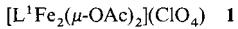


- [3] Übersichtsartikel zu selektiven Reaktionen mit Allylmetallverbindungen: a) Y. Yamamoto, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 243; b) Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2207.
- [4] Asymmetrische Alkylierung von Iminen: a) S. Itsuno, M. Sasaki, S. Kuroda, K. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1507; b) S. Itsuno, H. Yanaka, C. Hachisuka, K. Ito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 1341; c) S. Itsuno, C. Hachisuka, K. Kitano, K. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 627; asymmetrische Reduktion von Iminen: d) S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Shimizu, K. Ito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1859; e) S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Shimizu, K. Ito, *ibid.* **1989**, 1548; f) S. Itsuno, M. Nakano, K. Miyazaki, H. Masuda, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *ibid.* **1985**, 2039; g) S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *Polymer* **1987**, *28*, 1005.
- [5] D. J. Hart, D.-C. Ha, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1447.
- [6] Das chirale Allylboran **1** wurde von Brown et al. entwickelt und zur enantioselektiven Allylborierung von Aldehyden eingesetzt: a) H. C. Brown, P. K. Jadav, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2092; b) U. S. Racherla, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 401.
- [7] P. G. M. Wuts, Y.-W. Jung, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2079.
- [8] Y. Yamamoto, W. Ito, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5415.
- [9] *N*-Trimethylsilylimine wurden nach der Methode von Hart et al. synthetisiert, die nur mit nichtenolisierbaren Carbonylverbindungen gelingt: D. J. Hart, K. Kanai, D. G. Thomas, T.-K. Yang, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 289.
- [10] Methansulfonylderivate von **8** wurden als chirale Liganden von Reagentien für die asymmetrische Allylierung von Aldehyden verwendet: M. T. Reetz, T. Zierke, *Chem. Ind.* **1988**, 663.
- [11] S. Schröder, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 225.
- [12] a) W. Oppolzer, C. Chapuis, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5383; b) K. Tanaka, H. Ushio, H. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1700.
- [13] Die gemessenen spektroskopischen Daten dieser Verbindung stimmen gut mit den in Lit. [2b] angegebenen überein.

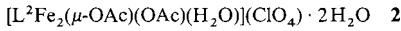
Doppelaustauschs<sup>[4]</sup> – des Zusammenspiels von Elektronentransfer und Elektronenkopplung – auf elektronische und magnetische Eigenschaften von Verbindungen mit variablen Wertigkeiten ist in vielen theoretischen Studien unterstrichen worden.<sup>[5]</sup>

Obwohl einige zweikernige Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>II</sup>-Komplexe, in denen die Eisenzentren feste Wertigkeiten aufweisen, strukturell charakterisiert worden sind,<sup>[6]</sup> gibt es kaum Verbindungen mit Metallzentren, deren Oxidationsstufen vollständig wechseln.<sup>[7]</sup> Die zum Robin-Day-Klasse-III-System gehörende Verbindung [L<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> × 2H<sub>2</sub>O<sup>[8]</sup> (L = N,N',N"-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon) scheint die einzige zu sein, die einen Doppel austausch mit einem Spingrundzustand von S = 9/2 zeigt.

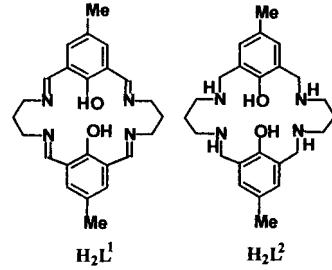
Wir berichten hier über die Synthese des neuartigen Dieisenkomplexes **1**, dessen Eisenzentren die Oxidationsstufen wechseln.



seln und der mit dem makrocyclischen Tetraaminodiphenol-liganden H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> erhalten werden kann. Weiterhin stellen wir die Synthese des dissymmetrischen Komplexes **2** vor, der mit dem



ähnlichen makrocyclischen Tetraiminodiphenol-liganden H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> erhalten wurde und in dem die Eisenzentren in festen Oxidationsstufen vorliegen.



Das Elektronenspektrum von **1** weist auf einen Phenolat → [Fe<sub>2</sub>]<sup>V</sup>-Ladungsübergang (Charge Transfer, CT) bei 480 nm ( $\epsilon = 2300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  in MeCN) und auf einen Intervalenz-Transfer (Intervalence Transfer, IT) bei 1060 nm hin. Die Lage der IT-Bande ( $\tilde{\nu}_{\max} = 9430 \text{ cm}^{-1}$ ), die Halbwertsbreite ( $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 3980 \text{ cm}^{-1}$ ) und die Intensität ( $\epsilon = 1250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bleiben in einer Reihe von Lösungsmitteln (MeCN, MeNO<sub>2</sub>, EtNO<sub>2</sub>, PhNO<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CO) unverändert, was darauf hinweist, daß **1** dem Klasse-III-System angehört. Der Wert von  $\tilde{\nu}_{1/2}$ , vorhergesagt mit der Hush-Beziehung,<sup>[9]</sup> ist mit 4670 cm<sup>-1</sup> deutlich größer. Danach läßt sich der Grad der Elektronenkopplung ( $H_{AB} = \tilde{\nu}_{\max}/2$ )<sup>[9]</sup> und der Doppelaustauschparameter  $|B| = \tilde{\nu}_{\max}/10$ <sup>[8]</sup> für **1** zu 4715 bzw. 943 cm<sup>-1</sup> abschätzen. Auch **2** weist einen Phenolat → Fe<sup>III</sup>-CT-Übergang und eine IT-Bande auf, die bei 510 nm ( $\epsilon = 2600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  in MeCN) bzw. zwischen 1100 und 1160 nm liegen; Signallage und -intensität ( $\epsilon = 560-640 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) hängen jedoch stark vom verwendeten Lösungsmittel ab (MeOH, EtOH, MeCN, MeNO<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>SO).<sup>[10]</sup> In Übereinstimmung mit dem Klasse-II-Charakter<sup>[9]</sup> ähnelt die Breite der entsprechenden Bande von **2** (4620 cm<sup>-1</sup> in MeNO<sub>2</sub>) dem vorausgesagten Wert von 4560 cm<sup>-1</sup> stark. Der Grad der Elektronenkopplung  $H_{AB}$  in **2**, der nach Gleichung (a) unter der

$$H_{AB} = [2.06 \times 10^{-2} (\epsilon \Delta\tilde{\nu}_{1/2} \tilde{\nu}_{\max})^{1/2}] / r \quad (a)$$

Annahme abgeschätzt wurde, daß der intramolekulare Metall-Metall-Abstand r ca. 3.03 Å beträgt, liegt zwischen 1050 und 1200 cm<sup>-1</sup>. So ist  $H_{AB}$  in **1** beträchtlich größer als in **2**, und es scheint, daß der Unterschied zwischen beiden Verbindungen hauptsächlich von einer Modulation von  $H_{AB}$  herrührt.

Aus den Infrarotspektren von **1** und **2** konnten Informationen hinsichtlich der Bindungsweise der Acetatoliganden erhalten

## Valenzdelokalisierte und valenzdefinierte Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>-Komplexe: der drastische Einfluß der Liganden

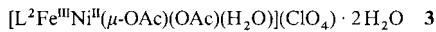
Sujit K. Dutta, Jürgen Ensling, Rüdiger Werner, Ulrich Flörke, Wolfgang Haase, Philipp Gütlich und Kamalaksha Nag\*

Metallionen in gemischten Oxidationsstufen spielen in der Materialwissenschaft und der Biologie eine wichtige Rolle.<sup>[1]</sup> Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>-Einheiten, in denen sich die Wertigkeiten der Eisenionen nicht ändern, sind von den Dieisenproteinen Hämythrin, Methan-Monomoxygenase und der violetten sauren Phosphatase bekannt, in denen die beiden High-spin-Metallzentren antiferromagnetisch gekoppelt sind und einen S = 1/2 Grundzustand aufweisen.<sup>[2]</sup> Im Gegensatz dazu soll in Eisen-Schwefel-Proteinen, die [Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>-Zentralgerüste enthalten, eine [Fe<sub>2</sub>]<sup>V</sup>-Einheit vorliegen, die einen Grundzustand von S = 9/2 aufweist<sup>[3]</sup> und in der die beiden Eisenzentren die Oxidationsstufen wechseln. Der dominierende Einfluß des

\* Prof. Dr. K. Nag, S. K. Dutta  
Department of Inorganic Chemistry  
Indian Association for the Cultivation of Science  
Jadavpur, Calcutta 700 032 (Indien)  
Telefax: Int. + 33/473-2805  
E-mail: iekn@iacs.ernet.in

Dr. J. Ensling, Prof. Dr. P. Gütlich  
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz  
Dipl.-Chem. R. Werner, Prof. Dr. W. Haase  
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
Dr. U. Flörke  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universitäts-Gesamt-hochschule Paderborn

werden. Das Spektrum von **1** enthält  $\nu_{as}$ -( $\text{CO}_2^-$ ) und  $\nu_s$ -Schwingungsbanden ( $\text{CO}_2^-$ ) bei 1556 bzw.  $1409\text{ cm}^{-1}$ , was darauf hinweist, daß die beiden Acetatliganden auf dieselbe Weise verbrücken. Das Spektrum von **2** hingegen enthält nur eine einzige  $\nu_{as}$ -Schwingungsbande ( $\text{CO}_2^-$ ) bei  $1558\text{ cm}^{-1}$ , aber zwei  $\nu_s$ -Schwingungsbanden ( $\text{CO}_2^-$ ) bei  $1446$  und  $1402\text{ cm}^{-1}$ , was auf das Vorhandensein von sowohl verbrückenden als auch einzähnig koordinierenden Acetatliganden hinweist. Wir haben darüber berichtet,<sup>[11]</sup> daß in Spektren des Heterozweikernkomplexes **3** drei solcher Banden bei  $1575$ ,  $1430$  und  $1390\text{ cm}^{-1}$  vorhanden sind. Weiterhin hat die Röntgenstrukturanalyse von **3** gezeigt,<sup>[11]</sup> daß außer den Carboxylatobrücken eine der apica-



len Position des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrums vom Aqualiganden besetzt wird, während dieselbe Position am  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Zentrum vom einzähnig koordinierenden Acetatliganden eingenommen wird; der  $\text{Fe}\cdots\text{Ni}$ -Abstand beträgt  $3.03\text{ \AA}$ . Zwar konnten wir die Struktur von **2** bisher nicht bestimmen, doch ähnelt sie wahrscheinlich der von **3**.

Die Struktur von **1** im Kristall ist bestimmt worden.<sup>[12]</sup> Das in Abbildung 1 gezeigte Komplexbau ist zentrosymmetrisch, und das Inversionszentrum befindet sich in der Mitte der  $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Ebene. Obwohl die kristallographische Symmetrie in **1**

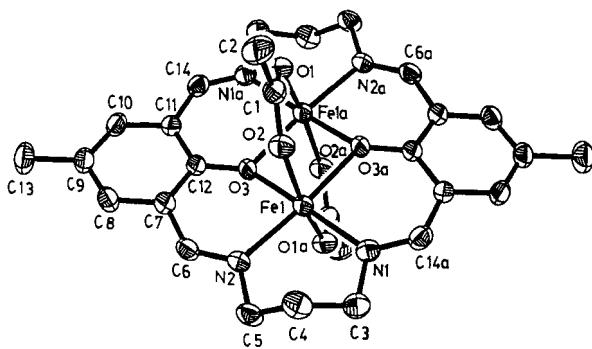


Abb. 1. Struktur des Kations von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Bindungsängste [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Fe1-O3}$  2.028(2),  $\text{Fe1-O3a}$  2.036(2),  $\text{Fe1-O2}$  2.047(2),  $\text{Fe1-O1a}$  2.061(2),  $\text{Fe1-N1}$  2.139(2),  $\text{Fe1-N2}$  2.142(2),  $\text{Fe1}\cdots\text{Fe1a}$  2.7414(8);  $\text{O3-Fe1-O3a}$  95.17(6),  $\text{N1-Fe1-N2}$  95.17(8),  $\text{O3-Fe1-N1}$  175.45(8),  $\text{O3a-Fe1-N2}$  171.27(8),  $\text{Fe1-O3-Fe1a}$  84.83(6).

darauf hinweist, daß die Eisenplätze äquivalent und die Valenzen delokalisiert sind, besteht die Möglichkeit einer statischen Fehlordnung, die von der Überlagerung gleich vieler  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ -Ionen herrühren könnte. Auch ist eine dynamische Fehlordnung nicht auszuschließen, die durch schnellen Elektronenaustausch zwischen den Metallzentren zustande kommt.<sup>[13]</sup> Tatsächlich konnte nach einer Analyse der anisotropen Temperatursfaktoren in  $[(\text{phen})_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{II}}(\text{phen})_2]\text{(PF}_6)_3 \cdot \text{MeCN}$  (phen = 1,10-Phenanthrolin) gezeigt werden,<sup>[13]</sup> daß die beiden Metallionen chemisch nicht äquivalent sind, obwohl sie über eine zweizähnige Drehachse miteinander in Beziehung stehen. In einer  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ -Verbindung wird für High-spin- $\text{Fe}^{\text{III}}$ - (Elektronenkonfiguration  $d^5$ ) und - $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ionen (Elektronenkonfiguration  $d^6$ ) keine nennenswerte Jahn-Teller-Verzerrung erwartet. Der geringe Längenunterschied der axialen und äquatorialen Fe-O-Bindungen (Durchschnittswerte  $2.054(7)$  bzw.  $2.032(4)\text{ \AA}$ ) wird durch die unterschiedlichen Donorliganden hervorgerufen. Es ist tatsächlich nicht leicht, bei Abwesenheit von Jahn-Teller-Verzerrungen und in Gegenwart unter-

schiedlicher axialer und äquatorialer Liganden zweifelsfrei die Delokalisierung von Elektronen in einer gemischtvalenten Verbindung nur anhand der Röntgenstrukturanalyse zu zeigen. In unserem Fall sprechen jedoch die Schwingungsspektren gegen eine mögliche Fehlordnung.

Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von **1** und **2** sind in den Abbildungen 2 bzw. 3 gezeigt; die entsprechenden Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Ein einfaches Quadrupoldublett bei  $293\text{ K}$  (und bei  $364\text{ K}$ ) im Spektrum von **1** weist einen  $\delta$ - und einen  $\Delta E_Q$ -Wert auf, die zwischen denen von High-spin- $\text{Fe}^{\text{III}}$ - $\text{Fe}^{\text{III}}$ - und - $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ -Verbindungen mit ähnlichen Koordinationsweisen und Liganden liegen. Bei niedrigeren Temperaturen verbreitern sich die Linien wegen paramagnetischer Relaxation, und unterhalb  $10\text{ K}$  führt die leichte Orientierung des internen Magnetfelds relativ zu den Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten (efg) zur Aufhebung der Entartung der Spinniveaus, wobei sechs erlaubte ( $\Delta m = \pm 1$ ) und zwei nominell schwache, erlaubte Übergänge ( $\Delta m = \pm 2$ ) für die beiden äquivalenten  $\text{Fe}^{2.5+}$ -Zentren auftreten (Abb. 2). So ist die Geschwindigkeit der Elektronendelokalisierung von **1** über den ganzen Temperaturbereich ( $1.8\text{--}364\text{ K}$ ) schneller als  $10^{-7}\text{ s}$  (Mößbauer-Zeitskala). Im Gegensatz dazu enthält das Mößbauer-Spektrum von **2** bei  $293\text{ K}$  zwei Doublets für die diskreten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren, wobei jedes bei  $1.9\text{ K}$  aufspaltet und die typische magnetische Hyperfeinstruktur zeigt. Die Richtung des internen Magnetfeldes am  $\text{Fe}^{2.5+}$ -Zentrum von **1** und am  $\text{Fe}^{2+}$ -Zentrum von **2** ist nahezu parallel zur Hauptachse des efg-Tensors, wobei der Asymmetrieparameter  $\eta$  ungefähr  $0.1$  bzw.  $0.5$  beträgt. Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, daß die  $\delta$ - und  $\Delta E_Q$ -Werte des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrums in **2** verglichen mit denen von **3** größer sind, was wiederum auf die schwache Elektronenkopplung in **2** hindeutet.

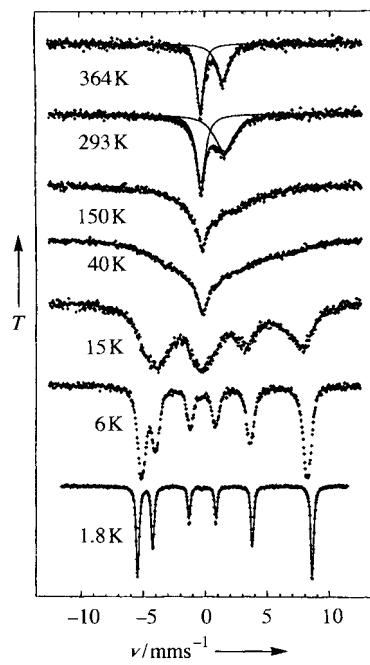


Abb. 2. Mößbauer-Spektren von **1** (polykristallines Material) bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien sind die simulierten Spektren.  $T$  = relative Transmission.

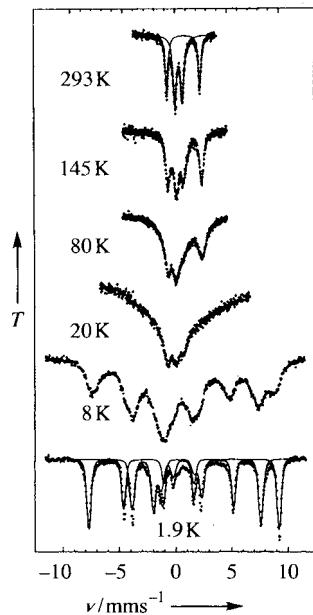


Abb. 3. Mößbauer-Spektren von **2** (polykristallines Material) bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien sind die simulierten Spektren.

Tabelle 1. Mößbauer-Parameter von 1–3.

Komplex	<i>T</i> [K]	$\delta$ [mm s <sup>-1</sup> ] [a]	$\Delta E_Q$ [mm s <sup>-1</sup> ] [b]	$\Gamma$ [mm s <sup>-1</sup> ] [c]	<i>H</i> [T] [d]
1 [Fe <sub>2</sub> ] <sup>V</sup>	364	0.67(2)	1.82(2)	0.66(2)	
				1.16(5)	
	293	0.71(2)	1.89(2)	0.88(2)	
2 [Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> ] <sup>V</sup>				1.93(5)	
	1.8	0.841(2)	2.088(4)		43.48(1)
	293	0.952(3)	3.175(5)	0.332(4)	
3 [Ni <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> ] <sup>V</sup>	0.496(3)		0.709(5)	0.420(4)	
	1.9	1.136(4)	3.549(2)		30.39(6)
	0.631(4)		0.479(1)		52.44(5)
293	0.37(1)	0.42(1)	0.54(2)		

[a] Chemische Verschiebung (relativ zu Eisenmetall). [b] Quadrupolaufspaltung. [c] Halbwertsbreite. [d] Internes Magnetfeld.

Die magnetischen Suszeptibilitäten von **1** und **2** wurden in Paraffinmatrices zwischen 4.5 und 300 K bestimmt. Wie in Abbildung 4 gezeigt, kann die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments ( $\mu_{\text{eff}}$ ) von **2** mit dem Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modell angepaßt werden ( $H = -2JS_1 \cdot S_2$ ) mit  $J = 17(1) \text{ cm}^{-1}$  und  $g = 1.98(2)$ . Ferromagnetische Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>-Verbindungen sind selten.<sup>[6f]</sup> Bei **1** blieben die  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte zwischen 300 und 70 K nahezu konstant [ $9.98(6) \mu_B$ ], was auf einen Spinzustand von  $S = 9/2$  hinweist ( $\mu_{\text{eff}} = 9.95 \mu_B, g = 2.00$ ). Bei weiterem Absenken der Temperatur stieg das magnetische Moment langsam auf ein Maximum von  $10.22 \mu_B$  bei ca. 30 K an und sank dann schnell auf einen Wert von  $9.24 \mu_B$  bei 4.5 K.

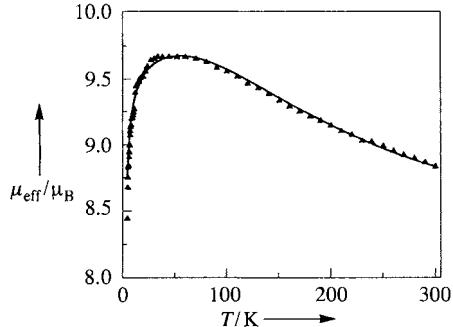


Abb. 4. Experimentelle (schwarze Dreiecke) und theoretische Temperaturabhängigkeit (durchgezogene Linie) des effektiven magnetischen Moments ( $\mu_{\text{eff}}$ ) von **2** in einer Paraffinmatrix.

Den elektrochemischen Untersuchungen von **1** in MeNO<sub>2</sub> (Cyclovoltammetrie, Differentialpulsvoltammetrie) zufolge ist die Reduktion zu [Fe<sup>II</sup>Fe<sup>II</sup>] reversibel ( $E_{1/2} = -0.27 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl), während die Oxidation zu [Fe<sup>III</sup>Fe<sup>III</sup>] irreversibel ist ( $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0.60 \text{ V}$ ). Bei **2** sind beide Redoxprozesse quasireversibel ( $E_{1/2}^{\text{red}} = -0.48 \text{ V}, E_{1/2}^{\text{ox}} = 0.44 \text{ V}$ ). Der hohe Wert der Komproportionierungskonstante ( $K_c = 3.6 \times 10^{15}$ ) weist auf beträchtliche Stabilität der gemischtvalenten relativ zu der isovalenten Verbindung hin.

### Experimentelles

1: Pb(OAc)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O (0.76 g, 2 mmol) und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.66 g, 2 mmol) wurden in 10 mL *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gelöst und mit einer Lösung aus 2,6-Diformyl-4-methylphenol (1.3 g, 8 mmol) in 60 mL MeOH gemischt. Zur unter Rückfluß siedenden Lösung wurden 0.59 g (8 mmol) 1,3-Diaminopropan gegeben, das mit 10 mL MeOH verdünnt war. [Pb(L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O [14] bildete sich in Form gelber Kristalle, die nach 2 h abfiltriert wurden (Ausbeute: 2.5 g, 80%). 1.53 g (2 mmol) dieser Verbindung wurden in 100 mL MeOH suspendiert und mit 0.54 g (2 mmol) FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O gerührt. Ausgefallenes PbCl<sub>2</sub> wurde entfernt und das mit 2 g NaClO<sub>4</sub> versetzte Filtrat eingengt, wobei 1.2 g (75%) [Fe(L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)-

Cl](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O erhalten wurden. Eine Lösung aus 0.74 g (1 mmol) dieser Verbindung und 40 mL MeCN wurde unter Stickstoff mit 0.36 g (1 mmol) Fe(CIO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O und 0.49 g (6 mmol) NaOAc umgesetzt. Beim langsamen Zugeben von 60 mL EtOH fielen rote Kristalle von **1** aus, die nach dem Abfiltrieren und dem Umkristallisieren aus MeCN/MeOH (1/2) 0.58 g (80%) **1** ergaben. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>; Elementaranalyse: gef. C 46.02, H 4.51, N 15.14%; ber. C 45.92, H 4.37, N 7.65, Fe 15.26%. IR (KBr):  $\bar{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>: 1628 s v(C=N), 1556 m v<sub>as</sub>(CO<sub>2</sub>), 1409 m v<sub>s</sub>(CO<sub>2</sub>), 1090 s, 620 m v(ClO<sub>4</sub>); UV-Vis (MeNO<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$ /nm ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) = 370 (9980), 480 (2300), 1060 (1250).

**2:** 0.58 g (0.5 mmol) [Fe<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)(μ-OH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [15] wurden in einer Mischung aus 25 mL MeCN und 60 mL EtOH gelöst und mit einer Lösung aus 0.33 g (4 mmol) NaOAc in 20 mL MeOH versetzt. Diese Lösung wurde unter Stickstoff mit 0.36 g (1 mmol) Fe(CIO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O behandelt und der größte Teil des Lösungsmittels (ca. 100 mL) im Stickstoffstrom entfernt. Aus auf –10 °C gekühlten Lösungen kristallisierten blaurote Kristalle von **2** in einer Ausbeute von 0.60 g (75%). C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>Fe<sub>2</sub>; Elementaranalyse: gef. C 42.58, H 5.75, N 6.92, Fe 14.22%; ber. C 42.33, H 5.80, N 7.05, Fe 14.11%. IR (KBr):  $\bar{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>: 3400 b v(OH), 3245 m v(NH), 1558 m v<sub>as</sub>(CO<sub>2</sub>), 1446 m, 1402 m v<sub>s</sub>(CO<sub>2</sub>), 1095 s, 621 m v(ClO<sub>4</sub>); UV-Vis (MeNO<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$ /nm ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) = 285 (8650), 325 sh ( $\approx$  3000), 510 (2600), 1160 (640).

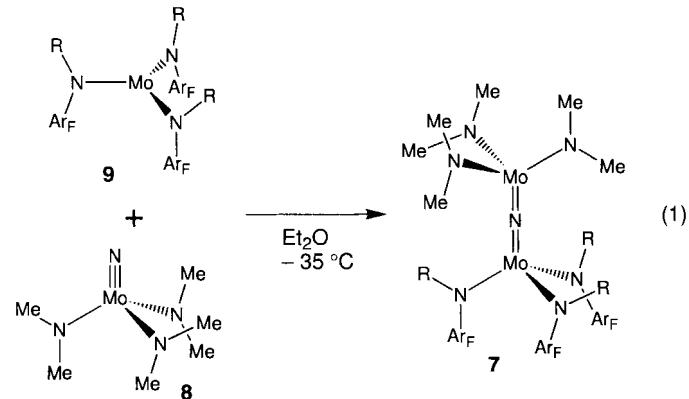
Eingegangen am 29. März,  
veränderte Fassung am 28. August 1996 [Z 8986]

**Stichworte:** Eisenverbindungen · Gemischtvalente Verbindungen · Magnetische Eigenschaften · Mößbauer-Spektroskopie

- [1] *Mixed Valency Systems: Application in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg.: K. Prassides), Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [2] L. Que, Jr., A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* 1990, 38, 97.
- [3] a) V. Papaeftymiou, J.-J. Girerd, I. Moura, J. J. G. Moura, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 4703; b) L. Noodleman, D. A. Case, *Adv. Inorg. Chem.* 1992, 38, 423; c) B. R. Crouse, J. Meyer, M. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 9612.
- [4] a) C. Zener, *Phys. Rev.* 1951, 82, 403; b) P. W. Anderson, H. Hasegawa, *ibid.* 1955, 100, 675.
- [5] a) G. Blondin, J.-J. Girerd, *Chem. Rev.* 1990, 90, 1359; b) A. X. Trautwein, E. Bill, E. L. Bominaar, H. Winkler, *Struct. Bonding* 1991, 78, 1; c) E. L. Bominaar, S. A. Borsch, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 5362; d) L. Noodleman, C. Y. Peng, D. A. Case, J.-M. Mouesca, *Coord. Chem. Rev.* 1995, 144, 199.
- [6] a) U. Bossek, H. Hummel, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2642; b) E. Bernard, W. Moneta, J. Langier, S. Chardon-Nobalt, A. Deronzier, J.-P. Tu-chagues, J.-M. Latour, *ibid.* 1994, 106, 914 bzw. 1994, 33, 887; c) K. Schepers, B. Bremer, B. Krebs, G. Henkel, E. Althaus, B. Mosel, W. Müller-Warmuth, *ibid.* 1990, 102, 582 bzw. 1990, 29, 531; d) M. S. Mashuta, R. J. Webb, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 3815; e) A. S. Borovik, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Que, Jr., *ibid.* 1989, 111, 6183; f) B. S. Snyder, G. S. Patterson, A. J. Abrahamson, R. H. Holm, *ibid.* 1989, 111, 5214; g) F. Arena, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1369.
- [7] L. O. Spreer, A. Li, D. B. MacQueen, C. B. Allan, J. W. Otvos, M. Calvin, R. B. Frankel, G. C. Papaefthymiou, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 1753.
- [8] a) S. Drücke, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, X.-Q. Ding, E. Bill, A. Sawaryn, A. X. Trautwein, H. Winkler, S. J. Gurman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 59; b) X.-Q. Ding, E. L. Bominaar, E. Bill, H. Winkler, A. X. Trautwein, S. Drücke, P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 178.
- [9] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* 1983, 30, 1, zit. Lit.
- [10] Eine lineare Beziehung zwischen  $(1/D_{\text{op}} - 1/D_s)$  und  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{max}}$  (mit den optischen und statischen Dielektrizitätskonstanten  $D_{\text{op}}$  bzw.  $D_s$ ) konnte mit einer Steigung von  $6200 \text{ cm}^{-1}$  und einem Achsenabschnitt von  $5800 \text{ cm}^{-1}$  erhalten werden.
- [11] S. K. Dutta, R. Werner, U. Flörke, S. Mohanta, K. K. Nanda, W. Haase, K. Nag, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 2292.
- [12] Strukturanalyse von **1**: C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>ClFe<sub>2</sub>,  $M = 731.7$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.224(2)$ ,  $b = 15.710(3)$ ,  $c = 11.738(3) \text{ Å}$ ,  $\beta = 101.72(2)^\circ$ ,  $V = 1484.9(6) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.637 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristallabmessungen =  $0.48 \times 0.21 \times 0.15 \text{ mm}$ ,  $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$ ,  $\mu = 11.32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 754$ . Gemessen wurden 3598 Reflexe, davon 3440 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0284$ );  $2.6^\circ < \theta < 27.6^\circ$ ,  $h = \pm 10$ ,  $k = 0-20$ ,  $l = 0-15$ . Lorentz-Polarisation und semiempirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), und Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  (SHELXL-93). Das ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion war auf zwei Lagen fehlgeordnet und wurde mit Besetzungsfaktoren von 0.5 verfeinert. H-Atome wurden geometrisch positioniert. Die Verfeinerung kon-

vergierte zu  $R(F)$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0370 und  $wR$  ( $F^2$  für alle Daten) = 0.1012, GOF = 1.037, Restelektronendichte aus Differenz-Fourier-Dichtekarten + 0.418/- 0.357 e $\text{\AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-131“ 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: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).

- [13] M. Stebler, A. Ludi, H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4743.
- [14] In  $\text{H}_2\text{L}^1$  sind die zwei nichtkoordinierenden Atzomethin-Stickstoffatome von  $(\text{L}^1)^{2-}$  protoniert.
- [15] K. K. Nanda, S. K. Dutta, S. Baitalik, K. Venkatasubramanian, K. Nag, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1239; in  $(\text{HL}^2)^-$  ist eins der zwei nichtkoordinierenden Amin-Stickstoffatome von  $(\text{L}^2)^{2-}$  protoniert.



## Identifizierung verbrückter Intermediate bei N- und P-Transferreaktionen\*\*

Marc J. A. Johnson, P. Mae Lee, Aaron L. Odom, William M. Davis und Christopher C. Cummins\*

Der vollständige Transfer eines Stickstoffatoms von einem Metallzentrum auf ein anderes ist ein hochökonomischer Dreielektronen-Redoxprozeß.<sup>[1]</sup> Eine sehr wichtige Reaktion dieser Art ist die Reduktion von  $[\text{NMn}(\text{tp})]$  ( $\text{tp}$  = *meso*-Tetrakis(4-tolyl)porphyrin) mit  $[\text{Cr}(\text{tp})]$  zu  $[\text{Mn}(\text{tp})]$ , wobei  $[\text{NCr}(\text{tp})]$  entsteht.<sup>[1]</sup> Durch kinetische Untersuchungen einiger quasidegenerierter N-Transferreaktionen wurde versucht, die charakteristischen Energieparameter des Atomtransfers zu ermitteln.<sup>[2]</sup> So wurde jede Menge Hinweise auf eine Rolle N-verbrückter Spezies in diesen Transfers gesammelt, doch konnten bis heute keine derartigen Intermediate charakterisiert werden.<sup>[2]</sup>

Kürzlich wurde gezeigt,<sup>[3]</sup> daß der Molybdän(III)-Komplex **1**<sup>[3-7]</sup> aus dem Nitridokomplex **2**<sup>[8]</sup> das Stickstoffatom abspaltet, wobei **3**<sup>[3, 7]</sup> und (unter Argon) 0.5 Äquivalente **4**<sup>[9, 10]</sup> oder (unter 1 atm  $\text{N}_2$ ) hauptsächlich **2** entstehen. Die Pro-

$[\text{Mo}(\text{NRAr})_3]$  **1**,  $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$

$[\text{NMo}(\text{O}t\text{Bu})_3]$  **2**

$[\text{NMo}(\text{NRAr})_3]$  **3**

$[\text{Mo}_2(\text{O}t\text{Bu})_6]$  **4**

$[\text{Mo}(\text{O}t\text{Bu})_3]^+$  **5**

$[(t\text{BuO})_3\text{Mo}(\mu\text{-N})\text{Mo}(\text{NRAr})_3]$  **6**

dute **4** und **2** scheinen sich durch Dimerisierung bzw. unter  $\text{N}_2$ -Spaltung aus zwischenzeitlich auftretendem, nicht nachgewiesenem **5** zu bilden.<sup>[5, 7]</sup> Während des N-Transfers von **2** auf **1** trat eine Blaufärbung der Lösung ein, die auf den intermediär gebildeten Komplex **6** zurückgeführt wurde.<sup>[3]</sup> Hier berichten wir, daß die in einem sehr ähnlichen System, nämlich aus äquimolaren Mengen **8** und **9**, entstehende blaugrüne, N-verbrückte Spezies **7** ( $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Ar}_F = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ ) [Gl. (1)] in To-

luol und Diethylether bei Temperaturen von  $-20^\circ\text{C}$  und darüber relativ stabil ist.

Eine ORTEP-Darstellung der Struktur von **7** ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[11]</sup> Herausragende Merkmale der Struktur sind die lineare  $\mu$ -Nitridobrücke<sup>[12, 13]</sup> und die dreizählige kristallographische Symmetrie um die Mo-( $\mu\text{-N}$ )-Mo-Achse. Der Fehl-

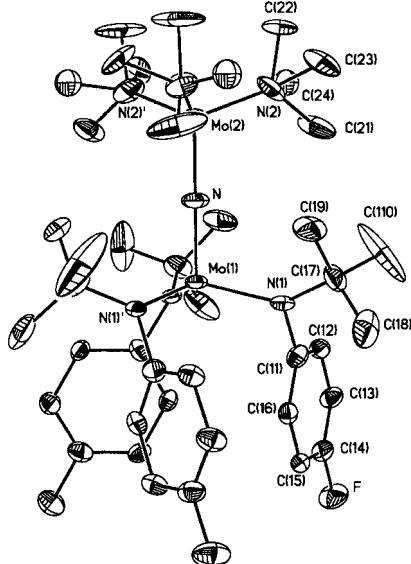


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **7** im Kristall. Die Fehlordnung der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen ist angedeutet (siehe auch Lit. [10] und Text). Ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Mo}(1)\text{-N}$  1.82(4),  $\text{Mo}(1)\text{-N}(1)$  1.977(10),  $\text{Mo}(2)\text{-N}$  1.83(4),  $\text{Mo}(2)\text{-N}(2)$  1.969(13),  $\text{N}(2)\text{-C}(22)$  1.36(4),  $\text{N}(2)\text{-C}(24)$  1.39(5),  $\text{N}(2)\text{-C}(21)$  1.42(4),  $\text{N}(2)\text{-C}(23)$  1.50(5);  $\text{N}\text{-Mo}(1)\text{-N}(1)$  103.9(3),  $\text{N}(1)\text{-Mo}(1)\text{-N}(1)$  114.4(2),  $\text{N}\text{-Mo}(2)\text{-N}(2)$  108.9(4),  $\text{N}(2)\text{-Mo}(2)\text{-N}(2)$  110.0(4),  $\text{Mo}(1)\text{-N}\text{-Mo}(2)$  180.0.

ordnung der  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Mo}$ -Einheit bezüglich der dreizähligen Achse wurde durch ein Modell Rechnung getragen, in dem eine Dimethylaminogruppe mit ihrer  $\text{NC}_2$ -Ebene senkrecht zur dreizähligen Moleküllachse angeordnet ist und die anderen beiden parallel.<sup>[11]</sup> Obwohl jedes Molekül **7** zur Punktgruppe  $C_1$  gehört, ergeben sich so drei gleich wahrscheinliche Orientierungen in der Elementarzelle, was zur dreizähligen kristallographischen Symmetrie und zur beobachteten Fehlordnung führt. Daß die Symmetrie von **7**  $C_1$  ist und nicht  $C_3$ , kann einer Jahn-Teller-Verzerrung des  $(1\pi_u)^4(1\pi_g)^3$ -Systems zugeschrieben werden. Obwohl das verbrückende Stickstoffatom symmetrisch zwischen den beiden nichtäquivalenten Mo-Zentren angeordnet zu sein scheint, verbieten es die relativ großen Auslenkungsparameter, dies als gesichert anzusehen.<sup>[11]</sup> Die

[\*] Prof. C. C. Cummins, M. J. A. Johnson, P. M. Lee, A. L. Odom, Dr. W. M. Davis  
Room 2-227, MIT Department of Chemistry  
Cambridge, MA 02139-4307 (USA)  
Telefax: Int. + 617/253-7030  
E-mail: cummins@mit.edu

[\*\*] C. C. C. dankt der National Science Foundation (CAREER Award CHE-9501992), DuPont (Young Professor Award), der Packard Foundation (Packard Foundation Fellowship), Union Carbide (Innovation Recognition Award) und 3M (Innovation Fund Award) für Unterstützung, M. J. A. J. dem NSERC für ein Graduierten-Forschungsstipendium.