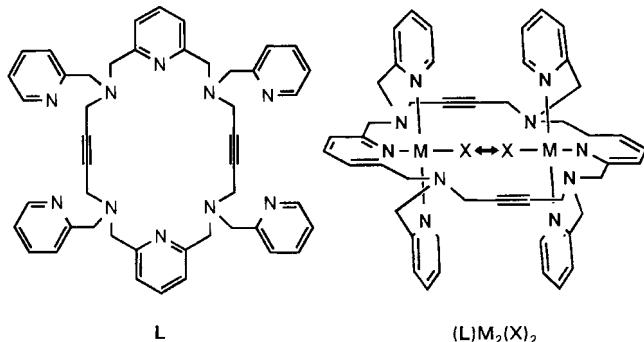


- [1] I. Marek, J.-F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3241–3267; F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1020–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 990–1005; P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5727.
- [2] B. J. J. Van de Heisteeg, G. Schat, M. A. G. M. Tinga, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6123–6126; M. Hogenbirk, N. J. Van Eikema Hommes, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *ibid.* **1989**, *30*, 6195–6198.
- [3] a) Cr: K. Takai, K. Nitta, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7408; T. Okazoe, K. Takai, K. Utimoto, *ibid.* **1987**, *109*, 951; D. M. Hodgson, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 1; b) Cr-Sm: S. Matsubara, M. Horuchi, K. Takai, K. Utimoto, *Chem. Lett.* **1995**, 259–260; c) Zn-TiCl₄: T. Okazoe, K. Takai, K. Oshima, K. Utimoto, *J. Org. Soc.* **1987**, *52*, 4410; K. Takai, Y. Kataoka, T. Okazoe, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1065–1068; K. Takai, Y. Kataoka, K. Miyai, T. Okazoe, K. Oshima, K. Utimoto, *Org. Synth.* **1996**, *73*, 73–84; L. Lombardo, *ibid.* **1987**, *65*, 81–89.
- [4] P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4427–4430, 4431–4434; F. Chemla, I. Marek, J. F. Normant, *Synlett* **1993**, 665–668; E. Nakamura, K. Kubota, G. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5457–5458.
- [5] a) K. Takai, T. Kakiuchi, Y. Kataoka, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2668–2670; b) K. Utimoto, T. Mizuno, M. Kobata, S. Matsubara, K. Takai, unveröffentlicht.
- [6] Übersicht über die Reaktion von Organozinkverbindungen unter Pd-Katalyse: P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117–2188; P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393–403.
- [7] Der im ersten Schritt verwendete Palladium-Katalysator ist immer noch aktiv und katalysiert auch die zweite Teilreaktion.
- [8] Übersicht zu Kupfer-vermittelten Reaktionen von Organozinkverbindungen mit Elektrophilen: Lit. [6].

fünfzähnigen 2,6-Bis(*N*-picolyl-aminomethyl)pyridin-Untereinheit von **L** vergleichbar sind, bilden mit Übergangsmetallionen oktaedrische Komplexe, deren sechste Koordinationsstelle beispielsweise durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt ist.^[5] Molekülmodelle zeigen, daß ein derartiges Koordinationsverhalten in $[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\text{X})_2]^{4+}$ unweigerlich zu starken sterischen Hinderungen zwischen den Solvensliganden X führt.



Am Dikupfer(II)-Komplex eines ähnlichen, doppelt vierzähnigen Liganden haben wir beobachtet, daß infolge dieser sterischen Hinderung freie Koordinationsstellen an den Metallen erzeugt werden.^[6] $[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\text{X})_2]$ findet offenbar einen günstigeren Ausweg unter Erhaltung der KZ 6: Die Metallionen weichen auf eine trigonal-prismatische Koordination aus! Diese nimmt Cobalt(II) gewöhnlich nur mit relativ starren Chelatliganden ein, in denen eine trigonal-prismatische Donorgeometrie bereits weitgehend vorgegeben ist.^[7] Abbildung 1 zeigt die Struktur^[8] des violetten Komplexes

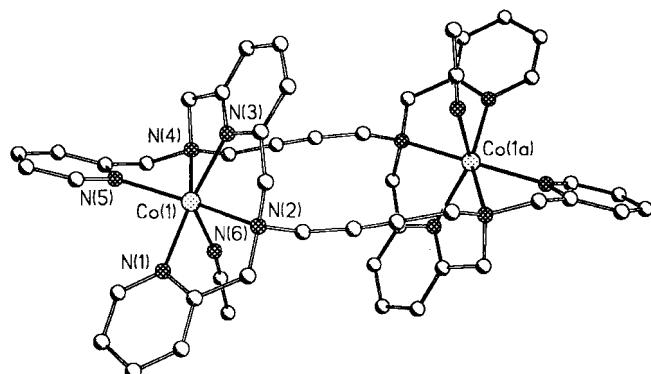


Abb. 1. Struktur des Kations $[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ von **1**. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Co(1)-N(1) 2.184(5), Co(1)-N(2) 2.312(4), Co(1)-N(3) 2.082(5), Co(1)-N(4) 2.417(5), Co(1)-N(5) 2.138(4), Co(1)-N(6) 2.096(6), Co \cdots Co 7.78; N(6)-Co(1)-N(1) 84.0(2), N(6)-Co(1)-N(2) 91.1(2), N(2)-Co(1)-N(1) 74.6(2), N(5)-Co(1)-N(3) 103.1(2), N(5)-Co(1)-N(4) 72.2(2), N(4)-Co(1)-N(3) 103.1(2), N(6)-Co(1)-N(4) 80.0(2), N(3)-Co(1)-N(2) 74.8(2), N(5)-Co(1)-N(1) 90.4(2), N(6)-Co(1)-N(5) 111.0(2), N(4)-Co(1)-N(2) 130.5(1), N(3)-Co(1)-N(1) 136.7(2).

$[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_4$ **1**, der durch Umsetzung von **L** mit zwei Äquivalenten $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril zugänglich ist. **1** ist kristallographisch zentrosymmetrisch. Das Co^{II}-Ion ist annähernd trigonal-prismatisch koordiniert. Der mittlere Winkel θ , um den die Dreiecksflächen N(1)-N(2)-N(6) und N(3)-N(4)-N(5) (Abb. 3) entlang der durch die Drei-

Schaltbare Koordinationsgeometrien: pH-gesteuerter Wechsel zwischen trigonal-prismatischer und oktaedrischer Metallkoordination eines zweikernigen Cobalt(II)-Komplexes**

Carsten Wendelstorf und Roland Krämer*

Die Koordinationsgeometrie von Metallkomplexen hat entscheidenden Einfluß auf deren physikalische und chemische Eigenschaften. Es besteht daher großes Interesse am Verständnis der die Koordinationsgeometrie bestimmenden Faktoren, und an der gezielten Beeinflussung der Komplexstruktur durch Ligandendesign.^[1] Übergangsmetallionen mit der Koordinationszahl (KZ) 6 sind meistens oktaedrisch koordiniert. Seltener ist eine trigonal-prismatische Anordnung der Donoratome. Wichtige Parameter, die eine Oktaedergeometrie energetisch begünstigen, sind die intramolekulare Abstoßung der Donoratome und die Ligandenfeldstabilisierung.^[2] Trigonal-prismatische Strukturen werden zwar als Zwischenstufen bei intramolekularen Umlagerungen oktaedrischer Komplexe formuliert, aber gewöhnlich lassen sich beide Formen nicht als Isomere (sogenannte Allogone) eines Metallkomplexes isolieren.^[3] Noch nie wurde unseres Wissens darüber berichtet, daß man einen Metallkomplex gezielt und reversibel zwischen oktaedrischer und trigonal-prismatischer Geometrie hin- und herschalten kann. Dieses Phänomen haben wir erstmals am makrocyclischen Dicobalt(II)-Komplex $[(\mathbf{L})\text{Co}_2]^{4+}$ beobachtet.

Der neue Decaaza-Makrocyclus **L** wurde durch *N*-Alkylierung eines zuvor beschriebenen Hexaaza-Makrocyclus^[4] mit 2-(Chlormethyl)pyridin dargestellt. Liganden, die mit der

[*] Dr. R. Krämer, Dipl.-Chem. C. Wendelstorf
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster
Telefax: Int. +251/8338366
E-mail: KRAMERR@NWZ.UNI-MUENSTER.DE

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dipl.-Chem. O. Conrad und Dipl.-Chem. I. Jolk danken wir für die kristallographische Datensammlung.

ecksschwerpunkte verlaufenden Achse verdrillt sind, beträgt 12° (ideales trigonales Prisma: 0° ; ideales Oktaeder = trigonales Antiprisma: 60°). Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß durch die trigonal-prismatische Koordination eine gegenseitige sterische Behinderung der Acetonitril-Liganden vermieden wird.

Vertsetzt man eine *in situ* aus **L** und $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hergestellte, wäßrige Lösung von $[(\text{L})\text{Co}_2](\text{NO}_3)_4$ mit einem Äquivalent NaOH , so schlägt die Farbe sofort von violett nach gelbgrün um. Durch Zugabe von NaClO_4 kann das Reaktionsprodukt isoliert werden. Aus Acetonitril/Ether wurden gelbgrüne Einkristalle von $[(\text{L})\text{Co}_2(\mu\text{-OH})](\text{ClO}_4)_3$ **2** erhalten.^[8] Die Cobalt(II)-Ionen, die kristallographisch nicht äquivalent sind, aber ähnliche Bindungsparameter aufweisen, sind verzerrt oktaedrisch koordiniert (Abb. 2).

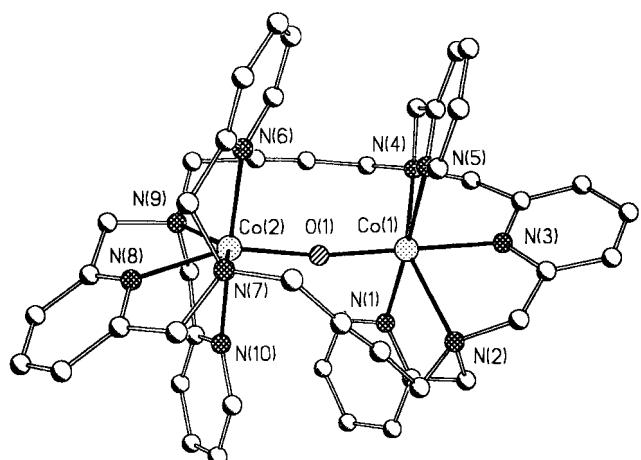


Abb. 2. Struktur des Kations $[\mathbf{L}]\text{Co}_2(\mu\text{-OH})^{3+}$ von **2**. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Co(1)-O(1) 1.951(2), Co(1)-N(1) 2.210(2), Co(1)-N(2) 2.335(2), Co(1)-N(3) 2.090(2), Co(1)-N(4) 2.276(2), Co(1)-N(5) 2.183(2), Co(2)-O(1) 1.975(2), Co(2)-N(6) 2.169(2), Co(2)-N(7) 2.322(2), Co(2)-N(8) 2.103(2), Co(2)-N(9) 2.257(2), Co(2)-N(10) 2.304(2), Co \cdots Co 3.91; Co(2)-O(1)-Co(1) 170.7(2), O(1)-Co(1)-N(3) 168.6(1), N(5)-Co(1)-N(1) 177.46(9), N(4)-Co(1)-N(2) 148.26(8), O(1)-Co(2)-N(8) 157.9(1), N(10)-Co(2)-N(6) 175.6(1), N(9)-Co(2)-N(7) 147.15(8).

Die Co-N-Abstände sprechen sowohl in **2** als auch in **1** für eine High-spin-Elektronenkonfiguration, die für Co^{II} -Komplexe der KZ 6 zu erwarten ist.^[9] Die oktaedrische Geometrie der Metallionen in **2** wird durch den Einschluß eines verbrückenden Hydroxidliganden ermöglicht. Mit einem Co-O-Co-Winkel von 170.8° ist die Hydroxo-Brücke annähernd linear. Die mittleren Verdrillungswinkel θ der Dreiecksflächen $\text{N}(1)\text{-N}(2)\text{-O}(1)$ und $\text{N}(3)\text{-N}(4)\text{-N}(5)$ an $\text{Co}(1)$ bzw. $\text{N}(6)\text{-N}(7)\text{-O}(1)$ und $\text{N}(8)\text{-N}(9)\text{-N}(10)$ an $\text{Co}(2)$ betragen 42° bzw. 38° (Abb. 2). Die Koordination der Cobalt-Ionen ist also nicht perfekt oktaedrisch, sondern – wie häufig an Übergangsmetallionen der KZ 6 beobachtet – in Richtung einer trigonal-prismatischen Geometrie verzerrt. Der Übergang vom trigonalen Prisma in **1** zum Oktaeder in **2** ist nicht einfach als Verdrillung der in Abbildung 3 dargestellten Dreiecksflächen interpretierbar. Zusätzlich findet eine Inversion an einem der chiralen Stickstoffatome statt, so daß die beiden Picolyl-Substituenten der einkernigen Untereinheit in **2** bezüglich des makrocyclischen Grundgerüsts *trans*-orientiert, in **1** dagegen *cis*-orientiert sind.

Der Übergang vom trigonal-prismatischen zum oktaedrischen Komplex in Lösung kann durch spektrophotometrische Titration verfolgt werden. Eine wäßrige Lösung von

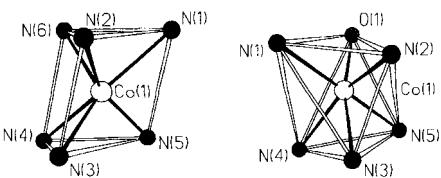


Abb. 3. Co^{II} -Koordinationspolyeder in **1** und **2**.

$[(\text{L})\text{Co}_2](\text{NO}_3)_4$ ist schwach sauer (pH 4.0), violett und zeigt im Absorptionsspektrum eine deutliche Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 39 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ein ähnliches Spektrum zeigen in Acetonitril gelöste Kristalle von **1** ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$, $\varepsilon = 59 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Es ist daher naheliegend, daß auch in einer wäßrigen Lösung von $[(\text{L})\text{Co}_2]^{4+}$ die trigonal-prismatische Koordination vorliegt und die sechste Koordinationsstelle des Metallions durch H_2O besetzt ist. Titriert man mit NaOH, so ändert sich die Farbe der Lösung allmählich nach grüngelb (Abb. 4). Nach Zugabe von 1.0 Äquivalenten NaOH

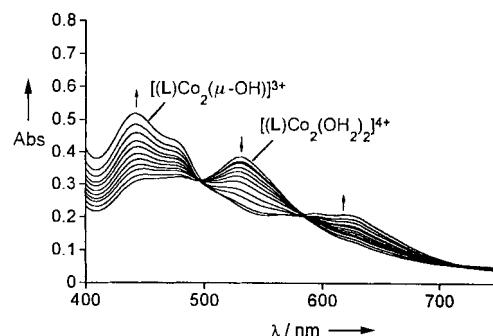
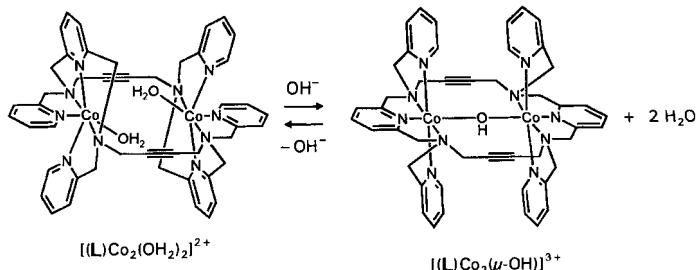


Abb. 4. Spektrophotometrische Titration einer in situ aus **L** und $2\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hergestellten Lösung von $[(\text{L})\text{Co}_2(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_4$ (10 mM in H_2O) mit NaOH (0–1 Äquivalent). Die Kurven wurden jeweils nach Zugabe von 0,1 Äquivalent NaOH aufgenommen.

(pH 6.5) entspricht das optische Spektrum ($\lambda_{\max} = 441 \text{ nm}$, $\varepsilon = 60 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\lambda(\text{sh}) = 475 \text{ nm}$; $\lambda_{\max} = 595$ und 623 nm , $\varepsilon = 21$ bzw. $22 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) dem einer Lösung von kristallinem **2** in Acetonitril ($\lambda_{\max} = 443 \text{ nm}$, $\varepsilon = 57 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\lambda(\text{sh}) = 475 \text{ nm}$; $\lambda_{\max} = 597$ und 625 nm , $\varepsilon = 24$ bzw. $24 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Die isosbestischen Punkte bei 500 nm und 585 nm zeigen, daß $[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\text{OH}_2)_2]^{4+}$ glatt in $[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\mu\text{-OH})]^{3+}$ umgewandelt wird. Nach Zugabe von einem Äquivalent HNO_3 zu $[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\mu\text{-OH})]^{3+}$ beobachtet man wiederum das Spektrum



von $[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\text{OH}_2)_2]^{4+}$, und die Titration mit NaOH ist reproduzierbar. Nach Zugabe von 0.5 Äquivalenten NaOH zu $[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\text{OH}_2)_2]^{4+}$ erhält man ein 1:1-Gemisch von Aquo- und Hydroxo-Komplex, und der pH-Wert der Lösung beträgt

4.5. Hieraus läßt sich die Hydroxid-Bindungskonstante von $[(\text{L})\text{Co}_2]^{4+}$ grob schätzen, die viel niedriger ist als bei anderen makrocyclischen Dicobalt(II)-Komplexen.^[10]

Die spektrophotometrischen Titrationen zeigen, daß sich die Koordinationsgeometrie der Metallionen in $[(\text{L})\text{Co}_2]^{4+}$ durch einfache Variation des pH-Werts gezielt und reversibel zwischen dem trigonal-prismatischen und dem oktaedrischen Zustand hin- und herschalten läßt. $[(\text{L})\text{Co}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ und $[(\text{L})\text{Co}_2(\mu\text{-OH})]^{3+}$ sind keine Isomere, aber die Donorumegebung der Metallionen wird nur minimal verändert (Ersatz eines $-\text{OH}_2$ -Liganden durch einen „OHM-Liganden“).

Die hier beschriebenen Beobachtungen sind nicht für Cobalt(II) spezifisch. Wir haben Hinweise dafür, daß auch die Koordinationsgeometrien der Mn^{II} -, Ni^{II} - und Zn^{II} -Komplexe von **L** auf analoge Weise schaltbar sind.

Eingegangen am 21. August 1997 [Z10836]

Stichwörter: Cobalt · Koordinationschemie · Makrocyclische Liganden · Zweikernkomplexe

- [1] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, Großbritannien, 1996; P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 1–48; D. L. Kepert, *Inorganic Chemistry Concepts*, Vol. 6, Springer, Berlin, 1980, S. 71–116.
- [2] R. Hoffmann, J. M. Howell, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2484; E. Larsen, G. N. La Mar, B. E. Wagner, J. E. Parks, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2652–2668; R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 9, 171; W. O. Gillum, R. A. D. Wentworth, R. F. Childers, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1825–1832; R. Eisenberg, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, 12, 295.
- [3] Sehr seltenes Beispiel für das gleichzeitige Vorhandensein oktaedrisch und trigonal-prismatisch koordinierter Metallionen (Ca^{2+}) im Kristall, allerdings in unterschiedlicher Donorumegebung: V.-C. Arunasalam, I. Baxter, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul-Malik, D. J. Otway, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5295–5306.
- [4] S. Warzeska, R. Krämer, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 115.
- [5] K. Bernauer, P. Pousaz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 796; H. Stoeckli-Evans, L. Brehm, P. Pousaz, K. Bernauer, *ibid.* **1985**, 68, 185.
- [6] S. Warzeska, R. Krämer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 499–500.
- [7] a) S. A. Kubow, K. J. Takeuchi, J. J. Grzybowski, A. J. Jircitano, V. L. Goedken, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 241, 21–30; b) D. R. Boston, N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4163; c) G. A. Zakrzewski, C. A. Ghilardi, E. C. Lingafelter, *ibid.* **1971**, 93, 4411. Vgl. aber: H. Al-Sagher, I. Fallis, L. J. Farrugia, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1499–1500; J. A. Bertrand, J. A. Kelley, E. G. Vassian, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2394.
- [8] Kristallographische Daten von **1**: orthorhombisch, *Pbca*, $a = 16.787(3)$, $b = 14.534(3)$, $c = 23.584(5)$ Å, $V = 5754.1(20)$ Å 3 , $Z = 4$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, keine Absorptionskorrektur, $T = 213(2)$ K, 38879 gemessene Reflexe, 3203 beobachtet $I > 2\sigma(I)$, 522 verfeinerte Parameter, $R(F_o) = 0.0674$, $R_w(F_o^2) = 0.1591$, min./max. Restelektronendichte: $-0.41/0.37$ e Å $^{-3}$; Strukturlösung: Patterson-Methode von SHELXS 86, Strukturverfeinerung: SHELXL 93, volle Matrix/kleinste Quadrate. Wasserstoffatome: Reitermodell. – Kristallographische Daten von **2**: monoklin, *P2₁/n*, $a = 10.349(2)$, $b = 24.384(5)$, $c = 20.376(4)$ Å, $\beta = 94.71(3)$ °, $V = 5124.5(18)$ Å 3 , $Z = 4$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, keine Absorptionskorrektur, $T = 163(2)$ K, 11715 gemessene Reflexe, 7409 beobachtet $I > 2\sigma(I)$, 840 verfeinerte Parameter, $R(F_o) = 0.0399$, $R_w(F_o^2) = 0.0924$, min./max. Restelektronendichte: $-0.43/0.68$ e Å $^{-3}$; Strukturlösung: Patterson-Methode von SHELXS 86, Strukturverfeinerung: SHELXL 93, volle Matrix/kleinste Quadrate. Wasserstoffatome: Reitermodell. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD 407716 (1) und 407717 (2) angefordert werden.
- [9] Low-spin-Co^{II}-Komplexe mit KZ 6 sind selten, die Co-N-Abstände sind um ca. 0.1 Å kürzer, siehe z. B. [7a].
- [10] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, J.-M. Lehn, E. I. Watanabe, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4253; R. Menif, J. Reibenspies, A. E. Martell, *ibid.* **1991**, 30, 3446–3454; L. H. Tan, M. R. Taylor, K. P. Wainwright, P. A. Duckworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2921–2928.

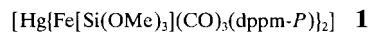
Konformationskontrolle in Polymetall-Mesocyclen durch eine Metall-Metall-Bindung: das erste Beispiel für eine Hg-Cu-Wechselwirkung**

Marc Bénard, Ulf Bodensieck, Pierre Braunstein,* Michael Knorr, Martin Strampfer und Carsten Strohmann

Professor The Lord Lewis zum 70. Geburtstag gewidmet

Sieben- bis zehngliedrige anorganische Ringe (Mesocyclen), in denen zwei oder mehrere *aufeinanderfolgende* Ringglieder aus Übergangsmetallatomen bestehen, sind kaum bekannt. Entsprechende Heterometallkomplexe sind sogar noch seltener.^[1] In Analogie zu cyclischen Systemen, welche isolierte und über Brückenliganden verbundenen Metallatome enthalten,^[2] ist zu erwarten, daß die Struktur, Konformation und Topologie derartiger Verbindungen nicht nur durch die Natur des organischen Rückgrats, sondern auch durch die Art der Metall-Ligand-Wechselwirkung bestimmt wird. Darüber hinaus sollten durch die Einbeziehung von Metall-Metall-Bindungen neuartige Eigenschaften auftreten.^[3] Wie die Goldchemie eindrucksvoll zeigt,^[4] sind ungewöhnliche Merkmale insbesondere dann zu erwarten, wenn diese Wechselwirkungen in Richtungen auftreten, die anders als kovalente Bindungen orientiert sind. Obwohl beim Element Gold relativistische Effekte am ausgeprägtesten sind, ist anzunehmen, daß auch bei anderen Metallionen mit gefüllter d¹⁰-Schale, z. B. Hg^{II}, relativistische Wechselwirkungen Struktur und Eigenschaft von Komplexverbindungen beeinflussen.^[5] Wir berichten hier über das erste Beispiel einer anziehenden Cu-Hg-Wechselwirkung und zeigen, wie durch ihre transanulare Orientierung die Konformation eines bislang unbekannten cyclischen Polymetallkomplexes beeinflußt wird.

Das zentrale d¹⁰-Ion des Heterotrimetallkomplexes **1** (dppm = Ph₂PCH₂PPh₂)^[6] verleiht der Fe-Hg-Fe-Kette Starrheit und ermöglicht zugleich freie Rotation um die Metall-Metall-Bindungen. Wir haben nun dieses Molekül als einen



großen Trimetallaphosphanliganden für die Synthese von ungewöhnlichen cyclischen und kettenförmigen Heterometallkomplexen eingesetzt. Nach unserem Wissen wurden bislang nur Metallaphosphane mit einem^[7] oder zwei Metallzentren eingesetzt.^[8]

[*] Dr. P. Braunstein, Dr. U. Bodensieck, Dr. M. Knorr, Dr. M. Strampfer Laboratoire de Chimie de Coordination, URA 416 CNRS Université Louis Pasteur 4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich) E-mail: braunst@chimie.u-strasbg.fr

Dr. M. Bénard Laboratoire de Chimie Quantique Université Louis Pasteur, Strasbourg

Dr. M. Knorr, Dr. C. Strohmann Institut für Anorganische Chemie der Universität Saarbrücken

[**] Diese Arbeit basiert auf der Doktorarbeit von M. S. Wir danken Dr. W. Deck und Prof. Dr. H. Vahrenkamp (Universität Freiburg) für die Aufnahme eines ersten Strukturdatensatzes und Prof. Dr. M. Veith (Universität des Saarlandes) für die Bereitstellung eines Diffraktometers. Unser Dank gilt auch dem Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (Paris) für ein Post-Doktoranden-Stipendium an U. B., dem Centre National de la Recherche Scientifique und der Société des Amis des Sciences (Paris) (M. K.), der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Vertrag CHRX-CT93-0277) sowie der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Auszeichnung an P. B.) für finanzielle Unterstützung.