

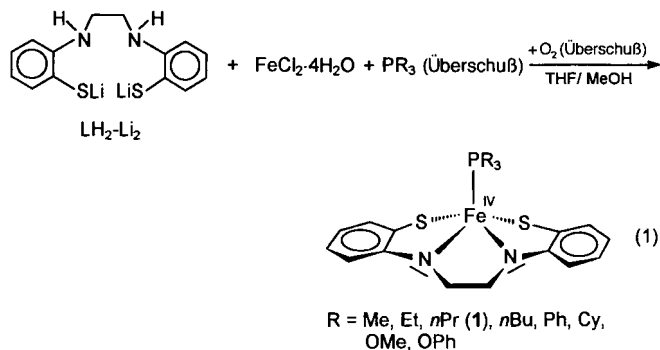
- [8] Pseudorotaxane sind Verbindungen, in denen Rad und Achse zwar mechanisch miteinander verbunden, die Sperrgruppen allerdings nicht voluminös genug sind, um das Rad auf der Achse festzuhalten.
- [9] G. Schill, H. Zollenkopf, *Nachr. Chem. Tech.* **1967**, *15*, 149; I. T. Harrison, S. Harrison, *J. 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 Zersetzungsprodukten festgestellt.

## 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<sup>IV</sup>-Zentren werden als reaktive Intermediate in zahlreichen enzymatischen Prozessen diskutiert, die z. B. von Häm-Peroxidase, Cytochrom P450, Methan-Monooxygenase, Ribonucleotid-Reduktase, Isopenicillin-N-Synthase und anderen Enzymen katalysiert werden.<sup>[1]</sup> Da sich diese Reaktionen stark unterscheiden, sollte auch eine reichhaltige nicht-biologische Fe<sup>IV</sup>-Chemie zugänglich sein.<sup>[2]</sup> Nur wenige Liganden sind allerdings hinreichend oxidationsresistent und gleichzeitig fähig, Fe<sup>IV</sup>-Zentren zu stabilisieren. Dies sind hauptsächlich Tetrapyrrol-<sup>[3]</sup> und andere N<sub>4</sub>-Donorliganden<sup>[2, 4]</sup> oder Schwefeldonorliganden.<sup>[5]</sup> Wir haben Fe<sup>IV</sup>-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<sup>IV</sup>-Komplexe [Fe<sup>IV</sup>(PR<sub>3</sub>)(L)].



Gemäß Gleichung (1) geht die Oxidation Fe<sup>II</sup> → Fe<sup>IV</sup> mit einer Deprotonierung der Amingruppen des LH<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden und der Bildung des L<sup>4-</sup>-Liganden einher (LH<sub>4</sub> = 1,2-Ethandiamin-*N,N'*-bis(2-benzothiol)). Während der Reaktionen nach Gleichung (1) bilden sich zunächst Suspensionen von [Fe<sup>II</sup>(LH<sub>2</sub>)]-Komplexen. Bei Luftzutritt ändert sich die Farbe dieser Suspensionen von braun nach blaugrün, und die entsprechenden Fe<sup>IV</sup>-Komplexe fallen als rotviolette Mikrokristalle aus. Die primäre Bildung der Fe<sup>II</sup>-Komplexe wurde unter anderem durch Isolierung und Charakterisierung von [Fe<sup>II</sup>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(LH<sub>2</sub>)] **2** bewiesen.<sup>[6]</sup>

Die gemäß Gleichung (1) erhaltenen Komplexe weisen weitgehend ähnliche Eigenschaften auf. [Fe(PnPr<sub>3</sub>)(L)] **1** ist umfassend charakterisiert worden; es löst sich gut in Lösungsmitteln wie THF und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 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<sup>4</sup>-Fe<sup>IV</sup>-Zentrum (*S* = 1) mit zwei ungepaarten Elektronen vor,<sup>[4b, c, 5a]</sup> so daß die Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** paramagnetisch verschoben sind. Laut <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ist **1** in Lösung spiegelsymmetrisch und hat somit die gleiche Struktur, die durch Kristallstrukturanalyse des Feststoffs ermittelt wurde (Abb. 1).<sup>[7]</sup>

Der Komplex **1** weist C<sub>s</sub>-Symmetrie und ein verzerrt tetragonal-pyramidal koordiniertes Eisenzentrum auf. Die Fe-N-Abstände von 184.0(6) pm sind ähnlich denen in Fe<sup>IV</sup>-Amid-Komplexen mit 186 bis 192 pm<sup>[4b, c, 5]</sup> und deutlich kürzer als die der verwandten [Fe<sup>II</sup>(L<sup>1</sup>)(L<sup>2</sup>)(LH<sub>2</sub>)]-Komplexe mit 206 bis 209 pm

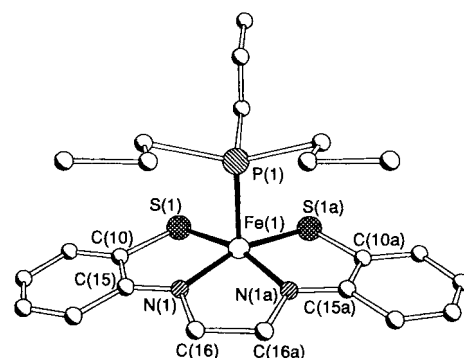
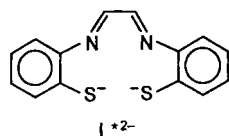


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm]: Fe(1)-P(1) 220.2(3), Fe(1)-S(1) 218.5(2), Fe(1)-N(1) 184.0(6), N(1)-C(15) 134.8(8), N(1)-C(16) 147.2(7), C(16)-C(16a) 154.2(13), S(1)-C(10) 171.1(7).

[\*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. S. Emig, Dr. F. W. Heinemann, Dr. F. Knoch  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
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<sup>†</sup> 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.

( $L^1 = PR_3$ ;  $L^2 = CO, PR_3$ ).<sup>[6b]</sup> Da es sich bei Fe-N-Abständen  $> 200$  pm um Fe-N-Einfachbindungen handelt,<sup>[8]</sup> sollten die in **1** Fe-N-Mehrfachbindungen sein. Gleiches 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.<sup>[5a]</sup> Die Winkelsummen von  $360^\circ$  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.<sup>[9]</sup>



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  $\delta$  und die große sowie nahezu tempera-

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

$T$ [K]	$\delta$ [mm s <sup>-1</sup> ] [a]	$\Delta E_Q$ [mm s <sup>-1</sup> ] [b]	$\Gamma$ [mm s <sup>-1</sup> ] [c]
298.0	-0.0442(20)	3.0226(40)	0.2285(63)
4.2	0.0396(2)	3.1596(3)	0.2361(5)

[a]  $\delta$  Isomerieverschiebung relativ zu  $\alpha$ -Eisen bei 298 K. [b]  $\Delta E_Q$  Quadrupolaufspaltung. [c]  $\Gamma$  Linienbreite.

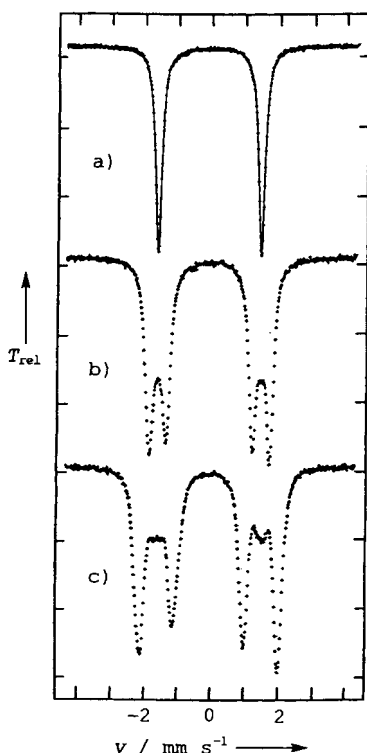
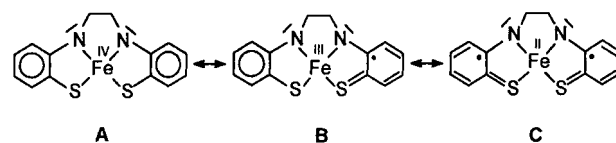


Abb. 2. Mößbauer-Spektren von polykristallinem **1** bei 4.2 K; a) ohne externes Magnetfeld, b) in einem externen Magnetfeld von 2.5 T und c) von 5.0 T.

turunabhängige Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  stehen im Einklang mit einem fünffach koordinierten  $Fe^{IV}$ -Zentrum ( $S = 1$ ) mit tetragonal-pyramidalen Koordination.<sup>[2, 4a, b, g, 5a]</sup> Für das  $[Fe(L)]$ -Gerüst von **1** können anhand der Mößbauer-Daten Resonanzstrukturen vom Typ **B** und **C** ausgeschlossen werden, die ein Hinweis auf eine intramolekulare Redoxreaktion zwischen Eisenzentrum und Ligand sind.

Die Resonanzstrukturen **B** und **C** würden implizieren, daß der L-Ligand ein „nicht-unschuldiger“ Ligand vom Dithiolentyp ist, der wegen des Magnetismus von  $S = 1$  für **1** entweder als Monoradikal ein  $Fe^{III}$ -Zentrum mit  $S = 1/2$  oder als Diradikal ein  $Fe^{II}$ -Zentrum 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<sup>-1</sup> bzw. 0.18 und 0.51 mm s<sup>-1</sup>



auf,<sup>[10]</sup> die sich deutlich von der Isomerieverschiebung  $\delta = 0.0396(2)$  mm s<sup>-1</sup> 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

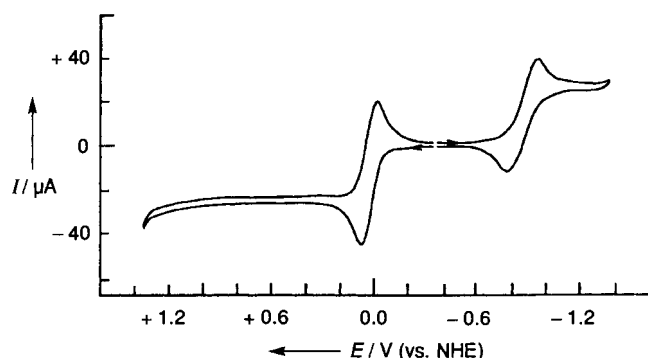


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von **1** in  $CH_2Cl_2$  ( $1 \times 10^{-3}$  M;  $1 \times 10^{-1}$  M  $nBu_4NPF_6$ ,  $v = 0.02$  V s<sup>-1</sup>).

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.<sup>[5a]</sup>

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 Aminthiolatliganden verhalten.<sup>[5a, 9b]</sup> 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  $\pi$ -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)  $PhPr_3$  versetzt. Die resultierende hellbraune Suspension wurde 1.5 h an Luft und 2 h unter Stickstoff gerührt. Die ausgefallenen rotviolettten 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,  $PCH_2$ );  $^{13}C$  ( $^1H$ )-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 ( $P(C_2H_5)_3$ );

MS (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z = 488$  [ $M^+$ ]; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 339$  (10 500), 373 (11 000), 441 (9900), 684 (25 800);  $\mu_{\text{eff}} = 2.76 \mu_B$  (295 K); CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 295 K, 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ;  $E$  gegen NHE [V]):  $E^{\text{ox}} + 0.04$  ([I] $^0$ /[I] $^{+1}$ ),  $E^{\text{red}} - 0.86$  ([I] $^{+1}$ /[I] $^{+2}$ ).

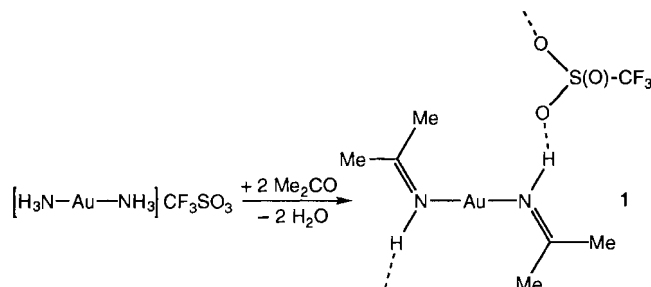
Eingegangen am 22. November 1996 [Z 9805]

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

## 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 $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{CNrBu})]^*$

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(I)-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<sup>[3a]</sup> oder eine Hochtemperaturstabilisierung im „Superkäfing“ des Zeoliths HZSM-5 (bis 520 K).<sup>[3b]</sup> 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.<sup>[4]</sup> Vor kurzem ist über ein dreifach sowie ein vierfach metalliertes Carbodiimid berichtet worden.<sup>[5]</sup>

Die Kristallstruktur von **1** (Abb. 1)<sup>[6]</sup> 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  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -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  $\text{N} \cdots \text{O}$  2.89–2.91 Å und  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  158–167° (Schema 1). Kurze  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Wechselwirkungen werden in vielen  $\text{Au}^I$ -Komplexen beobachtet;<sup>[7]</sup> 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, Apto. 4021, E-30071 Murcia (Spanien)  
Telefax: Int. + 68/3641 43  
E-mail: jvs@fcu.um.es  
Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Postfach 33 29, D-38023 Braunschweig  
Telefax: Int. + 531/391-53 87  
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.

- [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. Boso, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 354–360; d) D. R. Englisch, D. N. Hendrickson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 121–122; e) W. Hiller, J. Strähle, A. Datz, M. Hanack, W. E. Hatfield, L. W. Haar, P. Güthlich, *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. Knof, T. Weyhermüller, T. Wolter, K. Wieghardt, E. Bill, C. Butzlaff, 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. Evic, *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. Zavadnik, T. I. Malinovsky, *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. Coucouvanis, *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. Rohrbach, 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,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm),  $\omega$ -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**:  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{FeN}_2\text{PS}_3$ , Kristalle aus THF/MeOH,  $0.50 \times 0.30 \times 0.20$  mm<sup>3</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$ ,  $a = 826.6(3)$ ,  $b = 1510.6(4)$ ,  $c = 1926.3(5)$  pm,  $V = 2.405(12)$  nm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.35$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0613$ ,  $wR_2 = 0.1336$ , 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  $[\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$  durch Kristallstrukturanalyse ermittelt werden. Die relevanten Parameter von  $[\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$  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 ( $[\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ ), 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. Güthlich, *Top. Appl. Phys.* **1975**, *5*, 67.
- [11] D. Sellmann, O. Käppler, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 803–816.