

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Asymmetrische Dihydroxylierung · Reaktionsmechanismen

- [1] R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH Publishers, New York, 1993, S. 227–272.
- [2] R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1942**, 550, 99.
- [3] a) S. G. Hentges, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4263; b) E. N. Jacobsen, I. Markó, W. S. Mungall, G. Schröder, K. B. Sharpless, *ibid.* **1988**, 110, 1968.
- [4] a) W. P. Griffith, C. J. Raub in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Osmium Suppl. Band 1* (Hrsg.: K. Swars), Springer, Heidelberg, 1980, S. 184–208; b) J. S. Svendson, I. Markó, E. N. Jacobsen, C. P. Rao, S. Bott, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2263; c) R. M. Pearlstein, B. K. Blackburn, W. M. Davis, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 639.
- [5] a) T. Göbel, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1329; b) D. V. McGrath, A. Makita, K. B. Sharpless, in Vorbereitung. Wir danken Prof. Sharpless für einen Vorabdruck.
- [6] A. Veldkamp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4937.
- [7] *Density Functional Methods in Chemistry* (Hrsg.: J. Labanowski, J. Andzelm), Springer, Heidelberg, 1991.
- [8] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- [9] a) J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, 14, 545; b) R. J. Bartlett, G. D. Purvis, *ibid.* **1978**, 14, 561; c) G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910; d) *ibid.* **1987**, 86, 7041; e) J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *ibid.* **1987**, 87, 5968.
- [10] Die Rechnungen wurden mit den Programm paketen Gaussian 94[17a] und ACESII[17b] durchgeführt. Die Geometrien wurden auf dem DFT-Niveau unter Verwendung des nichtlokalen Hybridfunktionalen B3LYP von Becke et al.[18] optimiert. Für Osmium wurde ein quasirelativistisches „Small-core“-Pseudopotential [8] in Verbindung mit einem (441/2111/21)-Basisatz für die 16 Valenz- und äußeren Core-Elektronen verwendet; die übrigen Atome wurden mit 6-31G(d)-Basisätzen beschrieben. Dies ist unser Standardbasisatz II[19]. Die Frequenzberechnung und die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinaten[14] erfolgten ebenfalls auf dem B3LYP/II-Niveau. Verbesserte Gesamtenergien wurden für die basenfreien Verbindungen auf dem CCSD(T)-Niveau[9] mit dem gleichen Basisatz II erhalten, wobei allerdings aus technischen Gründen für H ein STO-3G-Basisatz verwendet werden mußte. Die hohe Genauigkeit der CCSD(T)-Methode bei der Energieberechnung im Fall von Übergangsmetallverbindungen ist wohl dokumentiert[19]. Aus technischen Gründen (< 2 GByte als Größe einer Einzeldatei) konnten für die NH₃-komplexierten Verbindungen keine CCSD(T)-Energien erhalten werden. Doch auch die gute Genauigkeit der B3LYP-Methode ist mehrfach belegt[20].
- [11] A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 106.
- [12] R. M. Pearlstein, B. K. Blackburn, W. M. Davis, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 639.
- [13] Ähnliche Resultate wie die hier vorgestellten erzielten in einer unabhängigen theoretischen Studie Morokuma und Mitarbeiter. Wir danken Prof. Morokuma für die Zusendung eines Vorabdrucks dieser Arbeit: S. Dapprich, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledós, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [14] a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363; b) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5853.
- [15] K. A. Jørgensen, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1867.
- [16] a) E. J. Corey, A. Guzman-Perez, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12109; b) *ibid.* **1995**, 117, 10805; c) E. J. Corey, M. C. Noe, *ibid.* **1996**, 118, 319; d) E. J. Corey, M. C. Noe, M. J. Grogan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4899.
- [17] a) Gaussian 94: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomberts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1995; b) ACESII, ein ab-initio-Programm-System von J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale und R. J. Bartlett, University of Florida, Gainesville, FL, 1991.
- [18] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; b) P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chablocki, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [19] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Voibishchikov in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH Publishers, New York, 1996, S. 63–144.
- [20] a) A. Ricca, C. W. Bauschlicher, Jr., *Theor. Chim. Acta* **1995**, 92, 123; b) O. Wiest, K. A. Black, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10336.
- [21] a) D. Heller, H. Buschmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1964; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1852; b) D. Heller (Rostock), persönliche Mitteilung an G. F.
- [22] R. Kadyrov, T. Freier, D. Heller, M. Michalik, R. Selke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1745.

Eine planare [15]-Metallakrone-5 zur selektiven Bindung von Uranyl-Ionen

Ann J. Stemmler, Jeff W. Kampf und Vincent L. Pecoraro*

Eine der langlebigsten Hinterlassenschaften des Kalten Krieges ist die bei der Entwicklung von Nuclearwaffen angefallene große Menge an radioaktiven Isotopen. Gegenwärtig konzentriert sich das Interesse auf die Entsorgung dieser Abfälle. Als eine Möglichkeit dazu bietet sich die Komplexierung von Actinoiden an^[1]. Dazu muß ein Ligand selektiv Actinoide erkennen können. Die spezifische Erkennung von Ionen beruht oft auf einer strukturellen Übereinstimmung zwischen Ligand und zu bindendem Molekül^[2]. Zahlreiche organische Liganden binden Actinoide selektiv mit hoher Affinität^[3]. Es gibt zwar viele Beispiele einer Präorganisation von Makrocyclen zu ionenspezifischen Liganden^[4], doch gibt es nur wenige, die in Anwesenheit harter Ionen wie Ca²⁺ selektiv für Actinoide sind^[5, 6]. Wir stellen hier Design und Synthese der ersten planaren [15]-Metallakrone-5 vor. Dieser kupferhaltige Makrocyclus bindet bevorzugt Uranyl-Ionen, vor Cu²⁺- und Ca²⁺-Ionen.

Metallakronenether sind eine Klasse von Molekülen, die selektiv Kationen und/oder Anionen binden^[7–11]. Ihr Name basiert auf ihrer strukturellen und funktionellen Ähnlichkeit mit Kronenethern. Die ersten Metallakronenether wurden aus dem Liganden Salicylohydroxamsäure synthetisiert. Dieser Ligand bindet ein Metall-Ion über die Hydroxameinheit in einem fünfgliedrigen Chelatring und über die Iminophenoleinheit in einem sechsgliedrigen Chelatring. Diese beiden Chelatringe ermöglichen eine [M-N-O]-Wiederholungseinheit, die eine cyclische Struktur bilden kann, bei der die Donorsauerstoffatome der Oximgruppe ins Innere des bei der Cyclisierung entstandenen Hohlraums weisen und Kationen binden können. Diese Strategie lag der Synthese folgender Strukturtypen auf der Basis von Salicylohydroxamsäuren zugrunde: Metallacryptate^[7b], [9]-Metallakronen-3^[9], [12]-Metallakronen-4^[7a, c, d, f, 10] und nicht-planaren [15]-Metallakronen-5^[11]. Metallakronenether werden in der Regel in einer Einstufenreaktion unter Zugabe stöchiometrischer Mengen eines Metallsalzes zum Liganden in N,N-Dimethylformamid (DMF) oder Methanol hergestellt. Die Ausbeute an kristallinem Produkt beträgt normalerweise 60–90 %^[7f].

Bei einem für unsere Zwecke geeigneten, actinoidenspezifischen Chelatliganden müssen fünf Donoratome in einer Ebene liegen und einen Hohlraum von ausreichender Größe bilden, um große, hochvalente Kationen binden zu können. Salicylohydroxamsäure-Anionen erfüllen diese Bedingungen schlecht; eine mit diesem Liganden synthetisierte [15]-Metallakrone-5 bildet einen dreidimensionalen Hohlraum um ein zentrales Mn²⁺-Ion^[11]. Dagegen sind Salicylohydroxamsäure-Liganden (H₃shi) die idealen Ausgangsverbindungen zur Herstellung von [12]-Metallakrone-4-Strukturen, da die einzelnen Liganden sich in einem Winkel von 90° zueinander orientieren können. Eine höherzähnige Chelatbildung unter Beibehaltung der Planarität läßt sich mit dem shi^{3–}-Liganden nicht mehr erreichen. Wie in Abbildung 1 gezeigt, ist für die Bildung eines planaren, pentagonalen Rings ein Ligand notwendig, der einen Winkel von 108° ermöglicht. Picolinohydroxamsäure bildet fünfgliedrige Chelat-

[*] Prof. V. L. Pecoraro, Dr. A. J. Stemmler, Dr. J. W. Kampf
Department of Chemistry
University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109 (USA)
Telefax: Int. + 313/936-7628
E-mail: vlppec@umich.edu

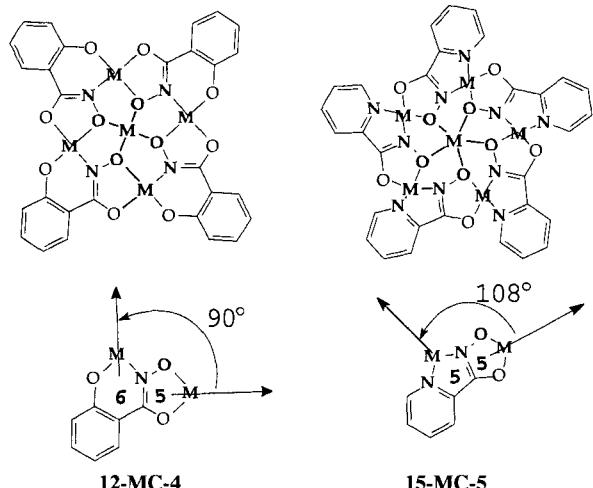
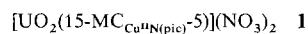


Abb. 1. Darstellung der unterschiedlichen Ligand/Metall-Orientierungen in einem [12]-Metallakrone-4(12-MC-4) und einem [15]-Metallakrone-5(15-MC-5)-Komplex. Unten sind die jeweiligen Wiederholungseinheiten gezeigt.

ringe und erfüllt diese Anforderung. Da Cu^{2+} eine planar-quadratische Koordination bevorzugt, könnte eine planare Gesamtstruktur mit fünf gleichartig koordinierten Kupfer-Ionen resultieren. Eine Besetzung des Ligandenhohlraums der [15]-Metallakrone-5 mit Übergangsmetallen wäre ungünstig; die Bindung von Actinoiden, die pentagonal-bipyramidal koordiniert sein können^[4c], wäre favorisiert. Auf das Entstehen der vorhergesagten, planaren [15]-Metallakrone-5-Struktur ließ sich aufgrund der unkomplizierten Synthese des Uranylkomplexes **1**^[12]

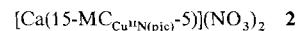


schließen. Eine Kristallstrukturanalyse bestätigte den räumlichen Bau von **1** (Abb. 2)^[13]. In Abbildung 2 oben ist der Komplex in Aufsicht gezeigt, wobei die Metallakronenetherseinheit hervorgehoben ist. Abbildung 2 unten zeigt eine Seitenansicht der nahezu planaren [15]-Metallakrone-5. Die leichte Abwei-

chung von der Planarität folgt aus der Bindung von Solvensmolekülen an die Kupfer-Ionen, denn diese fünften Liganden führen jeweils zu einer quadratisch-pyramidalen Verzerrung der Koordinationsphären der Kupfer-Ionen und damit insgesamt zu einer Verbiegung des Rings. An zwei Kupfer-Ionen sind Nitrateinheiten angelagert, während die restlichen drei über Sauerstoffatome mit DMF verbunden sind. Das Uranyl-Ion befindet sich in der durch die fünf Oximsauerstoffatome aufgespannten Ebene.

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß **1** in Wasser stabil ist. Ein ESI-Massenspektrum (ESI = Electrospray-Ionisation) von **1** in Wasser zeigt die Basispeaks des intakten Komplexes bei m/z 634 ($[\text{UO}_2(15-\text{MC}_{\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}(\text{pic})-5})]^{2+}$) und m/z 1329 ($[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(15-\text{MC}_{\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}(\text{pic})-5})]^{+}$). Vier Signale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in D_2O ($\delta = +13.22, +40.97, +41.89$ und $+112$ (breit)) können den Picolinprotonen zugeordnet werden. Die starke paramagnetische Verschiebung der Protonensignale ist auf den Paramagnetismus der Kupferzentren zurückzuführen. Das UV/Vis-Spektrum von **1** in Wasser zeigt eine Absorptionsbande bei 614 nm ($\epsilon = 397 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pro Komplex). Die lineare Abhängigkeit der Absorptionsbande von der Konzentration der [15]-Metallakrone-5 verdeutlicht, daß der Komplex bei Konzentrationen zwischen 0.5 und 5 mM intakt bleibt.

Durch Austausch von Uranylnitrat gegen Calciumnitrat wurde **2**, ein ähnlicher Metallakronenetherkomplex wie **1** synthetisiert.



siert. Im IR-Spektrum von **1** erscheint die charakteristische $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ -Schwingung bei 920 cm^{-1} ^[4b]. Das IR-Spektrum von **2** ähnelt stark dem von **1**; allerdings fehlt die Bande bei 920 cm^{-1} . **2** zeigt zwei Peaks im ESI-MS-Spektrum, bei m/z 519 und m/z 1098, die ($[\text{Ca}(15-\text{MC}_{\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}(\text{pic})-5})]^{2+}$) bzw. ($[\text{Ca}(\text{NO}_3)(15-\text{MC}_{\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}(\text{pic})-5})]^{+}$) zuzuordnen sind. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** in D_2O zeigt Signale bei $\delta = 10.92, 32.78, 31.79$ und 83 (breit), während das UV/Vis-Spektrum bei 569 nm ebenfalls einen von der Konzentration unabhängigen Extinktionskoeffizienten aufweist ($\epsilon = 420 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pro Komplex). Diese Daten weisen darauf hin, daß die Grundstruktur der [15]-Metallakrone-5 selbst bei der Bindung anderer Zentralatome bewahrt bleibt.

Die Kationenselektivität der planaren [15]-Metallakrone-5 wurde durch Konkurrenzexperimente überprüft. Dazu wurde Uranylnitrat zu Lösungen von **2** und Calciumnitrat zu Lösungen von **1** gegeben und die Reaktionen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Eine stöchiometrische Menge Uranylnitrat führte nach fünf Tagen in D_2O zu einer quantitativen Umwandlung von **2** in **1**. Abbildung 3 zeigt eine Sequenz von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die diese Austauschreaktion verdeutlicht. Wird umgekehrt Calciumnitrat zu **1** gegeben, so ließ sich weder unter den gleichen Bedingungen noch mit Calciumnitrat in zehnfachem Überschluß NMR-spektroskopisch eine Veränderung feststellen. Eine Komplexbildung der [15]-Metallakrone-5 mit dem Uranyl-Ion scheint somit thermodynamisch bevorzugt. Cu^{2+} -Ionen wurden selbst in Abwesenheit von UO_2^{2+} oder Ca^{2+} nicht an der zentralen Bindungsstelle komplexiert. Im Unterschied dazu zeigte der Metallakronenether Affinität zu Lanthanoiden^[8]; diese trivalenten Ionen wurden allerdings unter Bildung von **1** gegen UO_2^{2+} -Ionen ausgetauscht.

Wir haben einen neuen Liganden vorgestellt, der in wässriger Lösung UO_2^{2+} -Ionen zu binden vermag. Die in Wasser stabile und lösliche [15]-Metallakrone-5 läßt sich in einer Einstufenreaktion in einer Ausbeute von 70% herstellen. Die Ca^{2+} -Ionen

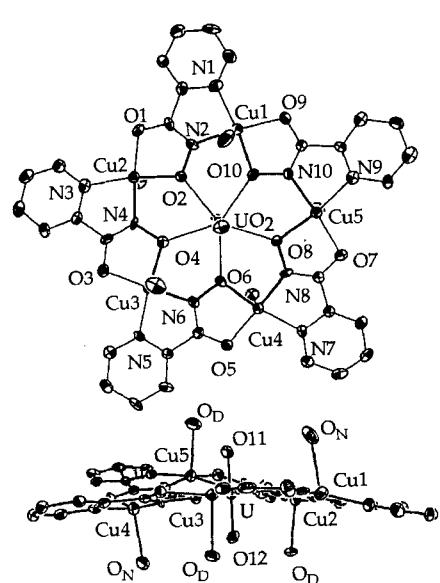


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall. Oben: Aufsicht, unten: Seitenansicht. O_D = gebundenes Lösungsmittel (DMF), O_N = gebundenes Nitrat. Ausgewählte mittlere Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{U}-\text{O}_{(11,12)}$ 1.755(5), $\text{U}-\text{O}_{\text{gerade}}$ 2.402(5), $\text{Cu}-\text{O}_{\text{gerade}}$ 1.953(5), $\text{Cu}-\text{O}_{\text{ungerade}}$ 1.952(5), $\text{Cu}-\text{N}_{\text{gerade}}$ 1.924(6), $\text{Cu}-\text{N}_{\text{ungerade}}$ 2.002(6), $\text{O}_{(11)}-\text{U}-\text{O}_{(12)}$ 179.2(3), $\text{O}_{(11,12)}-\text{U}-\text{O}_{\text{gerade}}$ 90.0(2), $\text{O}_{\text{gerade}}-\text{U}-\text{O}_{\text{gerade}, \text{cis}}$ 72.6(2).

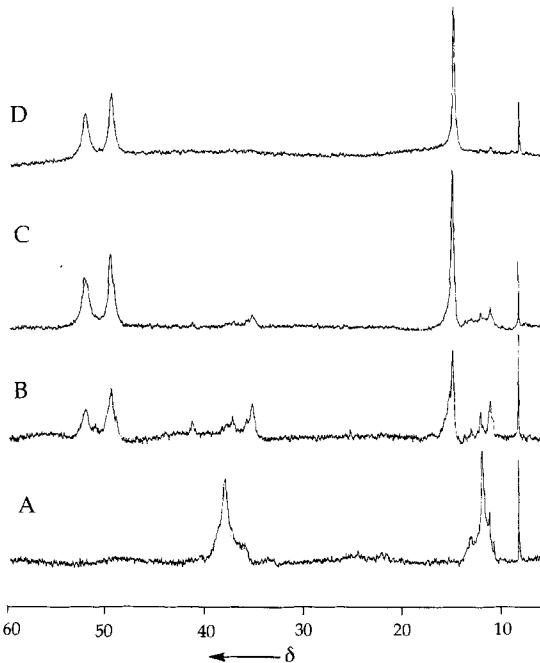


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren in D_2O für die Umwandlungsreaktion von **2** nach **1**. Spektrum A: reines **2**; Spektrum B: **2** mit einem Äquivalent Uranylnitrat nach 18 h; Spektrum C: die gleiche Lösung nach 5 d; Spektrum D: **1** in D_2O .

in **2** lassen sich quantitativ gegen UO_2^{2+} -Ionen austauschen, wobei **1** entsteht. Somit ist mit diesem einfach zu synthetisierenden und chemisch stabilen Liganden eine neue Möglichkeit zur selektiven Komplexierung von Actinoiden gegeben.

Eingegangen am 23. April 1996 [Z 9063]

Stichworte: Kronenether · Metallakronenether · Supramolekulare Chemie · Uranverbindungen

- [1] a) K. N. Raymond, W. L. Smith, F. L. Weitl, P. W. Durbin, S. Jones, K. Abudari, S. R. Sofen, S. R. Cooper in *Lanthanoide und Actinide Chemistry and Spectroscopy* (Hrsg.: N. M. Edelstein) (*ACS Symp. Ser.* **1980**, *131*, 143); b) K. N. Raymond, G. E. Freeman, M. J. Kappel, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *94*, 193.
- [2] a) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; b) D. J. Cram, *ibid.* **1986**, *98*, 1041 bzw. **1986**, *25*, 1039.
- [3] a) I. Tabushi, A. Yoshizawa, H. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4585; b) R. L. Lintvedt, W. E. Lynch, J. K. Zehetmair, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3009–3013; c) D. E. Fenton, P. A. Vigato, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 69–90.
- [4] a) T. S. Franczyk, K. R. Czerwinski, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8138; b) M. Brighi, P. Fux, J. Lagrange, P. Lagrange, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 80; c) A. Güll, Ö. Bekaroğlu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2537; d) S. Can, Ö. Bekaroğlu, *ibid.* **1988**, 2831.
- [5] D. M. Roundhill, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 571–574.
- [6] a) D. M. Rudevich, W. Stauthamer, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, S. Harrema, D. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9671; b) A. K. Burrell, G. Hemmi, V. Lynch, J. L. Sessler, *ibid.* **1991**, *113*, 4690; c) J. L. Sessler, T. Mody, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 529.
- [7] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7258; b) M. S. Lah, B. R. Gibney, D. L. Tierney, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *ibid.* **1993**, *115*, 5857; c) B. R. Gibney, H. Wang, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, im Druck; d) M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *ibid.* **1991**, *30*, 878; e) A. J. Stemmler, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *ibid.* **1995**, *34*, 2271; f) V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. P. Gibney, J. Bodwin, J. W. Kampf, H. Wang, *Prog. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [8] A. J. Stemmler, A. Barwinski, M. J. Baldwin, V. Young, Jr., V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [9] B. R. Gibney, A. J. Stemmler, S. Pilote, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 6008; b) V. L. Pecoraro, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 171; c) M. S. Lah, M. L. Kirk, W. Hatfield, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1606.
- [10] B. R. Gibney, J. W. Kampf, D. P. Kessissoglou, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4840.

- [11] D. P. Kessissoglou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1379–1391.
- [12] Diese [15]-Metallakrone-5 wurde aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.40 g, 2 mmol) und Picolinohydroxamsäure (2.7 g, 2 mmol), in DMF gelöst, durch Zugabe von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ hergestellt. **1** wurde durch Dampfdiffusion in 69% Ausbeute aus Ether kristallisiert. Durch Zugabe von 2.5 mmol Calciumnitrat zu einer Lösung von Kupfer(II)-acetat (0.40 g, 2 mmol) und Picolinohydroxamsäure (2.7 g, 2 mmol), in DMF gelöst, wurde **2** synthetisiert. Eine Lösung des braunen Niederschlags in Methanol oder Wasser ist grün.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von Produkt 1: $\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{Cu}_1\text{N}_1\text{O}_{22}\text{U}$, $M_r = 1757.79$, triklin, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$ (Nr. 2); $a = 11.910(2)$, $b = 15.585(2)$, $c = 17.813(3)$ Å, $\alpha = 85.780(10)$, $\beta = 70.490(10)$, $\gamma = 71.980(10)$ °, $V = 2962.1(8)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.971$ g cm $^{-3}$, $2.55^\circ < \theta < 24.99^\circ$, Kristallabmessungen $0.18 \times 0.12 \times 0.10$ mm, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 45.80$ cm $^{-1}$, $T = 178(2)$ K; Siemens-R3-m/v-Diffraktometer, mit einer LT-2-Tiefen temperatur Einheit. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit SHELXTL PLUS und SHELXL-93 an einer VAX-Station 3500 verfeinert; gemessen wurden 10421 Reflexe, 832 Parameter; Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 ; $R_1 = 0.0889$, $wR_2 = 0.0742$. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-123“ 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. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

Synthese und Charakterisierung des stabilen Dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen-Radikals $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^\bullet$ ($\text{R} = \text{CHMe}_2$)**

Helmut Sitzmann*, Thomas Dezember, Wolfgang Kaim, Frank Baumann, Dietmar Stalke, Joerg Kärcher, Elmar Dormann, Hubert Winter, Christoph Wachter und Marc Kelemen

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit Jahren kennt man thermisch labile Cyclopentadienyl-eisenhalogenid-Solvate des Typs $[\text{CpFe}(\text{X})(\text{THF})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), welche in Lösung unter milden Bedingungen hergestellt werden können. Als reaktive Zwischenstufen sind sie z. B. für die Herstellung von Tripeldecker-Sandwichkomplexen^[1], Ferrocenen mit unterschiedlichen Ringliganden^[2] und Halbsandwichkomplexen^[2a, 31] von Interesse^[2c]. Entfernt man die stabilisierenden Donorliganden, so zerfällt das verbleibende Cyclopentadienyleisen(II)-halogenid unter Dismutation, wie am Chelatkomplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Cl}]^{[4]}$ kürzlich gezeigt werden konnte. Wir berichten nun über die Charakterisierung von isolierbaren Cyclopentadienyleisen(II)-halogeniden und des Dicarbonyl(pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(I)-Radikals.

[*] Dr. H. Sitzmann, Dipl.-Chem. T. Dezember

FB Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern

Telefax: Int. + 631/205-2187

E-mail: sitzmann@rhrk.uni-kl.de

Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. F. Baumann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Prof. Dr. D. Stalke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Dipl.-Chem. J. Kärcher

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

Prof. Dr. E. Dormann, Dipl.-Phys. C. Wachter, Dr. H. Winter,

Dipl.-Phys. M. Kelemen

Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe

[**] High-spin-Cyclopentadienylkomplexe, 1. Mitteilung. H. S. dankt Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer, Kaiserslautern, für seine Unterstützung, Herrn Prof. Dr. R. Gleiter, Heidelberg, für die Aufnahme von Photoelektronenspektren und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.