

Einkristallröntgenstruktur nicht gefunden, ihre Präsenz konnte aber anhand der relativen Intensitäten der Signale der O- und der C-gebundenen H-Atome im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum anderer Kristalle aus der gleichen Probe nachgewiesen werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-143980“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] SIR, Programm zur automatischen Lösung von Kristallstrukturen durch Direkte Methoden: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435–436.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [11] L. Dupont, O. Dideberg, J. Lamotte, L.-J. Piette, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 849.
- [12] S. Husebye, K. Maarthmann-Moe, O. Mikalsen, *Acta Chem. Scand.* **1989**, 43, 754–756.
- [13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, 3. Aufl., Cornell University Press, Cornell, **1960**.
- [14] K. Mereiter, A. Preisinger, A. Zellner, W. Mikenda, H. Steidl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1275–1277.
- [15] GAUSSIAN 94, Revision E.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [16] Die Geometrieoptimierungen und Energieberechnungen von  $\text{Te}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $C_1$ -Symmetrie) wurden auf dem MP2-Niveau mit dem Doppel-Zeta-Pseudopotential-Basisatz nach Hay und Wadt<sup>[17]</sup> zuzüglich Polarisationsfunktionen für Te, S, O und C nach Höllwarth et al. (MP2/LANL2DZP) durchgeführt,<sup>[18]</sup> die Berechnung der hyperkonjugativen Wechselwirkung in der Natural-Bond-Orbital(NBO)-Basis nach Reed et al.<sup>[19]</sup>
- [17] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284–298.
- [18] A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 237–240.
- [19] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899–926.

## Spinfrustration in einem dimeren $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Komplex mit Metallocen-substituierten $\alpha$ -Nitronyl-Nitroxid-Radikalen\*\*

Daniel Ruiz-Molina, Christian Sporer, Klaus Wurst, Peter Jaitner\* und Jaume Veciana\*

Die Synthese neuer molekularer magnetischer Materialien, die aus paramagnetischen Metallionen und rein organischen Radikalliganden aufgebaut sind, hat in den letzten Jahren enormes Interesse geweckt.<sup>[1]</sup> Derartige Systeme sind in ihrer Strukturvielfalt magnetischen Verbindungen, die aus paramagnetischen Metallionen und diamagnetisch koordinierten Liganden aufgebaut sind, überlegen. Von allen stabilen organischen Radikalen ist die Verbindungsklasse der  $\alpha$ -Nitronyl-Nitroxide (NIT) die wohl am meisten verwendete Ligandenart. Da Nitroxylgruppen nur schwach koordinierend wirken, ist kürzlich über  $\alpha$ -Nitronyl-Nitroxide mit zusätzlichen koordinierenden Funktionalitäten berichtet worden.<sup>[2, 3]</sup> Diese weitere Koordinationsstelle eröffnet den Zugang zu neuen Komplexen, deren Vielfalt von diskreten Molekülen<sup>[4]</sup> über High-Spin-Cluster<sup>[5]</sup> bis zu zwei- oder dreidimensionalen magnetischen Strukturen reicht.<sup>[6]</sup> Einen weiteren erfolgreichen Zugang zu Systemen mit großer Austauschwechselwirkung bietet der Einsatz von mehrfach koordinierenden Polyradikalen. Iwamura et al. beschrieben kürzlich ein solches Heterospinsystem aus Polyradikalen und Mangan(II)-hexafluoracetylacetonat, dessen zwei- oder dreidimensionales Netz ferrimagnetisches Verhalten aufweist.<sup>[7]</sup> Wir berichten hier über den Einsatz des von uns erstmals hergestellten Ruthenocen-substituierten  $\alpha$ -Nitronyl-Nitroxid-Diradikals  $[\text{Ru}(\text{NIT})_2]$ <sup>[8]</sup> (siehe Schema 1) als mehrfach koordinierenden radikalischen Liganden für paramagnetische Metallionen, wobei die erhaltenen Komplexe unkonventionelles magnetisches Verhalten aufweisen.

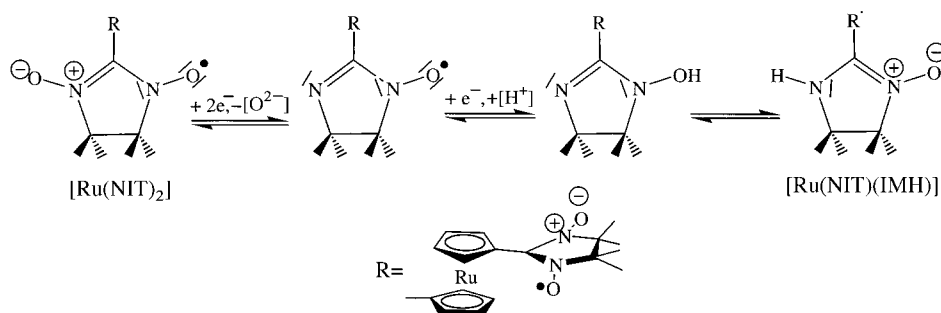
Der Komplex  $[\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_2\{\text{Ru}(\text{NIT})(\text{IMH})\}_2] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_{16}$  ( $\text{hfac}$  = Hexafluoracetylacetonat;  $\text{IMH}$  = reduzierte Form des Imino-Nitroxids) wurde durch Umsetzung von  $[\text{Mn}(\text{hfac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $[\text{Ru}(\text{NIT})_2]$  erhalten. Während der Reaktion wird das Diradikal  $[\text{Ru}(\text{NIT})_2]$  gemäß Schema 1 teilweise zum

[\*] Prof. J. Veciana, Dr. D. Ruiz-Molina

Institut de Ciencia de Materials de Barcelona (CSIC)  
Campus Universitari de Bellaterra 08193, Cerdanyola (Spanien)  
Fax: (+34) 93-580-5729  
E-mail: veciana@icmab.es

Prof. P. Jaitner, C. Sporer, Dr. K. Wurst  
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie der Universität Innsbruck  
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
Fax: (+43) 512-507-2934  
E-mail: Peter.Jaitner@uibk.ac.at

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom DGES (Projekt PB96-0802-C02-01), vom CIRIT (Projekt SGR 96-00106), vom Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Wien (Projekt P 13128), vom österreichischen Bundesministerium für Wissenschaft und Verkehr (BMWV), von der Acciôn Integrada Hispano-Austriaca (HU-1999-0015) und von der EU (3MD Network des TMR-Programms, ERBFMRX CT980181) unterstützt. C.S. dankt dem BMWV für ein Forschungsstipendium und D.R.M. der Generalitat de Catalunya für ein Postdoc-Stipendium. Die Autoren danken einem der Gutachter für wertvolle Anregungen.



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die partielle Reduktion von  $[Ru(NIT)_2]$  zum Monoradikal  $[Ru(NIT)(IMH)]$ .

Monoradikal  $[Ru(NIT)(IMH)]$  reduziert. Dies konnte röntgenstrukturanalytisch<sup>[9]</sup> und IR-spektroskopisch ( $3350\text{ cm}^{-1}$ , N-H-Streckschwingung) bestätigt werden. Eine solche Reduktion von  $\alpha$ -Nitronyl-Nitroxid-Radikale in Gegenwart von  $[Mn(hfac)_2]$  wurde bereits beschrieben.<sup>[10]</sup> In all diesen Fällen koordiniert das reduzierte Radikal über das Sauerstoffatom O(1) des Amidinoxids die  $Mn^{II}$ -Ionen. Das so gebildete Dimer scheint thermodynamisch bevorzugt zu sein. Dies trifft auch für **1** zu. ORTEP-Darstellungen des Komplexes **1** und der asymmetrischen Einheit  $[[Mn(hfac)_2][Ru(NIT)(IMH)]]$  werden in Abbildung 1 gezeigt.

In der asymmetrischen Einheit ist eine  $Ru(NIT)(IMH)$ -Einheit über das Sauerstoffatom O(1) des Amidinoxids an die  $Mn^{II}$ -Ionen gebunden. Der Abstand N(1)-O(1) ( $1.376(3)\text{ \AA}$ )

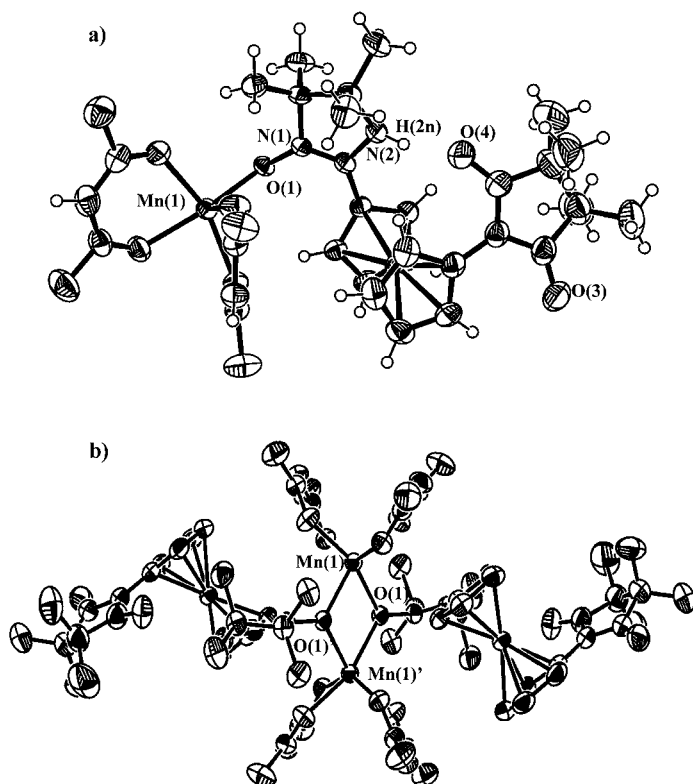


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen a) der asymmetrischen Einheit  $[[Mn(hfac)_2][Ru(NIT)(IMH)]]$  und b) des Komplexes **1**. Die Fluoratome wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Der zentrale Mn-Mn-Abstand beträgt  $3.546(1)\text{ \AA}$  und die beiden Mn-O-Mn-Winkel betragen  $108.8^\circ$ . Die Abstände Mn-O(1) und Mn-O(1') liegen bei  $2.164(2)$  bzw.  $2.198(2)\text{ \AA}$ .

stimmt mit den Bindungslängen anderer reduzierter Radikale überein, für die Abstände von  $1.37\text{--}1.39\text{ \AA}$  berichtet werden. Die Substituenten an den Cp-Ringen nehmen eine *cisoid*e Konformation ein, bedingt durch eine  $H(2n) \cdots O(4)$ -Wasserstoffbrückenbindung von  $2.00\text{ \AA}$ . Diese H-Brücke spielt eine aktive Rolle, denn sie verstärkt die magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen  $Mn^{II}$ -Ionen

und dem organischen Radikal. Dieses komplexe Heterospin-system ist strukturell einzigartig gegliedert. Die Struktur ist wie in Abbildung 1 gezeigt eine schmetterlingsförmige („Butterfly“-) Spinanordnung, wobei die beiden  $Mn^{II}$ -Atome die zentralen Positionen (body) des Kerns und die nicht reduzierten NIT-Radikale die externen (wing-tip) Stellen einnehmen. Diese Topologie induziert in Übergangsmetallkomplexen aus vier wechselwirkenden Metallionen Spinfrustration.<sup>[11]</sup>

Die magnetischen Messungen wurden mit einer kristallinen Probe von Komplex **1** mit einem SQUID-Suszeptometer im Temperaturbereich  $2\text{--}300\text{ K}$  bei  $1\text{ kG}$  durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 2 als  $\chi T$ -T-Auftragung dargestellt. Die  $\chi T$ -Werte nehmen allmählich von  $7.8\text{ emu K mol}^{-1}$  bei  $300\text{ K}$  auf

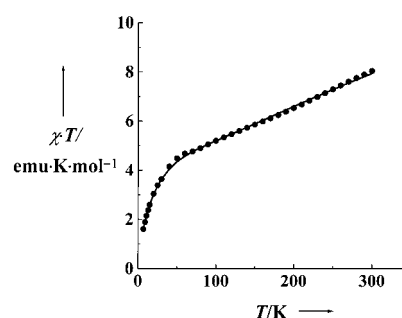
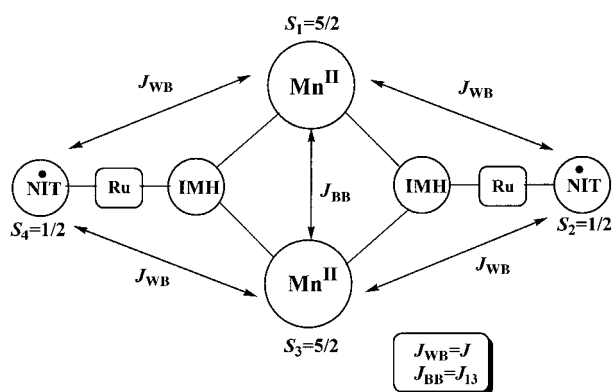


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität, dargestellt als  $\chi T$ -T-Auftragung. Der Kurvenverlauf wurde mit der beschriebenen Gleichung und den erhaltenen Parametern berechnet.

$0.4\text{ emu K mol}^{-1}$  bei  $2\text{ K}$  ab. Versuche, Gleichungen für zwei wechselwirkende  $S_1 = S_2 = 5/2$ -Systeme mit isotroper Wechselwirkung und zwei nicht austauschende  $S_1 = 1/2$ -Radikale an die Messdaten in Abbildung 2 anzupassen, waren erfolglos. Hingegen ließen sich die Daten mit einem magnetischen Modell mit schmetterlingsförmiger Anordnung der Metallionen und der organischen Radikale wie in Abbildung 1 anpassen. Der Spin-Hamiltonian-Operator  $\hat{H}$  für dieses „Butterfly“-System ist durch Gleichung (1)<sup>[12]</sup> gegeben, wobei  $J$  die Austauschkopplungskonstante zwischen den  $Mn^{II}$ -Ionen und den organischen Radikalen (wing-tip/body-Austausch) und  $J_{13}$  die Kopplungskonstante zwischen den Spins der  $Mn^{II}$ -Ionen ist (Schema 2). Gleichung (1) kann mit  $\hat{S}_{13} = \hat{S}_1 + \hat{S}_3$ ,  $\hat{S}_{24} = \hat{S}_2 + \hat{S}_4$  und  $\hat{S}_T = \hat{S}_{13} + \hat{S}_{24}$  zu Gleichung (2) transformiert



Schema 2. Schmetterlings-Anordnung der Metallionen und der organischen Radikale in **1** und Darstellung der magnetischen Austauschwechselwirkungen. Die wing/body-Kopplungen sind mit  $J_{WB}$  bezeichnet, die body/body-Kopplungen mit  $J_{BB}$ .

werden. Die Eigenwerte  $E$ , welche sich aus Gleichung (2) mit der Kambe-Methode<sup>[13]</sup> ableiten lassen, sind durch Gleichung (3) gegeben ( $S_{13} = S_1 + S_3$ ,  $S_{24} = S_2 + S_4$  und  $S_T = S_{13} + S_{24}$ ).

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_4\hat{S}_1) - 2J_{13}\hat{S}_1\hat{S}_3 \quad (1)$$

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_T^2 - \hat{S}_{13}^2 - \hat{S}_{24}^2) - 2J_{13}\hat{S}_{13}^2 \quad (2)$$

$$E = -J[S_T(S_T + 1) - S_{13}(S_{13} + 1) - S_{24}(S_{24} + 1)] - J_{13}[S_{13}(S_{13} + 1)] \quad (3)$$

Eine theoretische Gleichung für das  $\chi T$ -Verhalten von **1** lässt sich aus Gleichung (3) und der Van-Vleck-Gleichung herleiten und modifizieren, um intermolekulare Wechselwirkungen ( $\theta$ ) im Molekülfeld zu berücksichtigen, und wurde dann den beobachteten Daten angepasst.<sup>[14]</sup> Die beste Anpassung wurde für  $J = -31.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{13} = -9.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = -6.4 \text{ K}$  und  $g = 1.91$  erhalten. Der Wert für die body/body-Wechselwirkung  $J_{13} = -9.8 \text{ cm}^{-1}$  und die  $g$ -Werte (1.70–2.00) stimmen mit den Daten bereits beschriebener vierkerniger schmetterlingsförmiger Mangancluster überein.<sup>[15]</sup> Der Wert der  $J$ -Kopplung von  $-31.8 \text{ cm}^{-1}$ , der die Wechselwirkung zwischen den  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ionen und den organischen NIT-Radikalen beschreibt, ist beachtlich kleiner als in anderen ein- und mehrkernigen Komplexen mit O-Koordination von  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ionen.<sup>[16]</sup> In derartig koordinierten Verbindungen liegt eine direkte Überlappung der d-Orbitale der Manganionen und der  $\pi$ -Orbitale der organischen Radikale vor, während in den von uns beschriebenen Komplexen die Austauschwechselwirkung über den diamagnetischen IMH-Liganden stattfindet. Eine plausible Erklärung der magnetischen Austauschwechselwirkungen setzt voraus, dass der IMH-Ligand der  $\text{Ru}(\text{NIT})(\text{IMH})$ -Einheit sowohl einen antiferromagnetischen Austausch zwischen den beiden Manganzentren als auch eine antiferromagnetische Wechselwirkung unter den Manganionen und der peripheren NIT-Radikale fördert. Dieser Mn-NIT-Austausch ist auf einen Spindelokalisationsmechanismus über die Ruthenocen-Einheit oder einen Spinpolarisationsmechanismus zurückzuführen. Solch ein Spinpolarisationsmechanismus kann über das Ruthenocen- $\sigma$ -Gerüst oder am ehesten über die O-N-C-N-H-Kette der IMH-Einheit ab-

laufen.<sup>[17]</sup> Beide Kopplungskonstanten,  $J$  und  $J_{13}$ , sind negativ, was bestätigt, dass zwei benachbarte Spins immer antiferromagnetisch gekoppelt sind. Demzufolge stellt sich in diesem schmetterlingsförmigen Heterospinsystem eine konkurrierende Wechselwirkung ein, da sich zwei benachbarte Spins, ungeachtet der antiferromagnetischen Kopplung, parallel anordnen. Der Grundzustand von **1**, angegeben im Format ( $S_T, S_{13}, S_{24}$ ), ist der Quintettzustand (2,3,1) mit einem ersten angeregten Tripletzustand (1,2,1) und einem zweiten angeregten Septettzustand (3,4,1) bei Energiewerten von 4 bzw.  $14 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb der Grundzustands.

Wir haben hier ein seltenes Heterospinsystem beschrieben, welches konkurrierende Wechselwirkungen zwischen organischen Radikalen und Übergangsmetallionen aufweist. Bisher wurde nur ein einziges solches spinfrustriertes Molekül von Iwamura et al.<sup>[18]</sup> beschrieben, wobei in deren Vierspinsystem die body/body-Wechselwirkung  $J_{13}$  den kovalent gebundenen Radikalen zugeordnet werden kann, während in unserem Spinsystem diese Wechselwirkung dem Austausch zwischen den Manganionen entspricht.

Metalocen-substituierte  $\alpha$ -Nitronyl-Nitroxid-Radikale sind diesen Ergebnissen zufolge gute mehrfach koordinierende Liganden, mit denen nach dem Metall-Radikal-Ansatz neue Komplexe erhalten werden können. Wir haben hier einen neuen dimeren Mn-Komplex beschrieben, in dem die Manganionen und die organischen Radikale schmetterlingsförmig angeordnet sind und konkurrierende Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Spinsystemen bestehen. Die Synthese neuer Verbindungen mit zwei- oder dreidimensionalen Strukturen, ausgehend von  $[\text{Ru}(\text{NIT})_2]$  oder ähnlichen Metalocen-Systemen, werden derzeit untersucht.

### Experimentelles

Synthese von **1**: Eine Suspension von  $[\text{Mn}(\text{hfac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.370 mmol) in *n*-Heptan (20 mL) wurde unter Rückfluss erhitzt, um  $\text{H}_2\text{O}$  durch azeotrope Destillation zu entfernen. Nach der Zugabe von  $[\text{Ru}(\text{NIT})_2]$  (0.185 mmol) in 2 mL Chloroform wechselt die Farbe von Gelb nach Blau. Die Lösung wurde unter Argon filtriert und gab nach 1 d bei Raumtemperatur einen blauen Niederschlag. Einkristalle erhielten wir aus *n*-Heptan/Chloroform in einer Kristallisationsbox mit Heizblock nach Hulliger.<sup>[19]</sup>

Eingegangen am 6. April 2000 [Z14947]

- [1] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 331; H. Iwamura, K. Inoue, T. Hayamizu, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 243.
- [2] H. Oshio, T. Watanabe, A. Ohto, T. Ito, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 472.
- [3] C. Rancurel, J.-P. Sutter, T. Le Hoerff, L. Ouahab, O. Kahn, *New. J. Chem.* **1999**, 1333.
- [4] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 741.
- [5] A. Marvilliers, Y. Pei, J. Cano, K. E. Vostrikova, C. Paulsen, E. Rivière, J.-P. Audière, T. Mallah, *Chem. Commun.* **1999**, 1951; A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, C. Zanchini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2795; T. Mallah, C. Auburger, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 61.
- [6] M. G. F. Vaz, L. M. M. Pinehiro, H. O. Stumpf, A. F. C. Alcantara, S. Goleen, L. Ouahab, O. Cador, C. Mathonière, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1486; K. Fey, D. Luneau, T. Ohm, C. Paulsen, P. Rey, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1270.
- [7] K. Inoue, H. Iwamura, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 73.

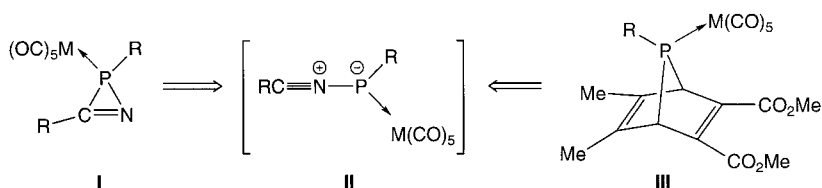
- [8] O. Jürgens, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, K. Wurst, C. Sporer, B. Bildstein, H. Schottenberger, P. Jaitner, J. Veciana, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4547.
- [9] Kristallstrukturanalyse von  $C_{68}H_{70}F_{24}Mn_2N_8O_{14}Ru_2 \cdot 2C_7H_{16}$ ,  $M_r = 2191.7$ ; blaues Prisma mit den Abmessungen  $0.8 \times 0.4 \times 0.3$  mm; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 12.883(5)$ ,  $b = 14.113(5)$ ,  $c = 15.274(5)$  Å,  $\alpha = 101.63(2)^\circ$ ,  $\beta = 113.55(2)^\circ$ ,  $\gamma = 91.78(2)^\circ$ ,  $V = 2474.2(15)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.471$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 218$  K. Bruker-P4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71703$  Å). Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans); es wurden 7937 unabhängige Reflexe gemessen (insgesamt 8042), von denen 6747 mit  $I > 2\sigma(I)$  in der Strukturverfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL 93) berücksichtigt wurden. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 93); Schweratome mit anisotropen Temperaturparameter; das Wasserstoffatom an N(2) wurde gefunden und isotrop verfeinert; die anderen Wasserstoffatome wurden berechnet. Drei  $CF_3$ -Gruppen zeigen eine Orientierungsfehlordnung der Fluoratomene. Verfeinerung mit 681 Variablen mit GOF = 1.033,  $R_1 = 0.0349$  (gegen  $|F|$ ) und  $wR_2 = 0.0864$  (gegen  $|F^2|$ ). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142644“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Z.-H. Jiang, B.-W. Sun, D.-Z. Liao, G.-L. Wang, B. Donnadieu, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 279, 76; M. D. Carducci, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2492; A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Launier, P. Rey, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1969.
- [11] S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2365, zit. Lit.
- [12] J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2086.
- [13] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1950**, 5, 48.
- [14] Die experimentellen magnetischen Daten von **1** bei 2 K stimmen mit dem theoretischen Ausdruck aus der Van-Vleck-Gleichung und Gleichung (3) unter Anwendung der  $J$ -,  $J_{13}$ -,  $\theta$ - und  $g$ -Werte überein und bestätigen die vorgeschlagene magnetische Wechselwirkung in **1**.
- [15] a) D. N. Hendrickson, *Research Frontiers in Magnetochemistry* (Hrsg.: C. J. O'Connor), World Scientific, Singapore, **1993**, S. 87; b) E. Libby, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. Folling, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3486; c) J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2086.
- [16] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3314.
- [17] Die magnetische Kopplung  $J$  zwischen zwei  $\alpha$ -Nitronyl-Nitroxid-Radikalen in Verbindungen vom Typ  $[M(\text{NIT})_2]$  im festen Zustand liegen zwischen  $-2.2$  und  $-6.1$  cm<sup>-1</sup> (siehe Lit. [8]). Diese Werte sind deutlich kleiner als der Wert von  $J = -31.8$  cm<sup>-1</sup> für die Kopplung zwischen den Mn-Ionen und den NIT-Radikalen in **1**. Dies bestätigt die wichtige Rolle der IMH-Einheit und der starken Wasserstoffbrückenbindung  $H(2n) \cdots O(4)$  bei der magnetischen Austauschwechselwirkung durch Spinpolarisation.
- [18] M. Tanaka, K. Matsuda, T. Itoh, H. Iwamura, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 810.
- [19] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 143.

## Ein neuer und einfacher Zugang zur Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexchemie durch Verwendung von 7-Phosphanorbornadien-Komplexen\*\*

Rainer Streubel,\* Udo Schiemann, Peter G. Jones, Ngoc Hoa Tran Huy und François Mathey\*

Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet

Es ist bekannt, dass Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe **II** durch thermisch<sup>[1]</sup> oder photochemisch<sup>[2]</sup> induzierte Ringöffnungsreaktionen von 2H-Azaphosphiren-Komplexen **I** (Schema 1) gebildet und durch elektronisch aktivierte  $\pi$ -Systeme wie Alkine,<sup>[3]</sup> Nitrile<sup>[4]</sup> oder Phosphaalkine<sup>[5]</sup> abgefangen



Schema 1. 2H-Azaphosphiren- **I** und 7-Phosphanorbornadien-Komplexe **III** als Ausgangsverbindungen für Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe **II** (R = Alkyl, Aryl; M = Metallkomplexfragment).

werden können. Das Potential dieser Methode – letztlich zur Synthese ungesättigter N,P-Heterocyclen – war jedoch durch den Zwang, 2H-Azaphosphiren-Komplexe als Ausgangsverbindungen verwenden zu müssen, deutlich eingeschränkt. Also galt es, einen neuen Zugang zu Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen **II** zu finden, wodurch dann auch N,P-Heterocyclen mit „einfachen“ Substituenten am Phosphoratom wie Methyl, Phenyl oder auch solche mit funktionellen Gruppen herstellbar sein sollten. Obgleich seit vielen Jahren 7-Phosphanorbornadien-Komplexe **III** als effiziente Vorstufe für in situ gebildete terminale Phosphandiyl-Komplexe Verwendung finden und diese mit einer großen Vielfalt an  $\pi$ -Systemen<sup>[6]</sup> unter Bildung von Cycloadditionsprodukten reagieren, wurden bislang keine Reaktionen von 7-Phosphanorbornadien-Komplexen **III** mit Nitrilen beschrieben. Dennoch gibt es Hinweise, dass in Reaktionen von **III** mit Carbonylverbindungen intermediär 1,3-Dipolssysteme vom Typ der Phosphacarbonyl-Ylid-Komplexe gebildet werden können.<sup>[7–9]</sup>

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. U. Schiemann, Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig  
Postfach 3329, 38023 Braunschweig (Deutschland)  
Fax: (+49) 531-391-5387  
E-mail: r.streubel@tu-bs.de  
Prof. Dr. F. Mathey, Dr. N. H. Tran Huy  
Laboratoire Hétéroéléments et Coordination  
UMR 7653 CNRS, DCPH, Ecole Polytechnique  
91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33) 169-33-39-90  
E-mail: francoismathey@polytechnique.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutsche Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die Aufnahme der Röntgenstrukturdaten danken wir Andreas Weinkauf.