

4.5. Hieraus läßt sich die Hydroxid-Bindungskonstante von $[(L)Co_2]^{4+}$ grob schätzen, die viel niedriger ist als bei anderen makrocyclischen Dicobalt(II)-Komplexen.^[10]

Die spektrophotometrischen Titrations zeigen, daß sich die Koordinationsgeometrie der Metallionen in $[(L)Co_2]^{4+}$ durch einfache Variation des pH-Werts gezielt und reversibel zwischen dem trigonal-prismatischen und dem oktaedrischen Zustand hin- und herschalten läßt. $[(L)Co_2(OH_2)_2]^{4+}$ und $[(L)Co_2(\mu-OH)]^{3+}$ sind keine Isomere, aber die Donorumgebung der Metallionen wird nur minimal verändert (Ersatz eines $-OH_2$ -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 Donorumgebung: 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, $V = 5754.1(20)$ Å³, $Z = 4$, $Mo_{K\alpha}$ -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, $P2_1/n$, $a = 10.349(2)$, $b = 24.384(5)$, $c = 20.376(4)$ Å, $\beta = 94.71(3)^\circ$, $V = 5124.5(18)$ Å³, $Z = 4$, $Mo_{K\alpha}$ -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.

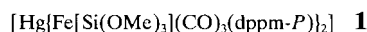
Konformationskontrolle in Polymetall-Mesocyclen durch eine Metall-Metall-Bindung: das erste Beispiel für eine Hg-Cu-Wechselwirkung**

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 d^{10} -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 transannuläre Orientierung die Konformation eines bislang unbekannten cyclischen Polymetallkomplexes beeinflusst wird.

Das zentrale d^{10} -Ion des Heterotrimetallkomplexes **1** ($dppm = Ph_2PCH_2PPh_2$)^[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

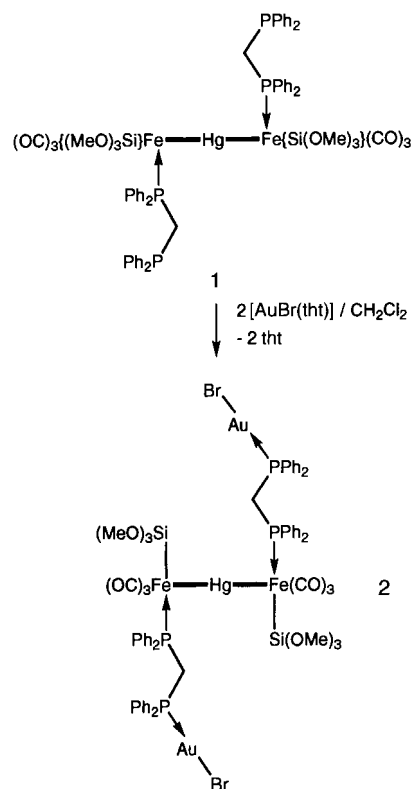


großen Trimetallaphosphanliganden für die Synthese von ungewöhnlichen cyclischen und kettenförmigen Heterometallkomplexen eingesetzt. Nach unserem Wissen wurden bislang nur Metallaphosphane mit einem^[7] oder zwei Metallzentren eingesetzt.^[8]

[*] 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 Cédex (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

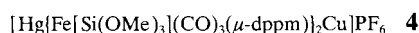
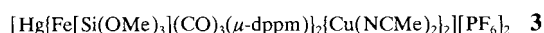
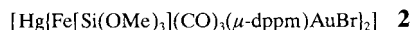
[**] Diese Arbeit basiert auf der Doktorarbeit von M. S. Wir danken Dr. W. Deck und Prof. Dr. H. Vahrenkamp (Universität Freiburg) für die Aufnahme eines ersten Strukturdatensatzes und Prof. Dr. M. Veith (Universität des Saarlandes) für die Bereitstellung eines Diffraktometers. Unser Dank gilt auch dem 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.

Die Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten $[\text{AuBr}(\text{tht})]$ (tht = Tetrahydrothiophen) ergab den gelben, luftstabilen kettenförmigen Komplex **2**, dessen spektroskopische Daten die in Schema 1 gezeigte Struktur unterstützen (siehe *Experimentelles*).



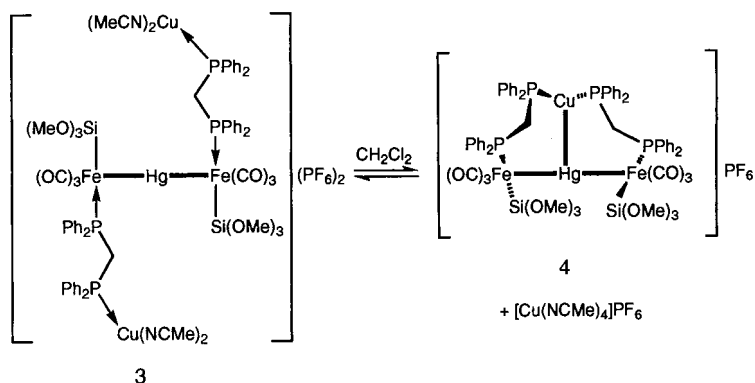
Schema 1.

Nach Umsetzung von **1** mit etwas mehr als zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ in kaltem CH_2Cl_2 wurde der gelbe Komplex **3** quantitativ gebildet. Sein IR-Spektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ähnelt sehr dem von **2**. Die Gegenwart von an Kupfer gebundenem Acetonitril wird durch die Beobachtung von zwei sehr schwachen Absorptionsbanden bei 2314 und



2278 cm^{-1} belegt. Beim Lösen von kristallinem **3** bei Raumtemperatur in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signalgruppen mit ungefähr gleichem Integralverhältnis beobachtet. Der erste Satz enthält zwei breite Signale bei $\delta = 50.1$ und -13.1 , welche dem offenkettigen Komplex **3** zuzuordnen sind. Hingegen zeigte der zweite Satz ein gut aufgelöstes Multiplett bei $\delta = 46.2$ und ein verbreitertes Multiplett bei $\delta = -9.9$, welche der Ringverbindung **4** zugeordnet werden. Beim Abkühlen auf 223 K konnten die der Verbindung **3** zugeordneten Signale zu zwei Dubletts mit Schwerpunkt bei $\delta = 48.0$ und -15.6 mit $^2J(\text{P,P}) = 8\text{ Hz}$ aufgelöst werden. Die zu **4** gehörigen Signale erschienen nun bei $\delta = 46.2$ und -10.3 , wobei sich ihr Integralverhältnis

auf ca. 5–10% im Vergleich zu dem von **3** verringerte. Weitere Abkühlung auf 213 K bewirkte keinen weiteren signifikanten Unterschied. Orangefarbenes **4** konnte auch unabhängig in hoher Ausbeute durch Umsetzung von **1** mit nur einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ in CH_2Cl_2 hergestellt werden (Schema 2).



Schema 2.

Die Struktur des Kations von **4** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt.^[9] Die Fe-Hg-Fe-Einheit ist über dppm-Liganden mit dem Cu-Atom verbunden. Eine C_2 -Achse verläuft durch die Cu- und Hg-Atome. Die Umgebung des Fe-Zentrums ließe sich als verzerrt oktaedrisch beschreiben,

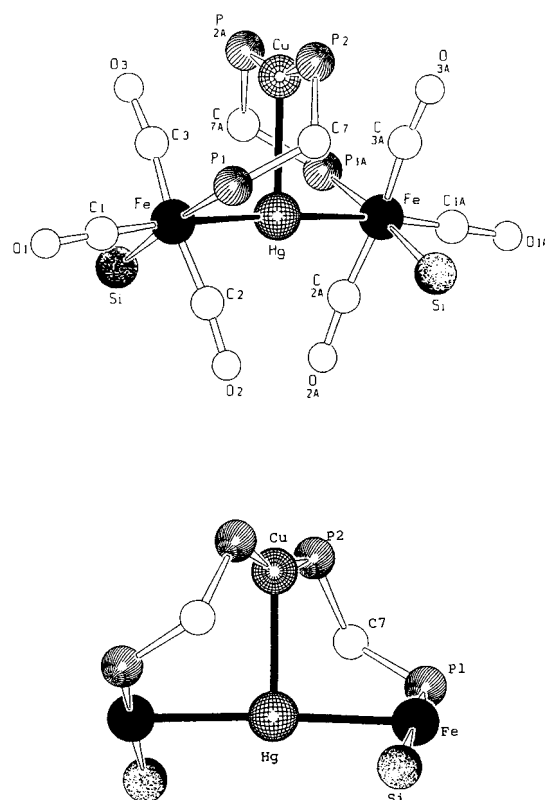


Abb. 1. Oben: Struktur des Kations $[\text{Hg}\{\text{Fe}[\text{Si}(\text{OMe})_3](\text{CO})_3(\mu\text{-dppm})\}_2\text{Cu}]^+$ in $4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (SCHAKAL-Plot). Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°]: Hg-Fe 2.613(2), Hg-Cu 2.689(2), Fe-Si 2.330(2), Fe-P1 2.260(2), Fe-C1 1.775(6), Fe-C2 1.794(7), Fe-C(3) 1.784(7), Cu-P2 2.228(2); Fe-Hg-Fe 176.62(4), Fe-Hg-Cu 91.96(2), Hg-Fe-Si 82.97(6), Hg-Fe-P1 95.92(6), P1-Fe-Si 175.49(7), P2-Cu-P2a 160.16(9); Unten: Blick auf das Schweratomgerüst.

obgleich der Winkel C2-Fe-C3 nur $162.2(3)^\circ$ beträgt, was auch bei anderen Komplexen des Typs $[\text{MFe}(\text{SiR}_3)(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$ beobachtet wurde.^[10] Eine alternative Betrachtungsweise mit einer trigonal-bipyramidalen Umgebung unter Vernachlässigung der Fe-Hg-Bindung ist daher besser in Einklang mit einem $\text{Fe}^0\text{-d}^8$ -Zentrum zu bringen. Der Fe-Hg-Abstand von $2.611(4) \text{ \AA}$ liegt im üblichen Bereich.^[6,11] Das ungewöhnlichste Merkmal dieser Struktur ist das Vorliegen einer anziehenden Cu-Hg-Wechselwirkung, die dazu führt, daß die beiden Metallzentren dreifach koordiniert sind. Die Cu-Hg-Bindung mit einem Metall-Metall-Abstand von $2.689(2) \text{ \AA}$ scheint das erste Beispiel ihrer Art zu sein; die Bindung ist etwas länger als die Summe der Pauling-Kovalenzradien ($1.17 (\text{Cu}) + 1.44 (\text{Hg}) = 2.61 \text{ \AA}$). Der $\text{P}(2)\text{-Cu-P}(2a)$ -Winkel von $160.16(9)^\circ$ reflektiert die bindende Wechselwirkung zwischen den beiden d^{10} -Ionen und zeigt die Befähigung von **1** zur *trans*-Überbrückung. Die lineare Anordnung der Fe-Hg-Fe-Kette wird auch in **4** beibehalten und verleiht dem Metallgerüst eine T-förmige Struktur.^[12]

Extended-Hückel-Rechnungen^[13] am Modellsystem **5** ergaben das in Abbildung 2 gezeigte Orbitaldiagramm.

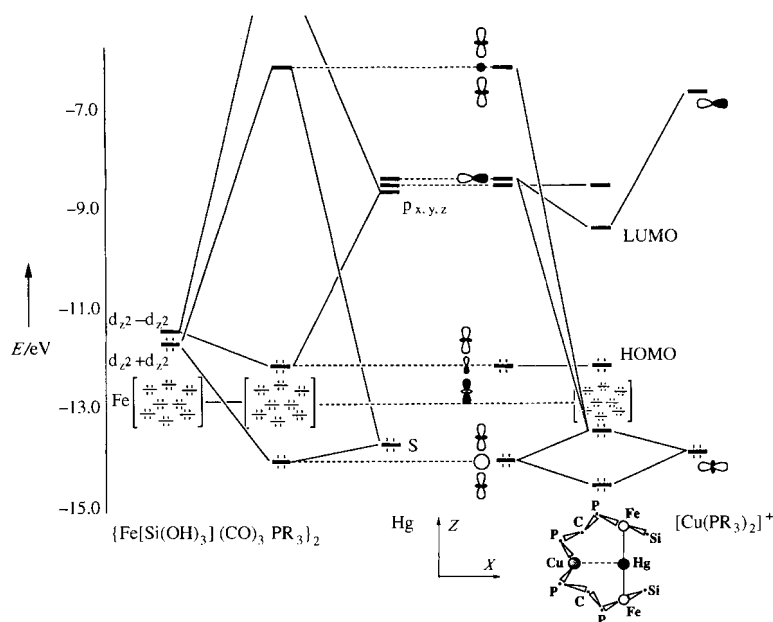
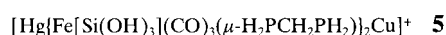


Abb. 2. Vereinfachtes Orbital-Wechselwirkungsdiagramm zwischen einem $[\text{Fe}\{\text{Si}(\text{OH})_3\}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$ -Dimer und einem Hg-Atom (links). Beide Einheiten werden als neutral angenommen. Die Orbitale des resultierenden dreikernigen Komplexfragments treten dann in Wechselwirkung mit $[\text{Cu}(\text{PR}_3)_2]^+$, was $[\text{Hg}\{\text{Fe}[\text{Si}(\text{OH})_3](\text{CO})_3(\mu\text{-H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)_2\text{Cu}\}]^+$ ergibt (rechts).

Auf der linken Seite zeigt das Wechselwirkungsdiagramm zwischen den Valenzorbitalen des Hg-Atoms und denen des $[\text{Fe}\{\text{Si}(\text{OH})_3\}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$ -Dimers den Ursprung der bindenden Fe-Hg-Wechselwirkung. Dabei wird angenommen, daß beide Fragmente neutral sind. Das bindende Orbital mit der niedrigsten Energie (-14.1 eV) wird gleichermaßen zwischen dem Hg-6s-Orbital und einer „In-phase“-Kombination der Fe- d_{z^2} -Orbitale (die z-Achse verläuft parallel zur Fe-Hg-Fe-Richtung) geteilt. Das antibindende Gegenstück dieser Wechselwirkung (-6.1 eV) enthält, obwohl hauptsächlich

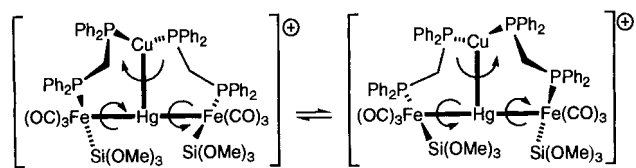
Fe-zentriert, noch einen bedeutenden Hg-s-Orbitalanteil (22%). Das zweite bindende Fe-Hg-Fe-Orbital (-12.1 eV) resultiert aus der vorteilhaften Wechselwirkung zwischen der „Out-of-phase“-Kombination der Fe- d_{z^2} -Orbitale mit dem Hg- p_z -Orbital. Das neu hinzukommende $[\text{Cu}(\text{PR}_3)_2]^+$ -Ion hat keine Auswirkung auf letzteres Orbital und bildet nahezu unverändert das HOMO von Komplex **5**. Eine Ansammlung aus acht Orbitalen mit stark dominierendem Fe-Charakter (-12.7 bis -13.3 eV) bleibt ebenfalls ungestört durch das eingeführte Kupferkomplexfragment.

Das energieärmste bindende Cu-Hg-Orbital ergibt sich aus der vorteilhaften Überlappung zwischen den unbesetzten p_x -Orbitalen der beiden Metallatome, welche gegenseitig aufeinander zu gerichtet sind. Dieses stabilisierende Orbital ist jedoch energetisch zu hochliegend (-9.3 eV), um besetzt zu werden und bildet das LUMO von **5**. Die einzig wirksame Wechselwirkung zwischen Cu und Hg wird durch das Hg-6s-Orbital – stabilisiert durch die Fe- d_{z^2} -Orbitale – und dem $\text{d}_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupferkomplexfragments (die x-Achse ist parallel zur Cu-Hg-Achse) vermittelt. Die Orbitale beider Fragmente sind doppelt besetzt und erzeugen eine Vier-Elektronen-Wechselwirkung, welche zumeist als ungünstig angesehen wird. Jedoch wird der obere Term dieser Wechselwirkung nur mäßig destabilisiert aufgrund von Anteilen aus energetisch hochliegenden Orbitalen, wie etwa dem Hg- p_x -Orbital, und dem mit $\text{d}_{z^2}(\text{Fe}_1) - \text{s}(\text{Hg}) + \text{d}_{z^2}(\text{Fe}_2)$ bezeichneten antibindenden Orbital des dreikernigen Komplexfragments. Die Vier-Elektronen-Wechselwirkung bewirkt eine mäßige Energieaufspaltung von $\sim 1 \text{ eV}$ zwischen den sich daraus ergebenden Orbitalen, und sollte als insgesamt frei von irgendwelchem abstoßendem Charakter (Abb. 2, rechts) betrachtet werden.

Obgleich die kurze Cu-Hg-Abstand nicht eindeutig einer Metall-Metall-Bindung zuzuschreiben ist, ermöglicht die T-Form des Komplexes eine gegenseitige Annäherung der beiden Metallatome bis hin zum Grenzbereich ihrer Kovalenzradien, ohne daß sich eine für Paar-Paar-Wechselwirkungen charakteristische Abstoßung aufbaut. Dies erinnert an 1,6-transannuläre Wechselwirkungen, welche in organischen zehngliedrigen Ringen vorgefunden werden. Die Struktur von Komplex **4** und der Cu-Hg-Abstand sind zumindest teilweise eine Konsequenz aus sterischen Faktoren und Ringspannung – Effekte, die für einen um das T-förmige Metallgerüst aufgebauten Mesocyclus zu erwarten sind –, aber auch eine Konsequenz der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Schwermetallatomen mit einer geschlossenschaligen Elektronenkonfiguration.^[14]

Das dynamische Verhalten der PCH_2 -Protonen des dissymmetrischen Moleküls **4** (verbreiterte ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 3.76$ und 3.48) in Verbindung mit der Simulation des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums bei 300 K als AA'XX'-Spinsystem läßt auf das Vorliegen einer gemittelten Symmetrieebene schließen. Dies kann durch eine Drehbewegung entlang der Cu-Hg-Bindung bewirkt werden, wie in Schema 3 gezeigt. Ein Vergleich mit einem „molekularen Torsionspendel“ liegt nahe.

Infolge der Labilität der $\text{P} \rightarrow \text{Cu}$ -Bindung läßt sich das „Ringschluß/Ringöffnungs“-Gleichgewicht zwischen der Kette **3** und der Ringverbindung **4** (Schema 2) zugunsten **3** verschieben durch a) Absenkung der Temperatur, was eine



Schema 3. Dynamisches Verhalten von **4** in Lösung. Mit diesen Bewegungen läßt sich die Annahme einer gemittelten Spiegelebene mit vier Metallzentren erklären.

Nitril- gegenüber Phosphankoordination an Cu^I begünstigt, und b) Erhöhung der MeCN- und/oder der Cu⁺-Konzentration. Die Abwesenheit von MeCN-Ligand(en) am Kupferatom von **4** stützt unsere Betrachtungsweise mit bindender Cu-Hg-Wechselwirkung, da ansonsten das Cu-Zentrum koordinativ ungesättigt wäre.^[15]

Experimentelles

Alle Versuche wurden mit Schlenk-Rohren unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Für alle Verbindungen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten. Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker-SY200- und -AC300-Gerät aufgezeichnet, die Massenspektren an einem Fisons-ZAB-HF-Spektrometer (Universität Louis Pasteur, R. Hueber). Falls nicht anders vermerkt, sind die reinen Komplexe in fester Form längere Zeit luftstabil.

2: Festes **1** (0.200 g, 0.134 mmol) und [AuBr(tht)] (0.050 g, 0.137 mmol) wurden miteinander vermischt, auf -78 °C abgekühlt und mit 5 mL CH₂Cl₂ versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung unter Lichtausschluß noch 1 h gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wurde abfiltriert, auf 1 mL eingengt und mit 10 mL Hexan überschichtet. Nach Aufbewahrung bei 0 °C wurden nach einer Woche hellgelbe Kristalle erhalten (0.200 g, 75%). IR (KBr): ν(CO) = 2012 (vw), 1994 (s), 1943 (m), 1921 (vs) cm⁻¹; FIR (Polyethylen): ν(Au-Br) = 239 (vs) cm⁻¹. NMR: ¹H (200 MHz, CDCl₃, 323 K): δ = 3.54 (s, 18H, OCH₃), 3.61 (m, br, 4H, CH₂), 7.26–7.66 (m, 40H, C₆H₅); ³¹P{¹H} (81.02 MHz, CH₂Cl₂/C₆D₆): δ = 48.3 (s, br, P(Fe)), 2 P, ²J(P, ¹⁹⁹Hg) = ca. 170 Hz), 21.8 (d, P(Au)), 2 P, ²J(P, P) = 19 Hz; (263 K): δ = 46.5 (d, P(Fe)), 2 P, ²J(P, P) = 19 Hz, ²J(P, ¹⁹⁹Hg) = 180 Hz), 21.0 (d, P(Au)), 2 P).

3: Festes **1** (0.200 g, 0.134 mmol) wurde bei 0 °C zu einer Lösung von [Cu(NCMe)₄]PF₆ (0.100 g, 0.268 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) gegeben. Die klare Lösung wurde weitere 30 min gerührt und dann auf ca. 5 mL eingengt. Nach Überschichten mit Hexan bildeten sich bei 5 °C im Verlauf einiger Tage gelbe, luftstabile Kristalle von **3** (0.26 g, 90%). IR (KBr): ν(CN) = 2314 (vw), 2278 (vw); ν(CO) = 1994 (s), 1935 (sh), 1929 (vs); ν(PF) = 840 (vs) cm⁻¹. ³¹P{¹H}-NMR (81.02 MHz, CH₂Cl₂/CD₂Cl₂, 223 K): δ = 48.0 (d, 2 P, P(Fe)), ²J(P, P) = 8 Hz), -15.6 (d, 2 P, P(Cu)); (CH₂Cl₂/CD₃CN, 304 K): δ = 53.0 (s, P(Fe)), 2 P, ²J(P, ¹⁹⁹Hg) = ca. 170 Hz), -13.5 (s br, 2 P, P(Cu)).

4: Festes **1** (0.298 g, 0.200 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (10 mL) gelöst und [Cu(NCMe)₄]PF₆ (0.075 g, 0.200 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 15 min gerührt und dann mit Hexan überschichtet. Nach einem Tag wurden große orangefarbene Kristalle von 4·4CH₂Cl₂ isoliert. IR (KBr): 1999 (s), 1931 (vs br) cm⁻¹. ³¹P{¹H}-NMR (121.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 47.7 (AA'XX'-Spinsystem, 2 P, P(Fe)), N = 51 Hz), -9.9 (2 P, br, P(Cu)).

Eingegangen am 7. April,
ergänzte Fassung am 3. Juli 1997 [Z10324]

Stichwörter: Kupfer • Metallacyclen • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Moleküldynamik • Quecksilber

- [1] *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 10, 2. Aufl. (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**.
- [2] Siehe z. B.: a) D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 99–104; b) A. F. Williams, *ibid.* **1997**, *3*, 15–19; c) J. A. Whiteford, C. V. Lu, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2524–2533; d) C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1977–1980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1830–1833; e) P. R. Ashton, S. Menzer, F. M. Raymo, G. K. H. Shimizu, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 487–490; f) M. Fujita, F. Ibukuro, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4175–4176; g) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *ibid.* **1995**, *117*, 6273; h) E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 67; i) *New J. Chem.* **1993**, *17*, 619–763, zit. Lit.

- [3] P. Braunstein, B. Oswald, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1206–1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1140–1143.
- [4] Siehe z. B.: a) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11; b) *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 691; c) D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 561–566, zit. Lit.
- [5] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594, zit. Lit.
- [6] a) P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3685–3687; b) G. Reinhard, B. Hirle, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 173–192.
- [7] Übersicht: J. T. Mague, *J. Cluster Sci.* **1995**, *6*, 217–269.
- [8] N. Hadj-Bagheri, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2384.
- [9] a) Kristallstrukturbestimmung von 4·4CH₂Cl₂: Kristallographische Daten: Siemens-Stoe-AED-2-Diffraktometer; MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Graphit-Monochromator; Datensammlung im Ω/2θ-Scanmodus bei 293 K. C₆₆H₇₀Cl₈Cu₄Fe₂HgO₁₂P₂Si₂: Orangefarbene Kristalle mit ungefähren Maßen 0.5 × 0.4 × 0.4 mm, monoklin, Raumgruppe P2₁/n; a = 15.663(6), b = 12.120(5), c = 22.620(7) Å, β = 107.78(5)°, V = 4089(3) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.6579 g cm⁻³, F(000) = 2032; 6997 unabhängige Reflexe im Bereich 3.36 < 2θ < 50.0°, von welchen 6240 mit I > 2σ(I) zur Strukturlösung benutzt wurden. Verfeinerung [9b] für 466 Parameter; R₁ = [F_o - F_c] / |F_o| = 0.0481 (I > 2σ(I)), wR₂ = [w(F_o² - F_c²) / wF_o²]^{1/2} = 0.1362 (alle Daten), GOF = 1.084; anisotrope Verfeinerung für die Nicht-Wasserstoffatome, Wasserstoffatome starr in idealisierten Positionen. Höchste Restelektronendichte 1.48 e Å⁻³; b) SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**); c) die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100337“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [10] a) P. Braunstein, M. Knorr, U. Schubert, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1507–1514; b) P. Braunstein, T. Faure, M. Knorr, T. Stährfeldt, A. DeCian, J. Fischer, *Gazz. Chim. Ital.* **1995**, *125*, 35–50; c) M. Knorr, P. Braunstein, A. Tiripicchio, F. Uguzzoli, *Organometallics* **1995**, *14*, 4910–4919; d) M. Knorr, P. Braunstein, A. Tiripicchio, F. Uguzzoli, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 105–116.
- [11] a) M. J. Chetcuti, in Lit. [1], S. 23–84; b) E. Rosenberg, K. I. Hardcastle in Lit. [1], S. 323–350.
- [12] P. Braunstein, U. Schubert, M. Burgard, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4057–4064, zit. Lit.
- [13] a) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179–2189, 3489–3493; *ibid.* **1962**, *37*, 2872–2883; b) R. Hoffmann, *ibid.* **1963**, *39*, 1397–1412. Die Parameter wurden folgenden Quellen entnommen: Cu: P. J. Hay, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884–4899; Fe, P: R. H. Summerville, R. Hoffmann, *ibid.* **1976**, *98*, 7240–7254; Hg: D. J. Underwood, R. Hoffmann, K. Tatsumi, A. Nakamura, Y. Yamamoto, *ibid.* **1985**, *107*, 5968–5980; Si: N. Trong Anh, M. Elian, R. Hoffmann, *ibid.* **1978**, *100*, 110–116. Die für die Berechnungen benutzte Geometrie wurde aus der Kristallstruktur von **4** abgeleitet.
- [14] a) P. Pykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451–1457; b) C. Hollatz, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8115–8116.
- [15] J. Diez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1275.