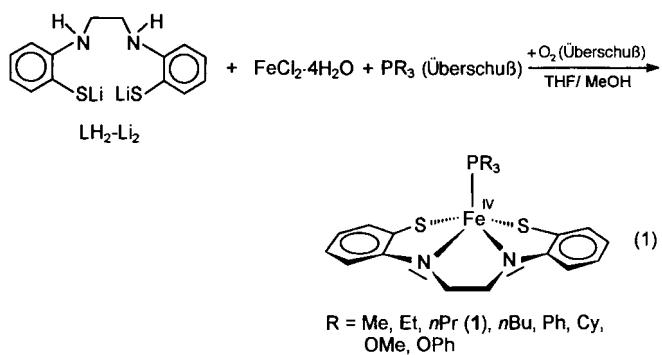


- [8] Pseudorotaxane sind Verbindungen, in denen Rad und Achse zwar mechanisch miteinander verbunden, die Sperrgruppen allerdings nicht voluminös genug sind, um das Rad auf der Achse festzuhalten.
- [9] G. Schill, H. Zollenkopf, *Nachr. Chem. Tech.* **1967**, *15*, 149; I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723; C. Wu, P. R. Lecavalier, Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 569; J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1131; D. J. Cardenas, P. Gavina, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1996**, 1915; H. Sleiman, P. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 715; B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1987**, 1064; P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 729; A. C. Benniston, A. Harriman, V. Lynch, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1473; H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1303; T. V. S. Rao, D. D. Lawrence, *ibid.* **1990**, *112*, 3614; R. Isnin, A. E. Kaifer, *ibid.* **1991**, *113*, 8188; G. Wenz, E. van der Bey, L. Schmidt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 783; S. Anderson, H. L. Anderson, *ibid.* **1996**, *108*, 2075 bzw. **1996**, *35*, 1956; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, *364*, 516; G. Wenz, B. Keller, *GIT Fachz. Lab.* **1994**, 608; M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 309; H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 852; P. E. Mason, I. W. Parsons, M. S. Tolley, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2238; Y.-M. Jeon, D. Whang, J. Kim, K. Kim, *Chem. Lett.* **1996**, 503; Z.-T. Li, P. C. Stein, J. Becher, D. Jensen, P. Moerk, N. Svenstrup, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 624; neuere Übersichtsartikel: H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725.
- [10] Wir danken Prof. Dr. P. von Ragué Schleyer, Prof. Dr. J. Gasteiger und C. Schwab, Universität Erlangen-Nürnberg, sowie Dr. B. Schürmann, Humboldt-Universität Berlin, für die Kooperation bei der Berechnung dieser Größen.
- [11] Y. Geerts, D. Muscat, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1995**, *196*, 3425.
- [12] Wir haben auch versucht, die Rotaxane durch langsames Erwärmen der Rad-Achse-Mischung im Ölbad (bis 320 °C) zu synthetisieren. Dabei wurde allerdings eine geringere Rotaxanausbeute und ein höherer Anteil an Zersetzungprodukten festgestellt.



Gemäß Gleichung (1) geht die Oxidation $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{IV}}$ mit einer Deprotonierung der Amingruppen des $\text{LH}_2^{\text{-}}$ -Liganden und der Bildung des $\text{L}^{\text{4-}}$ -Liganden einher ($\text{LH}_4^- = 1,2\text{-Ethandiamin-N,N'-bis(2-benzolthioli)}).$ Während der Reaktionen nach Gleichung (1) bilden sich zunächst Suspensionen von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH}_2^{\text{-}})]$ -Komplexen. Bei Luftzutritt ändert sich die Farbe dieser Suspensionen von braun nach blaugrün, und die entsprechenden Fe^{IV} -Komplexe fallen als rotviolette Mikrokristalle aus. Die primäre Bildung der Fe^{II} -Komplexe wurde unter anderem durch Isolierung und Charakterisierung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PMe}_3)_2(\text{LH}_2^{\text{-}})]$ **2** bewiesen.^[6]

Die gemäß Gleichung (1) erhaltenen Komplexe weisen weitgehend ähnliche Eigenschaften auf. $[\text{Fe}(\text{PnPr}_3)(\text{L})]$ **1** ist umfassend charakterisiert worden; es löst sich gut in Lösungsmitteln wie THF und CH_2Cl_2 mit intensiv blaugrüner Farbe. Die Farbe ist auf einen Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergang zurückzuführen, der eine starke Bande im UV/Vis-Spektrum bei 684 nm (in CH_2Cl_2) liefert. Der Komplex **1** ist paramagnetisch ($\mu_{\text{eff}} = 2.76 \mu_{\text{B}}$, 295 K, Feststoff). Gemäß dem Magnetismus liegt ein „Intermediate-spin“- d^4 - Fe^{IV} -Zentrum ($S = 1$) mit zwei ungepaarten Elektronen vor,^[4b, c, 5a] so daß die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** paramagnetisch verschoben sind. Laut $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum ist **1** in Lösung spiegelsymmetrisch und hat somit die gleiche Struktur, die durch Kristallstrukturanalyse des Feststoffs ermittelt wurde (Abb. 1).^[7]

Der Komplex **1** weist C_s -Symmetrie und ein verzerrt tetragonal-pyramidal koordiniertes Eisenzentrum auf. Die Fe-N-Abstände von 184.0(6) pm sind ähnlich denen in Fe^{IV} -Amid-Komplexen mit 186 bis 192 pm^[4b, c, 8] und deutlich kürzer als die der verwandten $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{1}})(\text{L}^{\text{2}})(\text{LH}_2^{\text{-}})]$ -Komplexe mit 206 bis 209 pm

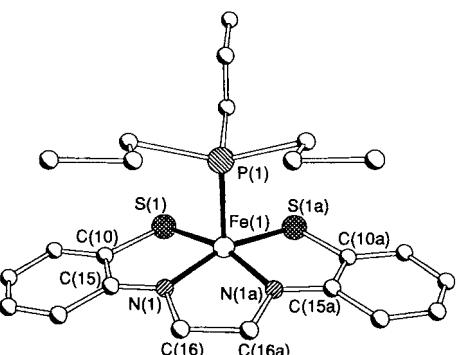


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm]: $\text{Fe}(1)\text{-P}(1)$ 220.2(3), $\text{Fe}(1)\text{-S}(1)$ 218.5(2), $\text{Fe}(1)\text{-N}(1)$ 184.0(6), $\text{N}(1)\text{-C}(15)$ 134.8(8), $\text{N}(1)\text{-C}(16)$ 147.2(7), $\text{C}(16)\text{-C}(16a)$ 154.2(13), $\text{S}(1)\text{-C}(10)$ 171.1(7).

Ein leichter Zugang zu Eisen(IV)-Komplexen mit gemischten N/S/P-Koordinationssphären und „unschuldigen“ Liganden**

Dieter Sellmann,* Susanne Emig, Frank W. Heinemann und Falk Knoch

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

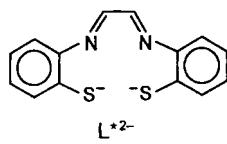
Eisenkomplexe mit Fe^{IV} -Zentren werden als reaktive Intermediate in zahlreichen enzymatischen Prozessen diskutiert, die z. B. von Häm-Peroxidase, Cytochrom P450, Methan-Monoxygenase, Ribonucleotid-Reduktase, Isopenicillin-N-Synthase und anderen Enzymen katalysiert werden.^[1] Da sich diese Reaktionen stark unterscheiden, sollte auch eine reichhaltige nicht-biologische Fe^{IV} -Chemie zugänglich sein.^[2] Nur wenige Liganden sind allerdings hinreichend oxidationsresistent und gleichzeitig fähig, Fe^{IV} -Zentren zu stabilisieren. Dies sind hauptsächlich Tetrapyrrol-^[3] und andere N_4 -Donorliganden^[2, 4] oder Schwefeldonorliganden.^[5] Wir haben Fe^{IV} -Komplexe mit gemischter N/S/P-Koordinationssphäre hergestellt, die sich aus leicht zugänglichen Vorstufen auf erstaunlich einfache Weise bilden. Die Eintopfreaktion nach Gleichung (1) liefert in Ausbeuten von > 85% die Fe^{IV} -Komplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{PR}_3)(\text{L})]$.

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. S. Emig, Dr. F. W. Heinemann, Dr. F. Knoch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-7367
E-mail: sellmann@anorganik.chemie.uni-erlangen.de

[**] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 122. Mitteilung. Wir danken Prof. Dr. G. Ritter[†] und Frau Dipl.-Phys. E. Giese für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren. ~ 121. Mitteilung: D. Sellmann, A. Hennige, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 270–271; *Angew. Chem.* **1997**, *36*, 276–278.

($L^1 = PR_3$; $L^2 = CO, PR_3$).^[6b] Da es sich bei Fe-N-Abständen > 200 pm um Fe-N-Einfachbindungen handelt,^[8] sollten die in **1** Fe-N-Mehrfachbindungen sein. Gleicht gilt für die Fe-S-Abstände (218.5(2) pm). Ähnlich kurze Fe-S-Abstände (218.5 pm) wurden beim quadratisch-pyramidalen Komplex $[Fe^{IV}(PMe_3)(o-C_6H_4S_2)_2]$ festgestellt, der eine mittlere Fe-S-Bindungsordnung von 1.5 aufweist.^[5a] Die Winkelsummen von 360° um die N-Atome sind ein Hinweis auf den Amid-Charakter der Stickstoffdonoren in **1**, der auch aus den IR- und 1H -NMR-Spektren zu folgern ist. Anhand der mittleren N-C- und C-C-Abstände in



der $N-C_2H_4-N$ -Brücke des L^{4-} -Liganden kann das Vorliegen des Schiff-Base-Liganden Glyoxal-bis(2-mercaptoanil)(2-) L^{*2-} ausgeschlossen werden, der sich durch Wasserstoffabspaltung aus dem LH_2^{2-} -Liganden bilden kann.^[9]

Die Mößbauer-Spektren von **1** weisen im Nullfeld bei 298 und 4.2 K jeweils ein Dublett auf (Tabelle 1, Abb. 2). Die kleinen Isomerieverschiebungen δ und die große sowie nahezu tempera-

Tabelle 1. Mößbauer-Parameter von **1**.

T [K]	δ [mm s $^{-1}$] ^[a]	ΔE_Q [mm s $^{-1}$] ^[b]	Γ [mm s $^{-1}$] ^[c]
298.0	-0.0442(20)	3.0226(40)	0.2285(63)
4.2	0.0396(2)	3.1596(3)	0.2361(5)

[a] δ Isomerieverschiebung relativ zu α -Eisen bei 298 K. [b] ΔE_Q Quadrupolaufspaltung. [c] Γ Linienbreite.

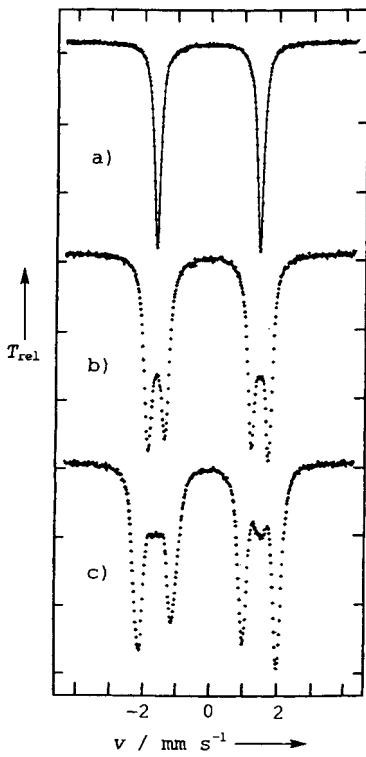
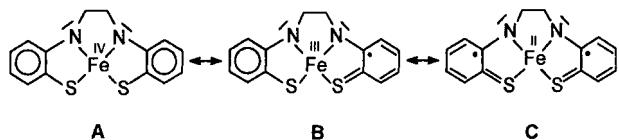


Abb. 2. Mößbauer-Spektren von polykristallinem **1** bei 4.2 K; a) ohne externes Magnetfeld, b) in einem externen Magnetfeld von 2.5 T und c) von 5.0 T.

trum mit $S = 0$ koordiniert. Fe^{III} - oder Fe^{II} -Komplexe mit $S = 1/2$ bzw. 0 weisen allerdings Mößbauer-Isomerieverschiebungen zwischen 0.16 und 0.38 mm s $^{-1}$ bzw. 0.18 und 0.51 mm s $^{-1}$



auf,^[10] die sich deutlich von der Isomerieverschiebung $\delta = 0.0396(2)$ mm s $^{-1}$ für **1** unterscheiden.

Daß die Eisenzentren in hohen Oxidationsstufen vorliegen, wird auch durch das Cyclovoltammogramm von **1** deutlich (Abb. 3). Es weist zwei quasireversible Redoxwellen bei + 0.04

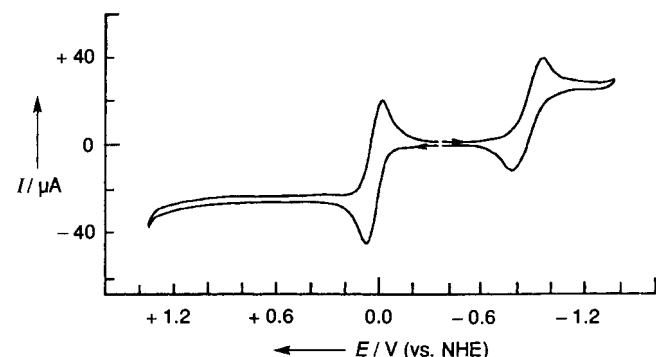


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von **1** in CH_2Cl_2 (1×10^{-3} M; 1×10^{-1} M nBu_4NPF_6 , $v = 0.02$ Vs $^{-1}$).

und - 0.86 V (in CH_2Cl_2 , gegen NHE) auf. Sie können den Redoxpaaren Fe^{IV}/Fe^{III} und Fe^{III}/Fe^{II} zugeordnet werden und liegen im Unterschied zu den entsprechenden Redoxwellen des verwandten $[Fe^{IV}(PMe_3)(o-C_6H_4S_2)_2]$, die bei - 0.31 und - 1.07 V (in Aceton, gegen NHE) auftreten, bei relativ positiven Potentialwerten.^[5a]

Gemäß dieser Ergebnisse sind neue Fe^{IV} -Komplexe aus einfachen Edukten leicht zugänglich. Unseres Wissens sind **1** und dessen Analoga die ersten Fe^{IV} -Komplexe mit einer gemischten N/S/P-Koordinationssphäre. Spektroskopische und Strukturdaten erhärten die zunehmend in den letzten Jahren erhaltenen Befunde, daß sich 1,2-Benzoldithiolat oder das verwandte *o*-Aminothiophenolat wie gewöhnliche Dithiolat- oder Aminthiophenolatliganden verhalten.^{[5a], [9b]} Diese Liganden zeigen keine Tendenz, ihr aromatisches System durch Abgabe von Elektronen aus den Benzolringen aufzuheben, um Dithiolen-ähnliche Liganden zu bilden. Die Daten ergaben stattdessen, daß die Stabilisierung der Fe^{IV} -Zentren durch harte Stickstoff- und weiche Schwefeldonoren auf die π -Donoreigenschaften der Amid- und Thiolatgruppen zurückzuführen ist. Daher ist der L^{4-} -Ligand „unschuldig“ (falls so etwas wie „Unschuld“ bei Liganden überhaupt existiert!).

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoff mit wasserfreien, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. LH_4 wurde gemäß Lit. [11] hergestellt. 1: Eine gelbe Lösung von 280 mg (1 mmol) LH_4 in 5 mL THF und 25 mL MeOH wurde mit 2 mL einer 1 N Lösung von LiOMe (2 mmol) in MeOH, 200 mg (1 mmol) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ und 1 mL (5 mmol) $PnPr_3$ versetzt. Die resultierende hellbraune Suspension wurde 1.5 h an Luft und 2 h unter Stickstoff gerührt. Die ausgesunkenen rotvioletten Mikrokristalle wurden abgetrennt, mit 50 mL MeOH, 30 mL H_2O und 20 mL Et_2O gewaschen und 1 d im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 440 mg (90%). Elementaranalyse für $C_{23}H_{33}FeN_2PS_2$ (488.48): ber. C 56.55, H 6.81, N 5.73, S 13.13; gef. C 56.32, H 6.78, N 5.72, S 12.97; 1H -NMR (269.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 19.30, 12.13$ (2s, 4H, C_2H_4), 8.09, 5.87 (2d, 4H, C_6H_4), 7.01, 4.95 (2t, 4H, C_6H_4), 0.85–0.6 (m, 6H, CH_2), 0.47 (t, 9H, CH_3), - 0.4 bis - 0.6 (m, 6H, PC_6H_5); $^{13}C(^1H)$ -NMR (67.70 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 157.6, 140.1, 123.4, 122.9, 120.6, 115.6$ (C_6H_4), 51.7 (C_2H_4), 25.4, 15.9, 15.1 (PC_6H_5).

MS (FD, CH_2Cl_2): $m/z = 488$ [M^+]; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 339$ (10 500), 373 (11 000), 441 (9900), 684 (25 800); $\mu_{\text{eff}} = 2.76 \mu_B$ (295 K); CV (CH_2Cl_2 , 295 K, 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$; E gegen NHE [V]): $E^\circ + 0.04$ ([I]⁰/[I]⁻), $E^\circ - 0.86$ ([I]⁻/[I]²⁻).

Eingegangen am 22. November 1996 [Z 9805]

Stichworte: Eisen · N-Liganden · S-Liganden · Mößbauer-Spektroskopie

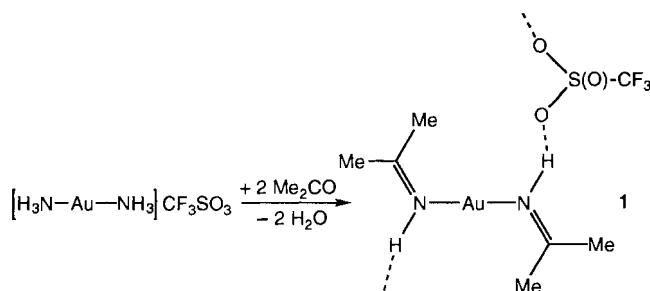
- [1] a) P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum, New York, 1986; b) B. G. Fox, J. G. Borneman, L. P. Wackett, J. D. Lipscomb, *Biochemistry* 1990, 29, 6419–6427; c) B. G. Fox, W. A. Froland, J. E. Dege, J. D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* 1989, 264, 10 023–10 033; d) T. E. Elgren, J. B. Lynch, C. Juarez-Garcia, E. Münck, B.-M. Sjöberg, L. Que, Jr., *ibid.* 1991, 266, 19 265–19 268; e) J. E. Baldwin, E. P. Abraham, *Nat. Prod. Rep.* 1988, 5, 129–145; f) T. A. Dix, S. Benkovic, *J. Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 101–107; g) P. H. Buist, D. M. Marecak, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5073–5080.
- [2] K. L. Kostka, B. G. Fox, M. P. Hendrich, T. J. Collins, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6746–6757.
- [3] a) J. T. Groves, Z. Gross, M. K. Stern, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 5065–5072; b) E. Vogel, S. Will, A. Schulze Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 1994, 106, 771–775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 731–735; c) J. T. Groves, R. Quinn, T. J. McMurry, M. Nakamura, G. Lang, B. Bosco, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 354–360; d) D. R. Englisch, D. N. Hendrickson, K. S. Susslick, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 121–122; e) W. Hiller, J. Strähle, A. Datz, M. Hanack, W. E. Hatfield, L. W. Haar, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 329–335; f) C. Ercolani, M. Gardini, V. L. Goedken, G. Pennesi, G. Rossi, U. Russo, P. Zanonato, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 3097–3099.
- [4] a) C. C. Cummins, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 395–396; b) U. Knofer, T. Weyhermüller, T. Wolter, K. Wieghardt, E. Bill, C. Butzlaß, A. W. Trautwein, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1701–1704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1635–1638; c) T. J. Collins, B. G. Fox, Z. G. Hu, K. L. Kostka, E. Münck, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 8724–8725; d) V. M. Leovac, L. S. Jovanovic, V. I. Cesljevic, L. J. Bjelica, N. J. Ević, *Polyhedron* 1992, 11, 1029–1035; e) N. V. Gerbeleu, Y. A. Simonov, V. B. Arion, V. M. Leovac, K. I. Turta, K. M. Indrichan, D. I. Gradinaru, V. E. Zavodnik, T. I. Malinovskii, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3264–3268; f) V. M. Leovac, R. Herak, B. Prelesnik, S. R. Niketic, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 2296–2299; g) T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Münck, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5637–5639.
- [5] a) D. Sellmann, M. Geck, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3819–3828; b) D. Petridis, D. Niarchos, B. Kanellakopoulos, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 505–509; c) H. Miyamae, S. Sato, Y. Saito, K. Sakai, M. Fukuyama, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1977, 33, 3942–3944; d) E. F. Epstein, I. Bernal, *Inorg. Chim. Acta* 1977, 25, 145–155; e) F. J. Hollander, R. Pedelty, D. Coucovani, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 4032–4034; f) R. L. Martin, N. M. Rohde, G. B. Robertson, D. Taylor, *ibid.* 1974, 96, 3647–3649; g) A. Pasek, D. K. Straub, *Inorg. Chem.* 1972, 11, 259–263; h) D. L. Johnston, W. L. Rohrbaugh, W. D. Horrocks, *ibid.* 1971, 10, 1474–1479.
- [6] a) D. Sellmann, U. Reineke, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 1986, 310, 83–93; b) D. Sellmann, S. Emig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: Datensammlung mit automatischem Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4), $T = 200$ K, Graphitmonochromator, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.073$ pm), ω -Scan, $3^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$; Strukturlösung mit SHELXTL-PLUS, anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit SHELXL93. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fouriersynthese entnommen und bei der Verfeinerung unter Annahme eines gemeinsamen isotropen Temperaturfaktors festgehalten. 1: $C_{23}\text{H}_{33}\text{FeN}_2\text{PS}_2$, Kristalle aus THF/MeOH, $0.50 \times 0.30 \times 0.20$ mm³, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, $a = 826.6(3)$, $b = 1510.6(4)$, $c = 1926.3(5)$ pm, $V = 2.405(12)$ nm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.35$ g cm⁻³, $Z = 4$, $R_1 = 0.0613$, $wR_2 = 0.1336$, 3305 gemessene Reflexe, 2741 unabhängige Reflexe, 771 beobachtete Reflexe [$F > 4.0\sigma(F)$], 139 verfeinerte Parameter. Mit größerer Genauigkeit konnte auch die Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{PPh}_3)_2]$ durch Kristallstrukturanalyse ermittelt werden. Die relevanten Parameter von $[\text{Fe}(\text{PPh}_3)_2]$ stimmen näherungsweise mit denen von **1** überein. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-406037 (**1**) und CSD-406038 ($[\text{Fe}(\text{PPh}_3)_2]$), angefordert werden.
- [8] a) D. Sellmann, T. Hofmann, F. Knoch, *Inorg. Chim. Acta* 1994, 224, 61–71; b) T. Jüstel, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, E. Bill, M. Lengen, A. X. Trautwein, P. Hildebrandt, *Angew. Chem.* 1995, 107, 744–747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 669–672.
- [9] a) D. Sellmann, M. Hannakam, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* 1992, 47, 1545–1549; b) D. Sellmann, R. Ruf, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* 1994, 34, 4745–4755.
- [10] „Mößbauer Spectroscopy“: P. Gütlich, *Top. Appl. Phys.* 1975, 5, 67.
- [11] D. Sellmann, O. Käppler, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* 1990, 45, 803–816.

Neue Muster bei der aurophilen

Selbstorganisation: Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Au}(\text{NH}=\text{CMe}_2)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ und $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{CNtBu})]^{**}$

José Vicente,* María-Teresa Chicote,* María-Dolores Abrisqueta, Rita Guerrero und Peter G. Jones*

Das Triflatsalz des von Mingos et al. hergestellten Komplexes $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^{+}$ ^[1, 2] reagiert sehr langsam mit Aceton zum Imino-gold(**1**)-Komplex $[\text{Au}(\text{NH}=\text{CMe}_2)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ **1**, dem ersten Beispiel für diese Verbindungsklasse (Schema 1). Im Gegensatz zu N-substituierten Ketiminen $\text{RN}=\text{CR}'\text{R}''$ sind NH-Ketimine,



Schema 1.

außer den Diarylderivativen, instabile Verbindungen, die mit einfachen Methoden nicht zugänglich sind. Dementsprechend erfordert die direkte Synthese der NH-Ketimine aus Ketonen und Ammoniak eine mit Ammoniumchlorid katalysierte Reaktion bei 50 bar und 120 °C^[3a] oder eine Hochtemperaturstabilisierung im „Superkäfig“ des Zeoliths HZSM-5 (bis 520 K).^[3b] Die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Darstellung und Handhabung dieser Stoffe haben dazu geführt, daß nur wenige Metallkomplexe von Acetimin, z. B. **1**, bekannt sind.^[4] Vor kurzem ist über ein dreifach sowie ein vierfach metalliertes Carbodiimid berichtet worden.^[5]

Die Kristallstruktur von **1** (Abb. 1)^[6] weist zwei unabhängige Formeleinheiten, jedoch drei unabhängige Goldatomlagen auf (Au2 sowie Au3 liegen auf Inversionszentren). Eine polymere Kette der Kationen $[\text{Au}(\text{NH}=\text{CMe}_2)_2]^{+}$ wird durch kurze Au···Au-Kontakte (3.1663(5), 3.1705(5) Å; Au2-Au1-Au3 153.346(10)°, sonstige Au-Au-Au 180°) aufgebaut; darüber hinaus bilden sich vier unabhängige Wasserstoffbrücken zwischen den Anionen und den NH-Gruppen der Acetiminliganden mit N···O 2.89–2.91 Å und N-H···O 158–167° (Schema 1). Kurze Au···Au-Wechselwirkungen werden in vielen Au¹-Komplexen beobachtet;^[7] dieses Phänomen wird nach einem Vorschlag

[*] Prof. Dr. J. Vicente, Prof. Dr. M.-T. Chicote, Ldas. M.-D. Abrisqueta, R. Guerrero
Grupo de Química Organometálica
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química
Universidad de Murcia, Aptdo. 4021, E-30071 Murcia (Spanien)
Telefax: Int. + 68/364143
E-mail: jvs@fcu.um.es

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5387
E-mail: p.jones@tu-bs.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB92-0982-C) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M.-D. A. und R. G. danken dem Ministerio de Educación y Ciencia für Stipendien.