

Stichworte: Asymmetrische Hydrierungen · Isoinversionsprinzip · Selektionsprozesse

- [1] H. Pracejus, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 634, 9–22.
- [2] E. Anders, E. Ruch, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 16–20; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 25–29.
- [3] T. Göbel, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1417–1418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1329–1330.
- [4] H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 480–518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 477–515.
- [5] K. J. Hale, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1995**, 1601–1605.
- [6] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, 1941.
- [7] I. Ugi, *Z. Naturforsch. B* **1965**, 20, 405–409.
- [8] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1746–1754.
- [9] J. M. Brown, P. A. Chaloner in *Homogeneous Catalysis with Metal-Phosphine Complexes* (Hrsg.: L. H. Pignolet), Plenum, New York, **1983**, S. 137–165.
- [10] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429–6433.
- [11] R. Selke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 241–248.
- [12] D. Heller, S. Borns, W. Baumann, R. Selke, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 85–89.
- [13] H. Bircher, B. R. Bender, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 293–298.
- [14] J. A. Ramsden, T. D. W. Claridge, J. M. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2469–2471.
- [15] R. Kadyrov, T. Freier, D. Heller, M. Michalik, R. Selke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1745–1746.
- [16] D. Heller, R. Thede, D. Haberland, noch unveröffentlicht.
- [17] Bei Verwendung von C_1 -symmetrischen Liganden – in Abb. 1b ist ein Beispiel gezeigt [11] – kann die Bildung der einzelnen Enantiomere das Ergebnis zweier unabhängiger Prozesse sein, da prinzipiell 4 Substratkomplexe möglich sind. Das bedeutet von vornherein, daß das logarithmische Produktverhältnis sich prinzipiell nichtlinear mit der Temperatur ändert.

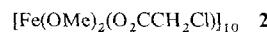
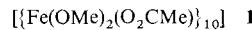
Eisenhaltige molekulare Räder und Käfige: zehnkernige Eisenkomplexe mit Carboxylato- oder Pyridonatoliganden**

Cristiano Benelli, Simon Parsons, Gregory A. Solan
und Richard E. P. Winpenny*

Vielkernige Komplexe haben nicht nur faszinierende Strukturen, sondern auch interessante Eigenschaften. Insbesondere die magnetischen Relaxations- und Hystereseffekte, die erstmals bei einem zwölfkernigen Mangankomplex^[1] und dann auch bei zehn-^[2] und vierkernigen Mangankomplexen^[3] beobachtet wurden, sind neuartig und von fundamentaler Bedeutung. Darüber hinaus bergen sie auch das Potential für zukünftige Anwendungen. Um diese Phänomene zu verstehen und nutzen zu können, bedarf es weiterer Verbindungen dieses Typs. Die derzeit größte Herausforderung auf diesem Gebiet besteht daher in der Entwicklung reproduzierbarer Synthesen für Nanocluster mit High-spin-Grundzustand.

Ein von uns entwickelter Zugang zu diesen Verbindungen umfaßt die Reaktion von Metallcarboxylaten mit Pyridonen als Liganden. Der unvollständige Austausch der Carboxylat-Ionen führte dabei zu großen, vielkernigen Kupfer^[4] und Nickel-Aggregaten^[5, 6]. In der Hoffnung, daß diese Synthesestrategie

für 3d-Metalle generell anwendbar ist, untersuchten wir auch das Verhalten von $[Fe_3O(O_2CMe)_6(H_2O)_3]Cl$ gegenüber Pyridonen. Dabei isolierten wir aus Methanol jedoch nur gelbe, pulvri ge Feststoffe der Zusammensetzung $[Fe(OMe)_2(O_2CMe)]$, die sich in geringer Ausbeute aus MeOH/THF umkristallisieren ließen. Die Röntgenstrukturanalyse^[7] zeigte, daß es sich dabei um den Komplex **1** handelt, der dem eisenhaltigen molekularen Rad („ferric wheel“) **2** von Lippard et al.^[8] stark ähnelt. Die



zehn Eisenatome bilden eine cyclische, zentrosymmetrische Anordnung und werden von insgesamt zwanzig μ_2 -OMe-Liganden und zehn 1,3-verbrückenden Acetatliganden zusammengehalten (Abb. 1).

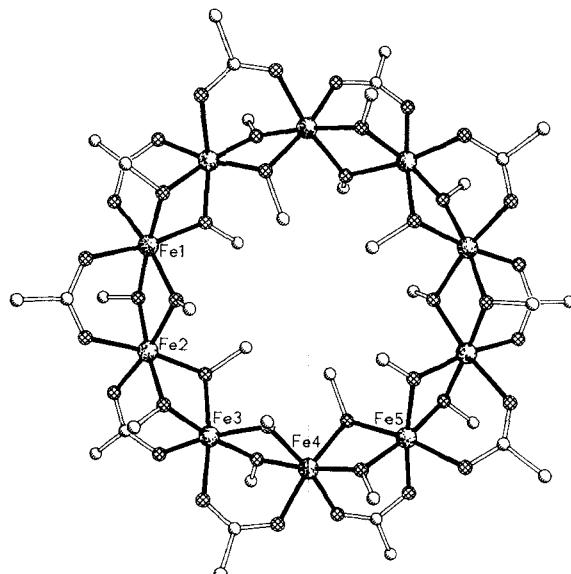


Abb. 1. Struktur des cyclischen Fe_{10} -Komplexes **1** im Kristall.

Ausgehend von Fe^{III} und Acetat in Methanol liefern zahlreiche andere Reaktionen wie einfaches Mischen von Eisen(III)-chlorid und Acetat oder Erwärmen einer Lösung von $[Fe_3O(O_2CMe)_6(H_2O)_3]Cl$ unter Rückfluß gelbe Pulver mit identischer Zusammensetzung. Es ist nach wie vor unklar, ob das Pulver vor dem Umkristallisieren ausschließlich cyclische Oligomere enthält. Die Röntgenbeugung an Pulvern konnte darüber keine Auskunft geben, da die erhaltenen Materialien amorph sind. Wir vermuten, daß es sich dabei um Polymere handelt und die Cyclisierung erst während der Kristallisation erfolgt, obwohl die massenspektrometrische Untersuchung dieses Pulvers dagegen spricht. Im Bereich großer Massen wird ein intensiver Peak bei m/z 1710 beobachtet. Dieser entspricht dem Fragment-Ion $[1 - O_2CMe]^+$. Wir beobachteten nur noch einen intensiven Peak bei m/z 1831, was dem Ion $[1 + O_2CMe]^+$, dessen Masse größer ist als die von **1**, zugeordnet werden kann. Das Fehlen von Signalen von Ionen höherer Massen kann jedoch Zufall sein.

Bei Temperaturen bis ca. 50 K ähnelt das magnetische Verhalten des gelben Pulvers dem von **2**^[8]. Unterhalb dieser Temperatur steigt die magnetische Suszeptibilität drastisch an. Ein derartiges Verhalten ist mit Ringen aus einer geraden Zahl von Ionen mit einem magnetischen Moment unvereinbar, wenn man nur eine Art magnetischer Wechselwirkungen annimmt, wie es die

[*] Dr. R. E. P. Winpenny, Dr. S. Parsons, Dr. G. A. Solan

Department of Chemistry

The University of Edinburgh

West Mains Road, GB-Edinburgh, EH9 3JJ (Großbritannien)

Telefax: Int. +131-667-4743

E-mail: repw01@ed.ac.uk

Prof. C. Benelli

Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) und vom Leverhulme Trust gefördert.

eine Art magnetischer Wechselwirkungen annimmt, wie es die Struktur von **1** im Kristall nahelegt. Vermutlich enthält das Pulver oligomere Verunreinigungen, die eine detaillierte Analyse des Verhaltens bei tiefer Temperatur bislang verhinderten. Ähnliche gelbe Pulver resultierten aus Umsetzungen weiterer Eisenkarboxylate in MeOH; ihre Zusammensetzung ist jedoch nicht geklärt.

Um vielkernige acyclische Eisenkomplexe herzustellen, wandten wir uns anderen Ausgangsverbindungen zu. $[\text{NEt}_4]_2 \cdot [\text{Fe}_2\text{OCl}_6]$ ^[19] erwies sich als ideal^[10, 11]: Löst man dieses Salz in Gegenwart von zwei Äquivalenten Natriumbenzoat in Acetonitril und fügt drei Äquivalente Natrium-6-chlor-2-pyridonat, Na(chp), hinzu, so entsteht eine rote Lösung. Diese enthält einen Zweikernkomplex der ungefähren Zusammensetzung $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{chp})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ ^[21]. Aus der filtrierten, mit Aceton versetzten Lösung fallen innerhalb einer Woche orangefarbene Kristalle aus. Die Kristallstrukturanalyse^[7] zeigt, daß es sich dabei um einen zehnkernigen Eisenkomplex der Formel **3** handelt, dessen zentrales Fe-O-Gerüst von zwei Natrium-Ionen überkappt wird (Abb. 2).

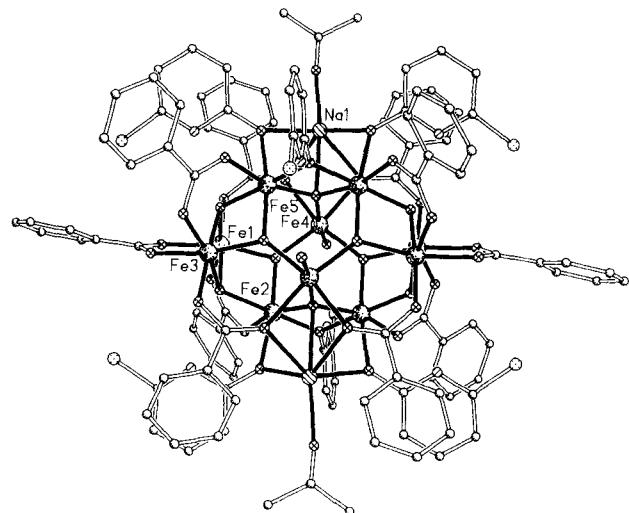
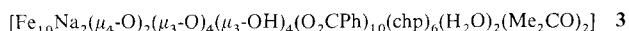


Abb. 2. Struktur des käfigförmigen $\text{Fe}_{10}\text{Na}_2$ -Komplexes **3** im Kristall.

In **3** bewirkt die Kombination von μ_4 -Oxoliganden, die jeweils drei Eisen- und ein Natrium-Ion verbrücken, mit μ_3 -Oxo- und μ_3 -Hydroxogruppen, die ausschließlich Eisenzentren verbrücken, und 1,1',3- und 1,3-verbrückende Benzoato- bzw. Pyridonatoliganden den Gerüstzusammenhalt, wobei in letzteren die exocyclischen O-Atome μ_2 -verbrückend sind. An die Eisenatome Fe4 und Fe4a ist zusätzlich noch jeweils ein Wassermolekül, an die Natriumatome ein Acetonmolekül terminal gebunden.

Das zentrale Fe-O-Gerüst (Abb. 3) kann man sich aus zwei verzerrten, hexagonalen Fe_6O_6 -Prismen zusammengesetzt denken, denen die näherungsweise quadratische Fläche Fe4, O4, Fe4a, O4a gemeinsam ist. Ähnliche hexagonale Prismen als Baueinheiten kennt man von anderen Fe-Oxo-Komplexen wie $[\text{Fe}_{11}\text{O}_6(\text{OH})_6(\text{O}_2\text{CPh})_{15}]$ ^[13] und $[\text{Fe}_{16}\text{CoO}_{10}(\text{OH})_{10} \cdot (\text{O}_2\text{CPh})_{20}]$ ^[14]. Dort haben die hexagonalen Prismen allerdings keine gemeinsame Vierecksfläche. Auch diese Komplexe wurden ausgehend von $[\text{NEt}_4]_2 \cdot [\text{Fe}_2\text{OCl}_6]$ und Eisenbenzoat in Acetonitril gebildet^[13, 14]. Möglicherweise spielt dieses Lösungs-

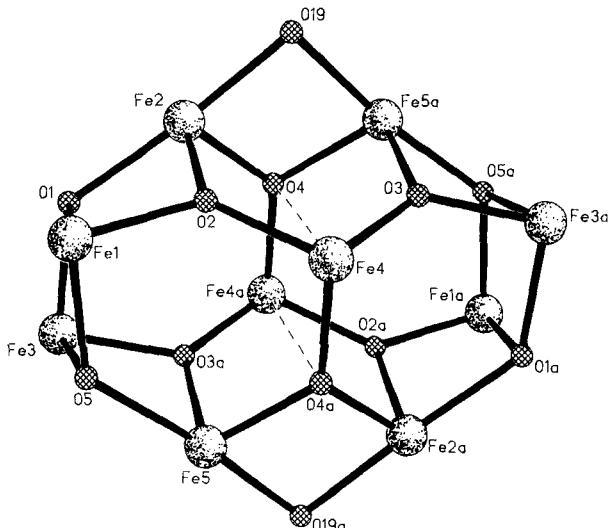


Abb. 3. Das zentrale $\text{Fe}_{10}\text{O}_{12}$ -Gerüst von **3** mit Atomnummerierung. Lediglich die μ_4 - und μ_3 -Oxo- sowie die μ_3 -Hydroxogruppen sind abgebildet. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: Fe2-O1-Fe3 128.7, Fe2-O1-Fe1 91.4, Fe2-O1-Fe1 97.4, Fe1-O2-Fe4 130.2, Fe1-O2-Fe2 100.8, Fe2-O2-Fe4 127.0, Fe4-O3-Fe3a 130.2, Fe4-O3-Fe5a 126.9, Fe3a-O3-Fe5a 100.6, Fe4a-O4-Fe5a 126.8, Fe4a-O4-Fe2 129.0, Fe2-O4-Fe5a 100.6 (geschätzte durchschnittliche Abweichung 0.3°).

mittel bei der Entstehung derartiger Käfige eine entscheidende Rolle. Die Synthese von **3** aus vorgebildetem Eisenbenzoat mit Pyridonatvorläufern gelang dagegen nicht.

3 enthält drei chemisch verschiedene Arten von Fe-Zentren, die alle oktaedrisch und ausschließlich von Liganden mit O-Donoratomen umgeben sind. Die erste Gruppe umfaßt Fe4 und Fe4a. Diese sind an Sauerstoffatome gebunden, die von zwei Benzoatliganden, zwei μ_3 -Oxo-, einer μ_4 -Oxogruppe sowie einem terminalen Aqualiganden stammen. Die zweite Gruppe besteht aus Fe1, Fe1a, Fe3 und Fe3a, die an drei Benzoatliganden, eine μ_3 -Oxo- und zwei μ_3 -OH-Einheiten koordiniert sind. Die verbleibenden Fe-Atome Fe2, Fe2a, Fe5 und Fe5a sind von einem Benzoat-Sauerstoffatom, zwei μ_2 -O-Atomen von chp und jeweils einem O-Atom von μ_3 -Oxo-, μ_4 -Oxo- und μ -OH-Einheiten umgeben. Die Na-Atome sind ebenfalls sechsfach von Liganden mit O-Donoratomen koordiniert. Die O-Donoratome stammen von einem μ_4 -Oxo-, zwei μ_2 -chp-, zwei Benzoato- und einem terminalen Acetonliganden.

Eine Unterscheidung zwischen Oxo- und Hydroxogruppen konnte anhand der Bindungslängen getroffen werden. Fe-O(Hydroxo)-Bindungen sind deutlich länger als Fe-O(Oxo)-Bindungen. In **3** lassen sich die Fe-O-Abstände zu derartigen Einheiten in zwei Gruppen einteilen. Die Fe-O(Oxo)-Bindungen variieren zwischen 1.900 und 1.951 Å, die Fe-O(Hydroxo)-Bindungen zwischen 2.017 und 2.135 Å (durchschnittliche Standardabweichung 0.005 Å). Der kürzeste Fe ··· Fe-Kontakt beträgt in **3** 2.974(2) Å und tritt zwischen Fe3 und Fe5 auf. Weitere Rückschlüsse bezüglich der Identität der O-Atome lassen sich aus der Koordinationsgeometrie ziehen. Die μ_3 -Oxogruppen sind planar umgeben, die μ_3 -Hydroxogruppen nicht. Die μ_4 -Oxoliganden haben eine trigonal-pyramidalen Umgebung und sind planar umgeben in Bezug auf die drei benachbarten Fe-Atome. Das Na-Atom nimmt die apicale Position ein.

Wir untersuchten die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ_m zwischen 260 und 2.5 K. Die berechneten Werte für χ_m basieren auf der Elementaranalyse (C, H, N, Fe) der verwendeten Kristalle. Sie zeigt, daß diese Probe desolvatisiert ist. Damit ergibt sich für das Molekulargewicht ein Wert von 2900 u; röntgenographisch bestimmt wurden

3347 u. Bei hohen Temperaturen beträgt das Produkt $\chi_m T$ ca. 35 emu K mol⁻¹ und ist damit geringer als der Wert von 43.75 emu K mol⁻¹, den man für zehn voneinander unabhängige $S = 5/2$ -Zentren mit einem g -Wert von 2 errechnet (Abb. 4, oben). Allerdings steigt der Wert für $\chi_m T$ mit abnehmender

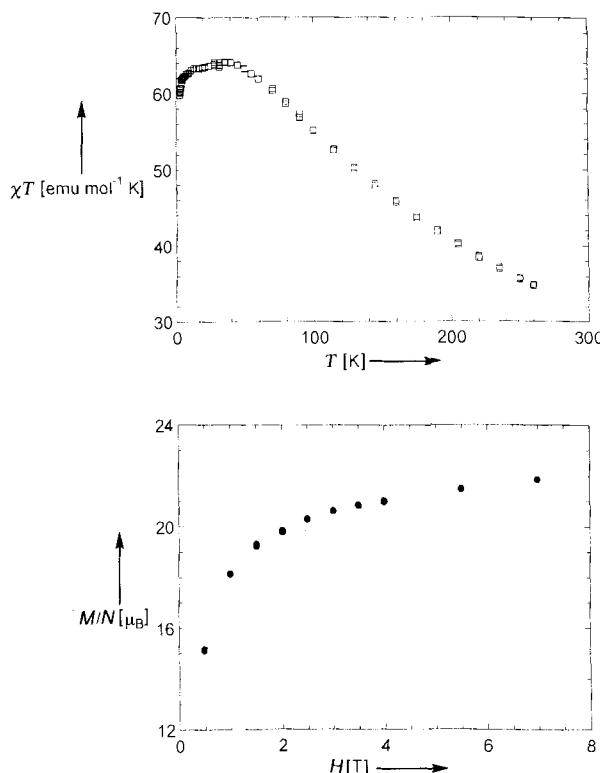


Abb. 4. Oben: Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ für 3. Unten: Magnetisierung von 3 bei 2.26 K als Funktion der Magnetsfeldstärke. N = Zahl der Moleküle.

Temperatur stetig an, bis bei 40 K ein Plateau mit einem $\chi_m T$ -Wert von ca. 64 emu K mol⁻¹ erreicht wird. Dies kommt dem Wert, den man für einen $S = 11$ -Spinzustand erwartet, sehr nahe (ber. Wert $\chi_m T = 66$ emu K mol⁻¹). Unterhalb von 20 K wird das Produkt geringfügig kleiner, was möglicherweise auf eine Nullfeldaufspaltung im Grundzustand oder intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Dieser Abfall ist von der Stärke des externen Feldes weitgehend unabhängig. Um Informationen über den Spingrundzustand zu erhalten, ermittelten wir die Magnetisierung von 3 bei 2.26 K in externen Magneten, deren Stärke von 0.5 bis 7 T reichte. Die Magnetisierung steigt bei zunehmender Feldstärke bis auf 21.85 μ_B pro Molekül an (Abb. 4, unten). Einem $S = 11$ -Grundzustand würde ein Wert von 22 μ_B entsprechen.

Basierend auf bekannten Beziehungen zwischen Magnetismus und Struktur würde man für 3 einen High-spin-Grundzustand vorhersagen. Oxobrücke bewirken eine stärkere antiferromagnetische Kopplung zwischen Fe^{III}-Zentren als Hydroxobücken^[15]. Daher nehmen wir an, daß der antiferromagnetische Austausch über O₂, O₃ und O₄ und die entsprechenden symmetriekäquivalenten Atome dominiert, während die Kopplung über O₁ und O₅ nur von untergeordneter Bedeutung ist (Abb. 3). Weiterhin kann man davon ausgehen, daß das Ausmaß der Austauschwechselwirkungen mit den Fe-O-Fe-Winkel an diesen Oxobücken zusammenhängt. Je stumpfer dieser Winkel ist, desto stärker ist die antiferromagnetische Kopplung^[16]. Die Oxogruppen mit den größten Winkeln befinden

sich alle an den Eisenatomen Fe4 und Fe4a. So betragen die Winkel an Fe4 und O4a beide etwa 130°, der Winkel Fe2a-O4a-Fe5 nur 100.6(3)°. Daher nehmen wir an, daß die stärksten antiferromagnetischen Wechselwirkungen innerhalb dieses Fe₃-Dreiecks zwischen Fe4 ··· Fe2a und Fe4 ··· Fe5 auftreten. Aus ähnlichen Überlegungen ergaben sich alle stärksten antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen, die die antiparallele Kopplung von Fe4 und Fe4a mit den acht anderen Spinzentren im Molekül bewerkstelligen.

Wenn auch die magnetische Suszeptibilität und die Ergebnisse unserer Magnetisierungsexperimente mit einem $S = 11$ -Grundzustand in Einklang sind, können wir einen Grundzustand mit höherer Spinnmultiplizität auf der Basis dieser Ergebnisse nicht völlig ausschließen. So erreichte die Magnetisierungskurve noch kein Sättigungsplateau, und schließlich könnte die magnetische Suszeptibilität bei signifikanter Nullfeldaufspaltung eines Grundzustandes mit hoher Spinnmultiplizität das obere Limit nicht erreichen. Der gefundene Wert weicht deutlich von dem ab, den man für einen einfachen antiferromagnetischen Austausch erwarten würde ($S = 15$ oder $S = 10$ für insgesamt sechs bzw. vier $S = 5/2$ -Zentren). Wir erklären unsere vorläufigen Ergebnisse mit einem gewissen Maß an Spinfrustration. Weitere Experimente zur Ermittlung des genauen Spingrundzustandes werden derzeit von uns durchgeführt.

Experimentelles

I · 2 THF: Eine Lösung von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [17] (0.63 g, 0.9 mmol) in MeOH (30 mL) wird 3 h unter Rückfluß gerührt, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt (0.276 g, 18% Ausbeute). 12 h Soxhlet-Extraktion des gelben Feststoffes (40 mL MeOH, 10 mL THF) und nachfolgendes mehrwöchiges Stehenlassen der Lösung ergibt blaßgelbe Kristalle von I · 2 THF. Die Elementaranalysen des gelben Feststoffes und der Kristalle sind mit einer Zusammensetzung $\{\text{Fe}(\text{OMe})(\text{O}_2\text{CMe})_{10}\}$ in Einklang. FAB-MS: m/z 1832 [$\text{Fe}_{10}(\text{OMe})_{20}(\text{O}_2\text{CMe})_{11}$]⁺, 1739 [$\text{Fe}_{10}(\text{OMe})_{19}(\text{O}_2\text{CMe})_{10}$]⁺, 1711 [$\text{Fe}_{10}(\text{OMe})_{20}(\text{O}_2\text{CMe})_9$]⁺, 1386 [$\text{Fe}_9(\text{OMe})_{10}(\text{O}_2\text{CMe})_8$]⁺, 1357 [$\text{Fe}_9(\text{OMe})_{10}(\text{O}_2\text{CMe})_7$]⁺, 1208 [$\text{Fe}_9(\text{OMe})_{10}(\text{O}_2\text{CMe})_6$]⁺, 1180 [$\text{Fe}_9(\text{OMe})_{10}(\text{O}_2\text{CMe})_5$]⁺, 1031 [$\text{Fe}_9(\text{OMe})_{10}(\text{O}_2\text{CMe})_4$]⁺, 1003 [$\text{Fe}_9(\text{OMe})_{10}(\text{O}_2\text{CMe})_3$]⁺, 854 [$\text{Fe}_9(\text{OMe})_{10}(\text{O}_2\text{CMe})_2$]⁺, 826 [$\text{Fe}_9(\text{OMe})_{10}(\text{O}_2\text{CMe})_1$]⁺, 675 [$\text{Fe}_9(\text{OMe})_{11}$]⁺.

3 · 8 MeCN · 2 Me₂CO: Eine Lösung von $[\text{NEt}_4]_3[\text{Fe}_3\text{OCl}_6]$ (0.25 g, 0.4 mmol) und Na(O₂CPh) (0.12 g, 0.8 mmol) in MeCN (30 mL) wird 15 min gerührt. Danach gibt man drei Äquivalente Na(chp) (0.19 g, 1.2 mmol) zu. Die erhaltene rote Lösung wird 2 h gerührt, filtriert und Aceton (4 mL) zugegeben. Nach einer Woche bei 253 K erhält man orangefarbene, rhombische Prismen von 3 · 8 MeCN · 2 Me₂CO in einer Ausbeute von 15%. Die Elementaranalyse stimmt mit der Formel $[\text{Fe}_{10}\text{Na}_2(\mu_4\text{O})_2(\mu_3\text{O})_4(\mu_4\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{chp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{CO})_2] \cdot \text{MeCN}$ gut überein. Im FAB-Massenspektrum treten keine signifikanten Peaks auf.

Eingegangen am 15. Januar 1996 [Z 8726]

Stichworte: Eisenverbindungen · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Magnetische Eigenschaften

- [1] a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141; b) H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 301.
- [2] D. P. Goldberg, A. Caneschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9299.
- [3] M. W. Wemple, D. Adams, K. S. Hagen, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1591.
- [4] A. J. Blake, C. M. Grant, C. I. Gregory, S. Parsons, J. M. Rawson, D. Reed, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 195.
- [5] A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2363.
- [6] A. J. Blake, E. K. Brechin, A. Codron, R. O. Gould, C. M. Grant, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1983.
- [7] Kristalldaten von I · 2 THF ($\text{C}_{48}\text{H}_{106}\text{Fe}_{10}\text{O}_{42}$): monoklin, $P2_1/n$, $a = 9.027(3)$, $b = 22.101(8)$, $c = 20.159(12)$ Å, $\beta = 102.54(3)$ °, $V = 3926$ Å³, $M = 1914$, $Z = 2$ (das Molekül befindet sich auf einem Inversionszentrum), $\rho_{\text{ber.}} = 1.619$ g cm⁻³, $T = 150.0(2)$ K, Kristalldimensionen $0.35 \times 0.15 \times 0.05$ mm, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.879$ mm⁻¹. Kristalldaten für $\text{C}_{128}\text{H}_{124}\text{Cl}_6\text{Fe}_{10}\text{N}_{14} \cdot \text{Na}_2\text{O}_4$ (3 · 8 MeCN · 2 Me₂CO): triklin, $P\bar{1}$, $a = 16.195(12)$, $b = 17.604(14)$, $c = 17.593(14)$ Å, $\alpha = 61.48(5)$, $\beta = 63.18(5)$, $\gamma = 62.72(5)$ °, $V = 3740$ Å³,

$M = 3347$, $Z = 1$ (das Molekül befindet sich auf einem Inversionszentrum), $\rho_{\text{ber.}} = 1.487 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 150.0(2) \text{ K}$, Kristalldimensionen $0.78 \times 0.58 \times 0.35 \text{ mm}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.134 \text{ mm}^{-1}$. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Stadi-4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, Mo-K α -Strahlung, $\omega/2\theta$ -Scans mit On-line-Profilfitting (W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1981, 37, 22). Für **3** wurde eine Absorptionskorrektur unter Verwendung von Ψ -Scans durchgeführt (min./max. Transmission 0.392/0.560). In beiden Fällen wurden die Kristalle mit einer Oxford-Cryosystems-Tiefstemperatureinheit gekühlt (J. Cosier, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* 1986, 19, 105). Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und durch iterative Cycles der Differenz-Fourier-Synthese und nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen F^2 verfeinert (G. M. Sheldrick, SHEXL-93, Universität Göttingen, 1993). Wasserstoffatome wurden in beiden Strukturen nach dem Reitermodell auf berechneten Positionen berücksichtigt, wobei $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für chp-H-Atome und $U(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für Methyl-H-Atome angenommen wurde. Bei **1** sind vier verbrückende OMe-Gruppen und ein THF-Solvatmolekül, letzteres über zwei Positionen, fehlgeordnet. Diese wurden mit Restraints verfeinert. Alle Eisen- und alle vollgewichteten O-Atome (mit Ausnahme von O10, das dem THF-Solvat zugehört) wurden anisotrop verfeinert und ergaben für 349 Parameter und 3651 unabhängige Reflexe ($0 \leq 40^\circ$) $wR2 = 0.2357$ [$R1 = 0.0941$ für 1820 beobachtete Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F)$]. Der größte positive und negative Peak der Restelektronendichte betrug 0.977 bzw. -0.749 e^{-3} Å $^{-3}$. Im Falle von **3** wurden alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der Atome mehrerer fehlgeordneter Solvensmoleküle, die isotrop verfeinert wurden, anisotrop verfeinert. Mit 864 Parametern erhielt man für 13157 unabhängige Reflexe ($20 \leq 50^\circ$) $wR2 = 0.2236$ [$R1 = 0.0798$ für 7629 beobachtete Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F)$]. Der größte positive und negative Peak der Restelektronendichte betrug 1.472 bzw. -1.349 e^{-3} Å $^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-75“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemistry.cam.ac.uk).

- [8] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. Lipppard, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 823.
- [9] W. Armstrong, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 981.
- [10] S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1987.
- [11] A. J. Blake, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 321.
- [12] Der verwandte zweikernige Komplex $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{chp})_2(\text{phen})_2]$, den wir strukturell charakterisieren konnten, wird erhalten, wenn man in diesem Stadium 1,10-Phenanthrolin (phen) zugibt: S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Science* 1993, 259, 1302.
- [14] W. Micklitz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 6856.
- [15] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2491.
- [16] D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* 1990, 90, 589.
- [17] A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1656.

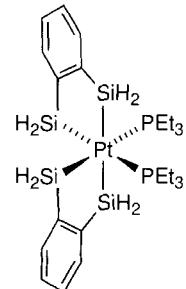
Der erste Silylpalladium(IV)-Komplex

Shigeru Shimada, Masato Tanaka* und Motoo Shiro

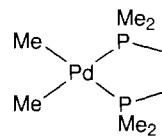
Infolge des starken Interesses an Materialien, die auf Silicium basieren, ist die Chemie der Silylmetall-Verbindungen ein stark wachsendes Forschungsgebiet. So ist das Verständnis der Reaktivität insbesondere von Silylpalladiumkomplexen erstrebenswert, da diese bei vielen Umsetzungen von Hydrosilanen und Disilananen als vielseitig nutzbare Katalysatoren verwendet werden^[1]. In Kenntnis der Chemie der Silylplatin(IV)-^[2, 3] und Organopalladium(IV)-Komplexe^[4] werden gelegentlich Silylpalla-

dium(IV)-Spezies als die entscheidenden Intermediate dieser Reaktionen vorgeschlagen. Bisher gibt es jedoch keine eindeutigen Beweise für die Existenz dieser Verbindungen. Aus diesem Grund waren auch Diskussionen über den Zwischenzustand in der Regel schwer zu rekapitulieren, und Elementarschritte unter möglicher Beteiligung von Silylpalladium(IV)-Spezies wurden häufig einfach als „Metathese“ bezeichnet^[5, 6]. Unsere Isolierung des Tetrakis(silyl)palladium(IV)-Komplexes **1**^[3] legt nahe, daß der 1,2-Phenylen-disilyl-Ligand $[1,2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiH}_2)_2]^{2-}$ mit seiner starren Konformation und dem geringen sterischen Anspruch als Chelatligand optimal zur Stabilisierung eines möglichen Palladium(IV)-Komplexes geeignet sein würde. Im folgenden stellen wir die Isolierung und Charakterisierung von **5**, des ersten Silylpalladium(IV)-Komplexes, vor.

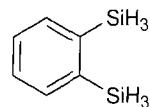
Im Anschluß an umfassende Untersuchungen verschiedener Palladiumkomplexe^[7] stellten wir fest, daß die Reaktion von $[\text{Me}_2\text{Pd}(\text{dmpe})]$ **2**^[8] (dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphanyl)-ethan) mit 3 Äquivalenten 1,2-Disilylbenzol **3**^[3, 9] in Toluol



1

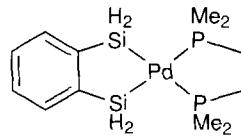


2

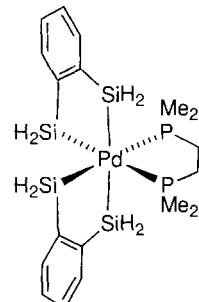


3

schon bei Raumtemperatur langsam abläuft. Nach Erhitzen auf 50 °C konnte ein neuer Komplex als weißer mikrokristalliner Feststoff in 67% Ausbeute isoliert werden. Hierbei handelte es sich nicht um den Bis(silyl)palladium(II)-Komplex **4**, sondern um einen Tetrakis(silyl)palladium(IV)-Komplex **5**^[10]. Gleich-

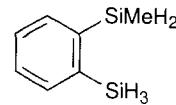


4



5

zeitig bildeten sich über Methyl-Wasserstoff-Austauschprozesse verschiedene Silane (laut $^1\text{H-NMR}$ - und GC-MS-Untersuchungen hauptsächlich Monomethylsilane **6** (ca. 30 Mol-% bezogen auf eingesetztes **2**) sowie Dimethyl- und Trimethyl-Derivate von **3**). Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPT 45 und 135) von **5** sind deutlich die Signale zweier SiH₂-Gruppen zu erkennen. Während die eine zwei *cis*-ständige Phosphoran-Nachbarn hat (t , $^2J(\text{P},\text{Si}) = 17 \text{ Hz}$), befinden sich in Nachbarschaft zur anderen die beiden Phosphorzentren des dmpe-Liganden in *cis*- und in *trans*-Stellung (dd, $^2J(\text{P}_{\text{cis}},\text{Si}) = 17 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_{\text{trans}},\text{Si}) = 162 \text{ Hz}$). Ebenso weisen die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -



6

* Prof. Dr. M. Tanaka, Dr. S. Shimada

National Institute of Materials and Chemical Research
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
Telefax: Int. +298/54-4709

E-mail: mtanaka@mail.nimc.go.jp

Dr. M. Shiro
Rigaku Corporation (Japan)