung; Aceton): $\nu(\text{Fe}-^{16}\text{O}-\text{Fe})$ 354; $\nu(\text{Fe-O}_{\text{cat}})$ 544 cm^{-1} (beide Banden zeigen keinen Isotopieeffekt bei Markierung des Brücken-O-Atoms mit ¹⁸O); UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 260$ (16.3×10^3), 304 (14.3×10^3), 491 nm (5.0×10^3); Cyclovoltammogramm (0.10 M [N-(n-Bu)₄]PF₆, Aceton): reversible Einelektronenoxidation bei $E_{1/2} = +0.42 \text{ V}$ gegen Fc^+/Fc ; irreversible Reduktion (1 e) bei -1.10 V
- 4: MS(FAB): m/z (%): 960 (0.65) [M^+]; UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 328$ (16.9×10^3), 423 (4900), 442 (sh), 876 nm (300); Resonanz-Raman (CH₂Cl₂, 413 nm Anregung): stärkste Bande bei 911.3 cm^{-1} $\nu(\text{Fe}-^{14}\text{N}-\text{Fe})$ oder bei 884.2 cm^{-1} im ¹⁵N-markierten Komplex; Cyclovoltammogramm (0.10 M [N-(n-Bu)₄]PF₆, CH₂Cl₂): reversible Einelektronenoxidation bei $E_{1/2} = +0.55 \text{ V}$ gegen Fc^+/Fc ; irreversible Einelektronenreduktion bei -0.61 V . Im Elektronenspektrum von 4 wird eine Intervalenzbande bei 876 nm ($\varepsilon = 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet, wie sie weder im Spektrum von 3 noch von 5 vorhanden ist.
- 5 · CH₃CN: MS (FAB): m/z (%): 960 (100) [M^+]; Resonanz-Raman (Aceton): stärkste Bande bei 407 nm, Anregung bei 413 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Fe-N-Fe})$, die keinen Isotopieeffekt bei ¹⁵N-Markierung zeigt; stärkste Bande bei 520 nm, Anregung bei 568 cm^{-1} $\nu(\text{Fe-O}_{\text{cat}})$ (IR: 570 cm^{-1}); UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 228$ (5.5×10^4), 267 (8.9×10^4), 316 (3.3×10^4), 523 (2.2×10^3), 617 (1.7×10^3), 770 nm (1.1×10^3); 400 MHz ¹H-NMR (CD₃NO₂) des PF₆⁻-Toluol-Salzes von 5: $\delta = 7.15$ (m, arom. Toluolprotonen), 3.41 (s, 6H; CH₃), 2.4–3.2 (m, 12H, N-CH₂-CH₂-N), 2.25 (CH₃, Toluol), 1.95 (s, 3H, CH₃)
- 6: 2H₂O: MS (FAB): m/z (%): 473 (5) [M^+]; IR: $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2197 cm^{-1} ; UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 520$ (820 nm); magnetisches Moment (293 K): $\mu_{\text{eff}} = 5.0 \mu_B$

also einen $S = 3/2$ -Grundzustand auf, der durch sehr starke antiferromagnetische Kopplung eines High-spin-Fe^{III}- ($S = 5/2$) mit einem Low-spin-Fe^{IV}-Ion ($S = 1$) ($|J| > 150 \text{ cm}^{-1}$) erreicht wird. Das X-Band-ESR-Spektrum von 4 in CH₂Cl₂ bei 10 K (Abb. 3) bestätigt den $S = 3/2$ -Grundzustand von 4. Aus der Temperaturabhängigkeit des Signals (3.0–40 K) wurde der Nullfeldparameter $D_{3/2}$ zu $16 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert aus der Suszeptibilitätsmessung ermittelt. Komplex 5 ist selbst bei 298 K diamagnetisch ($S = 0$ -Grundzustand), was durch eine sehr starke ($|J| > 200 \text{ cm}^{-1}$), intramolekulare, antiferromagnetische Kopplung zweier Low-spin-Fe^{IV}-Ionen jeweils mit $S = 1$ erreicht wird.

Das Mößbauer-Spektrum einer festen Probe von 4 bei 77 K besteht aus drei Subspektren (Abb. 4 und Tabelle 3), von denen das schwache Dublett bei $\delta = 0.48 \text{ mm s}^{-1}$ identisch ist mit dem von 3; es muß also der μ -Oxodieisen(III)-Verunreinigung zugeschrieben werden. Die beiden anderen, gleich intensiven Dubletts haben sehr unterschiedliche Isomeriever-schiebungen. Das bei $\delta = 0.52 \text{ mm s}^{-1}$ ist typisch für ein oktaedrisches High-spin-Fe^{III}-, während das bei 0.09 mm s^{-1} für ein oktaedrisches Low-spin-Fe^{IV}-Ion charakteristisch ist – wie es

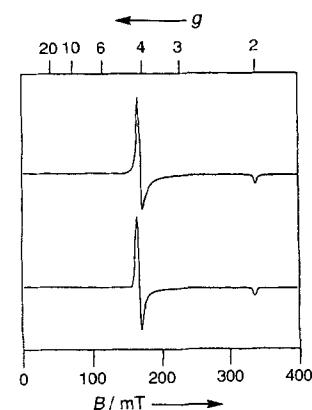


Abb. 3. X-Band-ESR-Spektrum von 4 in CH₂Cl₂ bei 10 K. Oben: experimentell erhaltenes Spektrum (9.4325 GHz; 20 $\mu\text{W}/40 \text{ dB}$, Modulationsfrequenz: 100.0 kHz, Amplitude: 1.00 mT); unten: simuliertes Spektrum mit $g_1 = 3.985$, $g_2 = 4.140$, $g_3 = 1.999$, Rhombizität $E/D = 0.013$. Auf der Ordinate ist dX/dB aufgetragen.

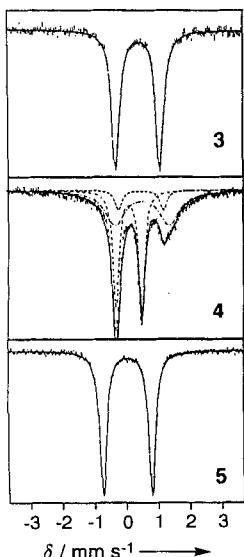


Abb. 4. Mößbauer-Spektren von **3** bei 4.2 K, **4** und **5** bei 77 K (Isomerieverchiebung relativ zu α -Fe (295 K)). Auf der Ordinate ist die relative Transmission aufgetragen.

Nach der Klassifizierung gemischtvaleenter Verbindung von Robin und Day^[8] gehört **4** somit zur Klasse II (vielleicht sogar nur I). Dies ist vermutlich eine Folge der großen Franck-Condon-Energiebarriere, die wegen der stark unterschiedlichen Fe-N- und Fe-O-Bindungslängen der LFe(cat)-Einheit an dem High-spin-Fe^{III}- einerseits

und dem Low-spin-Fe^{IV}-Ion in **4** sowie der asymmetrischen $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{N}\equiv\text{Fe}^{\text{IV}}]^{4+}$ -Brückeneinheit andererseits eine effektive Delokalisierung des Überschuselektrons verhindert.

Tabelle 3. Mößbauer-Parameter der Komplexe 2–6.

| Komplex | <i>T</i> [K] | δ [mm s ⁻¹] [a] | ΔE_Q [mm s ⁻¹] [b] | Γ [mm s ⁻¹] [c] | % [d] |
|--------------|--------------|------------------------------------|--|------------------------------------|-------|
| 2 | 3.7 | 0.43 | 0.98 | 0.40 | 100 |
| 3 | 4.2 | 0.46 | 1.41 | 0.29 | 100 |
| 4 [e] | 77 | 0.09 | 0.81 | 0.22 | 45.2 |
| | | 0.52 | 1.67 | 0.77 | 45.6 |
| | | 0.48 | 1.41 | 0.26 | 9.1 |
| 5 | 77 | 0.04 | 1.55 | 0.26 | 100 |
| 6 | 77 | 1.06 | 1.54 | 0.74 | 100 |

[a] Isomerieverchiebung relativ zu α -Fe bei 298 K. [b] Quadrupolaufspaltung. [c] Linienbreite. [d] % des jeweiligen Subspektrums. [e] Die Mößbauer-Parameter δ , ΔE_Q und Γ wurden aus feld- und temperaturabhängigen Messungen an Proben mit unterschiedlichen Anteilen von **3** bestimmt.

Arbeitsvorschriften

1: Zu einer Suspension von 0.30 g LFeCl₃ [18] in 30 mL wasserfreiem Methanol wurden 0.30 g catH₂ und 0.13 g Natriummethanolat gegeben und 4 h am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen (20 °C) fielen dunkelgrüne Mikrokristalle von **1** aus. Ausb. 0.43 g (94%).

2: Eine Lösung von 0.30 g **1** und 0.40 g Na₃N₃ in 150 mL wasserfreiem Aceton wurde 6 h am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf –25 °C fielen grüne Kristalle von **2** aus. Ausb. 0.27 g (90%).

3: Zu einer Suspension von 0.30 g **1** in 100 mL Aceton wurden unter intensivem Röhren 6 mL einer 0.10 M wäßrigen NaOH-Lösung gegeben und 3 h bei 20 °C gerührt. Die rote Lösung wurde filtriert und 24 h in einem offenen Gefäß stehengelassen. Es fielen rote Kristalle von **3** aus. Ausb. 0.26 g (93%). Durch Umkristallisation aus Aceton/Toluol (1:1) wurden Einkristalle von **3** · 2 Toluol erhalten.

4: Eine Lösung von 0.10 g **2** in 200 mL sorgfältig getrocknetem Acetonitril wurde unter Spülung mit Argon und Kühlen auf 0 °C 5 h mit einer Hg-Tauchlampe (Quarz) bestrahlt. Während der Bestrahlung fielen schwarze Kristalle von **4** aus, die aus CH₂Cl₂ umkristallisiert wurden. Ausb. 0.40 g (42%). Dieses Produkt enthält je nach Restwasser- und Sauerstoffgehalt **3** als Verunreinigung.

5: Zu einer Lösung von 0.10 g **4** in 50 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ wurde unter Röhren 0.50 mL Br₂ tropfenweise gegeben. Nach 3 h Röhren bei 20 °C fielen grünschwarze Kristalle aus, die aus Acetonitril/Toluol (1:1) umkristallisiert wurden: **5** · CH₃CN; Ausb. 0.80 g (74%). Die Reduktion von 0.50 g **5** in 50 mL Acetonitril mit N₂H₄ · H₂O ergibt reines, kristallines **4**.

6: Bei der Photolyse von **2** fällt **4** wegen seiner extrem geringen Löslichkeit in CH₃CN nahezu quantitativ aus. Nach Filtrieren wurde das Lösungsmittel einer solchen Lösung unter N₂-Schutzgas am Rotationsverdampfer entfernt und der grauswarze Rückstand in einem 1:1-O₂-freien Gemisch aus Aceton/Toluol gelöst. Aus dieser Lösung fielen beim langsamen Verdampfen der Lösungsmittel violette Kristalle von **6** · 2 H₂O. Ausb. 40% (bezogen auf **2**).

Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Cl, Fe).

Eingegangen am 25. November 1994 [Z 7504]

Stichworte: Eisenverbindungen · Elektronenlokalisierung · Komplexe mit Stickstoffliganden · Mößbauer-Spektroskopie

- [1] K. Dehnické, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955.
- [2] D. A. Summerville, I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1747.
- [3] J. W. Buchler, C. Dreher, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 222.
- [4] W. R. Scheidt, D. A. Summerville, I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6623.
- [5] a) K. Kadish, L. A. Bottomley, J. G. Brace, N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4341; b) K. Tatsumi, R. Hoffmann, M. H. Whangbo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 509; c) K. Tatsumi, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3328.
- [6] L. A. Bottomley, B. B. Garrett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1260.
- [7] Siehe beispielsweise Tabelle 1 in C. Ercolani, S. Hewage, R. Heucher, G. Rossi, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2975.
- [8] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [9] a) L. A. Bottomley, J.-N. Gorce, V. L. Goedken, C. Ercolani, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3733; b) K. M. Kadish, R. K. Rhodes, L. A. Bottomley, H. M. Goff, *ibid.* **1981**, *20*, 3195.
- [10] C. Ercolani, M. Gardini, G. Pennesi, G. Rossi, U. Russo, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 422.
- [11] a) D. R. English, D. N. Hendrickson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 122; b) B. Moubaraki, D. Benlian, A. Baldy, M. Pierrot, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 393.
- [12] D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585; zit. Lit.
- [13] a) E. Vogel, S. Will, A. Schulze-Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 731; b) M. Lausmann, I. Zimmer, J. Lex, H. Lueken, K. Wieghardt, E. Vogel, *ibid.* **1994**, *106*, 776 bzw. **1994**, *33*, 736.
- [14] Ein analoger Komplex $[\text{Fe}(\text{tacn})(\text{cat}')\text{Cl}]$ (tacn = 1,4,7-Triazacyclonanonan, cat' = 3,5-Di-*tert*-butylcatecholat) wurde kürzlich beschrieben: A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1389.
- [15] **3** · 2 Toluol: C₄₄H₅₆Cl₂Fe₂N₆O₅, Kristalle aus Acetonitril/Toluol; monoklin, Raumgruppe *P2₁/m*, *a* = 10.563(6), *b* = 12.617(3), *c* = 19.659(9) Å, β = 100.31(9) $^\circ$, *Z* = 2; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.48 g cm⁻³, μ_{Mo} = 1.026 mm⁻¹; 3297 beobachtete Reflexe ($I \geq 2.0\sigma(I)$); Absorptionskorrektur: empirisch, ψ -Scans; $2\theta_{\text{max.}}$ = 55 $^\circ$; *R* = 0.065; *wR* = 0.066; max. Restelektronendichte 0.67 e Å⁻³. – **4**: C₃₀H₄₂Cl₂Fe₂N₂O₄, Kristalle aus Dichlormethan; monoklin, Raumgruppe *P2₁/n*, *a* = 8.807(1), *b* = 17.024(2), *c* = 13.011(2) Å, β = 90.78(3) $^\circ$, *Z* = 2; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.63 g cm⁻³, μ_{Mo} = 1.337 mm⁻¹; 2880 beobachtete Reflexe ($I \geq 2.0\sigma(I)$); Absorptionskorrektur: empirisch, ψ -Scans; $2\theta_{\text{max.}}$ = 55 $^\circ$; *R* = 0.048; *wR* = 0.048; max. Restelektronendichte 0.53 e Å⁻³. – **5**: CH₃CN: C₃₂H₄₅BrCl₂Fe₂N₈O₄, Kristalle aus Acetonitril/Toluol; monoklin, Raumgruppe *C2/c*, *a* = 20.845(7), *b* = 13.781(6), *c* = 15.408(5) Å, β = 99.80(2) $^\circ$, *Z* = 4; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.646 g cm⁻³, μ_{Mo} = 2.117 mm⁻¹; 2586 beobachtete Reflexe ($I \geq 2.0\sigma(I)$); Absorptionskorrektur: empirisch, ψ -Scans; $2\theta_{\text{max.}}$ = 55 $^\circ$; *R* = 0.060; *wR* = 0.058; max. Restelektronendichte 0.96 e Å⁻³ in der Nähe des fehlgeordneten, durch ein Split-Atom-Modell verfeinerten Acetonitril-Solvensmoleküls. – Die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Siemens-P4-Diffraktometer bei 293 K mit monochromatisierter Mo_{Kα}-Röntgenstrahlung. Die Strukturen wurden mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und mit *F* für alle unabhängig beobachteten Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome (berechnet) mit isotropen Temperaturfaktoren; $wR = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_0^2)]^{1/2}$). Zur Strukturbestimmung und zur Verfeinerung wurde das Siemens-SHELXTL-PLUS-Programmpaket (PC-Version) von G. M. Sheldrick (Universität Göttingen) verwendet. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58767 angefordert werden.
- [16] Der Fe-N-Abstand von 1.50(1) Å ist unrealistisch kurz; ein Abstand von ca. 1.60 Å ist wahrscheinlich korrekt.
- [17] O. Carugo, C. B. Castellani, K. Djinovic, M. Rizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 837.
- [18] J. A. Hartmann, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papafaythymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7387.
- [19] Inwieweit allerdings die Spindichte zweier ungepaarter Elektronen am Fe^{IV}-Ion lokalisiert oder über die N≡Fe-Einheit delokalisiert ist, läßt sich erst durch magnetische Mößbauer-Messungen und MO-Rechnungen klären.