

Das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse an **5b** zeigt Abbildung 1<sup>[6]</sup>. Durch zweifache H-Übertragung auf die Rh<sub>2</sub>-Einheit und das CHR-Kohlenstoffatom bildet sich aus einer CH<sub>3</sub>-Gruppe eines Triisopropylphosphanliganden eine CH-Gruppe, die an das α-C-Atom des ursprünglichen Vinylidenliganden und das aus dem Edukt (iPr<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RhCl stammende Rh-Atom gebunden ist. Das Rh<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>-Teilgerüst des so gebildeten C<sub>3</sub>PRh-Fünfrings ist planar; das Brückenatom C<sub>1</sub> ist 0.39 Å von dieser Ebene entfernt. Der Abstand C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> weist mit 1.417(4) Å auf einen Doppelbindungsanteil hin, d. h. die in Schema 2 gezeichneten Bindungsstriche zwischen der CC-Einheit und Rh sind als Beschreibung einer Grenzformel zu verstehen. Der Abstand Rh–Rh von 2.7602(3) Å läßt sich mit schwachen Rh–Rh-Wechselwirkungen interpretieren<sup>[7]</sup>. Die Abstände Rh<sub>1</sub>–C<sub>1</sub> und Rh<sub>2</sub>–C<sub>1</sub> stimmen mit denen ähnlicher Rh<sub>2</sub>-Komplexe überein<sup>[8]</sup>, der Abstand Rh<sub>2</sub>–C<sub>2</sub> ist jedoch geringfügig länger (Abb. 1). Auch die Werte für die Rh–H–Rh-Brücke unterscheiden sich kaum von denen anderer einfach H-verbrückter Systeme<sup>[9]</sup>.

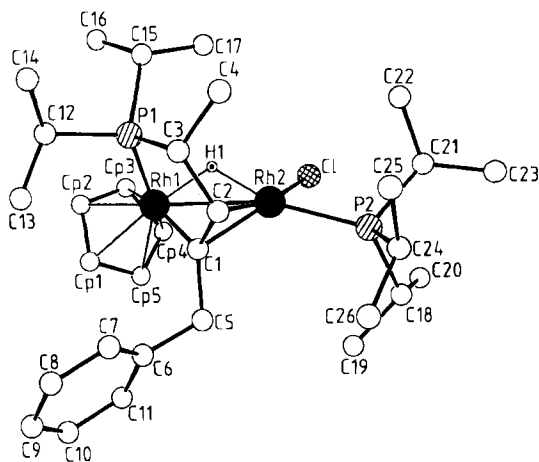


Abb. 1. Struktur des Komplexes **5b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh<sub>1</sub>–Rh<sub>2</sub> 2.7602(3), Rh<sub>1</sub>–H<sub>1</sub> 1.61(3), Rh<sub>2</sub>–H<sub>1</sub> 1.72(3), Rh<sub>1</sub>–C<sub>1</sub> 2.053(3), Rh<sub>2</sub>–C<sub>1</sub> 2.021(3), C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> 1.417(4), C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> 1.526(4), C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> 1.527(4), C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> 1.526(4), Rh<sub>2</sub>–C<sub>2</sub> 2.140(3), Rh<sub>1</sub>–P<sub>1</sub> 2.230(1), Rh<sub>2</sub>–P<sub>2</sub> 2.308(1), Rh<sub>2</sub>–C<sub>1</sub> 2.392(1); Rh<sub>1</sub>–H<sub>1</sub>–Rh<sub>2</sub> 112(2), Rh<sub>1</sub>–C<sub>1</sub>–Rh<sub>2</sub> 85.3(1), Rh<sub>1</sub>–C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> 116.4(2), Rh<sub>2</sub>–C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> 74.7(2).

Die Reaktion von **4a** mit NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (THF, 25°C, 20 min) ergibt quantitativ die Zweikernverbindung **6a**<sup>[3]</sup>, in der die beiden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(iPr<sub>3</sub>P)Rh-Einheiten *ungleich* an die C=CH<sub>2</sub>-Gruppe koordiniert sind. Strukturbeweisend ist neben dem <sup>1</sup>H- vor allem das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), in dem neben den Signalen für die Phosphan- und Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome ein Signal bei δ=310.37 (ddd, J<sub>Rh'C</sub>=70.6, J<sub>Rh'C</sub>=J<sub>PC</sub>=23.0 Hz), d. h. in dem für Carben- und α-Vinyliden-Kohlenstoffatome typischen Bereich<sup>[1, 2a, b]</sup>, auftritt. Eine Umwandlung von **6a** in das symmetrische Isomer [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(iPr<sub>3</sub>P)Rh]<sub>2</sub>(μ-C=CH<sub>2</sub>) ließ sich bisher nicht verwirklichen.

Wie die Bildung von **4a**, **b** und **6a** erstmals zeigt, kann nicht nur die M=C-, sondern auch die C=C-Bindung eines Vinylidenmetall-Komplexes mit einer koordinativ ungesättigten Metallverbindung reagieren. Komplexe des Typs L<sub>n</sub>M=C=CRR' verhalten sich also ambident, was die Bildung der unterschiedlich konfigurierten Zweikernverbindungen **3a** und **4a** aus **1a** verdeutlicht.

Eingegangen am 20. Januar,  
in veränderter Fassung am 19. März 1984 [Z 684]

- [1] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59.  
[2] a) J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 414; b) H. Werner, J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, *ibid.* 95 (1983) 1022 bzw. 22 (1983) 981; c) H. Werner, *ibid.* 95 (1983) 932 bzw. 22 (1983) 927.  
[3] Korrekte Elementaranalysen für **3a**, **4a**, **5b**, **6a**. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, TMS int.) bei 25°C in CDCl<sub>3</sub> (**3a**) oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (**4a**, **5b**, **6a**); <sup>31</sup>P-NMR (90 MHz, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.) bei 25°C in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. – **3a**: Orangerote, kurzzeitig luftbeständige Kristalle, Fp=125°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)=5.32 (dd, J<sub>PH</sub>=1.1, J<sub>RhH</sub>=0.6 Hz), δ(CCH<sub>2</sub>)=4.10 (dd, J<sub>PH</sub>=J<sub>RhH</sub>=2.3 Hz), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=2.21 (m), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=1.31 (dd, J<sub>PH</sub>=13.9, J<sub>HH</sub>=7.0 Hz) und 1.26 (dd, J<sub>PH</sub>=14.6, J<sub>HH</sub>=7.0 Hz). – **4a**: Orangerote, luftempfindliche Kristalle, Fp=78°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)=5.66 (bs), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=2.40 (m), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=1.39 (m; I<sub>r</sub>~18 H) und 0.95 (dd, J<sub>PH</sub>=12.9, J<sub>HH</sub>=7.2 Hz; I<sub>r</sub>~36 H), Signal(e) der CCH<sub>2</sub>-Protonen vermutlich von iPr-Signalen verdeckt; <sup>31</sup>P-NMR: δ(P<sup>2</sup>)=28.0 (d, J<sub>RhP</sub>=137.0 Hz), δ(P<sup>1</sup>)=67.3 (d, J<sub>RhP</sub>=238.2 Hz). – **5b**: Orangerote, kurzzeitig luftbeständige Kristalle, Fp=162°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)=7.18 (m), δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)=5.27 (bs), δ(CH<sub>2</sub>Ph)=4.71 (d, J<sub>HH</sub>=13.4 Hz) und 4.01 (d, J<sub>HH</sub>=13.4 Hz), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=2.45 (m), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=1.42 (m) und 0.45 (m), Zuordnung und Bestimmung von J<sub>PH</sub>, J<sub>HH</sub> ist wegen des komplizierten Aufspaltungsmusters nicht möglich, δ(RhH)=–15.68 (m). – **6a**: Rote, luftempfindliche Kristalle, Fp=125°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)=5.44 und 5.30 (jeweils verbreiterte Dubletts, PH-Kopplung nicht aufgelöst, J<sub>RhH</sub>=0.3 Hz), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=2.26 (m) und 1.58 (m), δ(PCHCH<sub>3</sub>)=1.20 (dd, J<sub>PH</sub>=12.7, J<sub>HH</sub>=7.2 Hz), 1.10 (dd, J<sub>PH</sub>=12.0, J<sub>HH</sub>=7.2 Hz), 1.09 (dd, J<sub>PH</sub>=12.7, J<sub>HH</sub>=7.5 Hz) und 1.07 (dd, J<sub>PH</sub>=12.5, J<sub>HH</sub>=7.2 Hz), Signal(e) der CCH<sub>2</sub>-Protonen vermutlich von iPr-Signalen verdeckt; <sup>31</sup>P-NMR: δ=66.9 (d, J<sub>RhP</sub>=206.9 Hz) und 73.9 (d, J<sub>RhP</sub>=244.1 Hz), Zuordnung nicht möglich. – Dr. D. Scheutzw, Dr. W. Buchner und C. P. Kneis danken wir für die NMR-Messungen.  
[4] M. R. Awang, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2091.  
[5] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1828.  
[6] Kristalldaten: C<sub>31</sub>H<sub>53</sub>ClP<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>, M<sub>r</sub>=728.98, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, a=15.986(3), b=12.828(2), c=16.040(2) Å, β=90.187(7)°, V=3289.4 Å<sup>3</sup>, Z=4, ρ<sub>ver</sub>=1.472 g cm<sup>–3</sup>, μ(MoKα)=11.84 cm<sup>–1</sup>, F(000)=1504. 8901 gemessene Reflexe (Enraf-Nonius CAD4, MoKα, λ=0.71069 Å, T=21°C, θ-2θ-Scan, 1.27°≤θ≤28.4°, h,k,l: ±21, +17, +21), davon 8219 unabhängig (R<sub>int</sub>=0.02); Schweratom-Methode, R=0.029, R<sub>w</sub>=0.037 (w=1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>)) für 6696 beobachtete Reflexe (I≥2σ(I)) und 329 Parameter (Nicht-H-Atome anisotrop, H<sub>1</sub> an Rh<sub>1</sub>/Rh<sub>2</sub> isotrop); Restelektronendichte (max.)=+0.62/–0.85 e Å<sup>–3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50742, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[7] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982, S. 311.  
[8] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159.  
[9] R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding (Berlin)* 44 (1981) 1.

## Ringöffnung von Methylen-verbrückten Dimetallkomplexen durch Basen\*\*

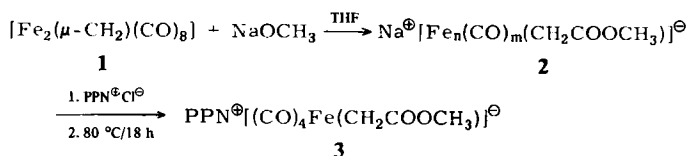
Von Wilhelm Keim\*, Michael Röper, Heinz Strutz und Carl Krüger

Zur mechanistischen Erklärung der Fischer-Tropsch-Synthese kommt Dimetallacyclopropan-Komplexen besondere Bedeutung zu<sup>[1]</sup>. Die Ringöffnung zu definierten Derivaten gelang bisher nur durch Reaktion mit starken Säuren<sup>[2]</sup>. Wir haben gefunden, daß sich das Dreiringgerüst auch baseinduziert öffnen läßt, wenn solche Komplexe CO-Liganden enthalten. Die Reaktion von [Fe<sub>2</sub>(μ-CH<sub>2</sub>)(CO)<sub>8</sub>] 1<sup>[3]</sup> mit Natriummethanolat führt zur instabilen, nur IR-spektroskopisch charakterisierten, mehrkerni-

\* Prof. Dr. W. Keim, Dr. M. Röper, Dr. H. Strutz  
Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Technischen Hochschule  
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen  
Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

gen Metallaessigsäuremethylester-Verbindung **2**<sup>[4]</sup>. Durch Kationenaustausch mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+\text{Cl}^-$  („PPNCl“) wurde die stabilere Verbindung **2a** gewonnen, die jedoch nicht analysenrein isoliert werden kann<sup>[5]</sup>. Erst beim Erwärmen von **2a** (in DMSO, 80°C) entsteht das rein isolierbare ein-kernige Produkt **3**<sup>[6]</sup>.



Die geometrischen Daten des zentralen Gerüsts im Anion von **3** (Abb. 1) entsprechen denen von Tetracarbonyl(propyl)ferrat<sup>[7]</sup>.

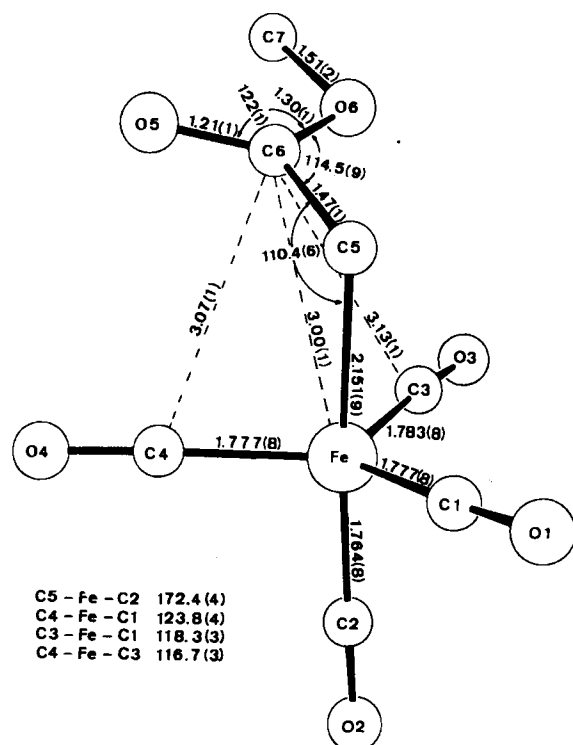
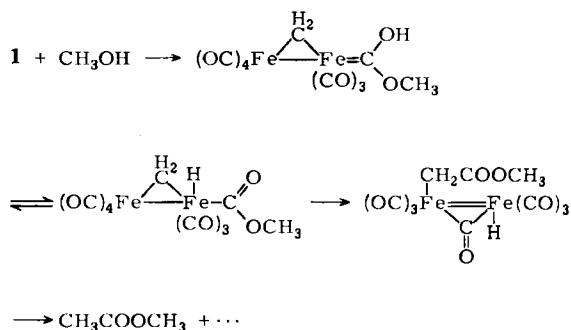


Abb. 1. Struktur des Anions von **3** im Kristall mit wichtigen Atomabständen [Å] und Bindungswinkeln [°]. Raumgruppe  $P2_1/n$  (No. 14),  $a = 24.798(5)$ ,  $b = 9.483(2)$ ,  $c = 35.606(4)$  Å,  $\beta = 108.23(1)^\circ$ ,  $V = 7952.51$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.302$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 8$  (4 × 2 Moleküle);  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.02$  cm<sup>-1</sup>, 13 891 Reflexe, davon beobachtet 5923 ( $I > 2\sigma(I)$ ), verfeinerte Parameter 913,  $R = 0.0599$ ,  $R_w = 0.0739$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50744, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das Zwischenprodukt **2** entsteht durch nucleophilen Angriff der Methanolat-Base an einem CO-Liganden von **1** und dessen anschließender Verknüpfung mit dem CH<sub>2</sub>-Brückenliganden. Für eine solche Reaktionsfolge spricht auch der Nachweis von  $\text{Li}^+[\text{Fe}_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_7(\text{COR})]^-$  **4** ( $R = \text{Me}$ ,  $n\text{Bu}$ ) als Produkt der Reaktion von **1** mit Methyl- bzw. Butyllithium<sup>[8a]</sup>. Umsetzung von **4** mit Trifluoressigsäure in Tetrahydrofuran führt zu Acetaldehyd und Aceton (Ausbeute 3.4 und 3.6%, bezogen auf **1**,  $R = \text{Me}$ ) bzw. zu Valeraldehyd und 2-Hexanon (Ausbeute 4.8 und 2.1%, bezogen auf **1**,  $R = n\text{Bu}$ ).

Die Bildung von **3** aus **1** entspricht einer Homologisierung der Methylenfunktion innerhalb der Koordinationssphäre eines Komplexes. Der Cobaltkomplex  $[\text{Co}_2(\mu\text{-CH}_2)\text{Cp}_2(\text{CO})_2]^{[9]}$  reagiert analog, der Eisenkomplex  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})\text{Cp}_2(\text{CO})_2]^{[10]}$  dagegen nicht mit Natriummethanolat. Mit Phenyllithium oder  $\text{KHB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$  reagiert **1** zum IR-spektroskopisch charakterisierten, mehrkernigen metallierten Acetophenon  $\text{Li}^+[\text{Fe}_n(\text{CO})_m(\text{CH}_2\text{COPh})]^-$  **5** bzw. Acetaldehyd  $\text{K}^+[\text{Fe}_n(\text{CO})_m(\text{CH}_2\text{CHO})]^-$  **6**<sup>[8b]</sup>.

Die Protolyse von **2** ergibt Essigsäuremethylester in hohen Ausbeuten (ca. 50%); mit deuterierter Säure wie CF<sub>3</sub>COOD entsteht erwartungsgemäß der in der Acetylfunktion monodeuterierte Essigsäuremethylester. Die Umsetzung von **1** mit Methanol führt ebenfalls nahezu quantitativ zu Essigsäuremethylester<sup>[11]</sup>. Auch für die Reaktion mit Alkoholen erscheint ein „Basenreaktions-Mechanismus“ nach Schema 1 plausibel.



Schema 1.

Unsere Befunde legen eine zumindest mittelbare Wechselwirkung der CH<sub>2</sub>-Brücke mit einem terminalen CO-Liganden nahe<sup>[12]</sup>; sie interessiert als Modell zur Klärung der Bildung sauerstoffhaltiger Produkte durch den „Methylenoligomerisations-Mechanismus“ bei der Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 31. Januar,  
in veränderter Fassung am 30. März 1984 [Z 697]

- [1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 117.
- [2] W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz, B. Balbach, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 63; K. H. Theopold, R. G. Bergman, *ibid.* **103** (1981) 2489.
- [3] C. E. Sumner Jr., J. A. Collier, R. Pettit, *Organometallics* **1** (1982) 1350.
- [4] IR-Spektrum von **2** (in THF;  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):  $\nu_{\text{CO(1)}}$  2005 vs, 1982 vs, 1972 vs, 1958 vs, 1920 sh, 1907 s, 1870 s;  $\nu_{\text{CO(b)}}$  1817 m, 1760 m;  $\nu_{\text{Acyl}}$  1660 m.
- [5]  $\text{PPN}^+[\text{Fe}_n(\text{CO})_m(\text{CH}_2\text{COOCH}_3)]^-$  **2a**: IR (THF;  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):  $\nu_{\text{CO(1)}}$  2058 w, 1999 vs, 1985 vs, 1970 vs, 1946 vs, 1896 vs;  $\nu_{\text{CO(b)}}$  1815 sh, 1790 m, 1748 m;  $\nu_{\text{Acyl}}$  1685 m. <sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , TMS int.):  $\delta = 1.54$  (s, 2H), 3.37 (s, 3H), 7.61 (m, 30H).
- [6] Arbeitsvorschrift: Unter Ar-Schutz gibt man zunächst zur Mischung von 4.24 g (12.1 mmol) **1** und 0.64 g (11.8 mmol) NaOCH<sub>3</sub>, 50 mL wasserfreies Tetrahydrofuran (THF) und rührt 45 min bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 7.14 g (12.4 mmol) PPNCl wird 2 h gerührt und filtriert. Nach Abziehen von THF und Aufnahme in 15 mL Dimethylsulfoxid (DMSO) wird 18 h bei 80°C gerührt. Man entfernt DMSO im Hochvakuum, extrahiert mit 240 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether (1:5), engt den Extrakt zur Trockne ein und wäscht den Rückstand mit Ether, bis die Waschlösung nahezu farblos erscheint. Der rötlich-weiße Feststoff wird in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether (1:5) gelöst; nach Filtration bilden sich bei 0°C langsam Kristalle. Viermalige Wiederholung dieses Vorgangs ergibt **3** analysenrein als längliche grüngelbe Kristalle (Ausbeute 13%, bezogen auf NaOCH<sub>3</sub>). - IR (KBr;  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):  $\nu_{\text{CO}}$  2005 s, 1912 vs, 1891 vs, 1880 vs;  $\nu_{\text{Acyl}}$  1680 s. <sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , TMS int.):  $\delta = 1.51$  (s, 2H), 3.40 (s, 3H), 7.66 (m, 30H). <sup>13</sup>C-NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , TMS int.):  $\delta = 1.49$  (FeCH<sub>2</sub>), 49.51 (OCH<sub>3</sub>), 127.13–134.52 (PPN), 184.09 (OCO), 221.63 (FeCO). Fp = 115°C (geschlossenes Rohr, unkorrt.). Zur analogen, auf anderem Wege erhaltenen Verbindung  $\text{PPN}^+[(\text{OC})_4\text{Fe}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)]^-$  vgl. W. O. Siegl, J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2516.

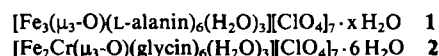
- [7] G. Huttner, W. Gartzke, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1373.  
 [8] a) IR-Spektrum von **4** (in THF;  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):  $\nu_{\text{Acyl}}$  1564 (R=Me) bzw. 1565 (R=nBu); vgl. H. Strutz, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1983. – b)  $\nu_{\text{Acyl}}$  1640 (5) bzw. 1627 (6).  
 [9] K. H. Theopold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 464.  
 [10] R. Korswagen, R. Alt, D. Speth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1049.  
 [11] M. Röper, H. Strutz, W. Keim, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) C5.  
 [12] Über eine direkte CH<sub>2</sub>-CO-Wechselwirkung wurde kürzlich berichtet: E. D. Morrison, G. R. Steinmetz, G. L. Geoffroy, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4104.  
 [13] J. Hackenbruch, W. Keim, M. Röper, H. Strutz, *J. Mol. Catal.*, im Druck; T. H. Maugh II, *Science* 220 (1983) 1032.

## Struktur eines neuen $\mu_3$ -Oxo-Fe<sup>III</sup>Cr<sup>III</sup>-Glycin-Komplexes\*\*

Von William Clegg, O. Mi Lam und Brian P. Straughan\*

Dreikernige Übergangsmetallkomplexe mit einer zentralen Oxo-Dreifachbrücke und peripheren Carboxylat-liganden sind von Vanadium<sup>[1]</sup>, Chrom<sup>[2]</sup>, Mangan<sup>[3]</sup> und Eisen<sup>[2]</sup> bekannt; es gibt Spezies, die verschiedene Metallatome enthalten, und auch solche, in denen die Metallatome gemischte Valenzzustände aufweisen. Bei den letztgenannten Spezies interessiert vor allem, ob die unterschiedlichen Valenzzustände lokalisiert sind („valence trapping“) oder Strukturen höherer Symmetrie mit äquivalenten Metallatomen vorliegen. Bisher wurde noch über keine Kristallstrukturanalyse für ein Heterometallsystem des Typs (M<sup>III</sup>)<sub>2</sub>M<sup>II</sup> berichtet.

Unter biochemischem Aspekt kommt die Struktur des  $\mu_3$ -Oxo-Fe<sup>III</sup>-Alanin-Komplexes **1** als ein Modell für den eisenhaltigen „Kern“ von Ferritin in Betracht<sup>[4]</sup>. Der Komplex **1** enthält das L-Alanin als Zwitterionen, an deren koordinativer Bindung die Stickstoffatome nicht beteiligt sind.



Bei Untersuchungen an Metallkomplexen von Carboxylaten und Aminosäuren haben wir jetzt sehr große (1–1.5 cm), dunkelrot-braune Kristalle der Verbindung **2** erhalten; sie entstehen, wenn eine warme wäßrige Lösung (60°C) von Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Glycin (Molverhältnis 1:2:6) nach dem Abkühlen aufbewahrt und der Vorgang Erwärmen-Abkühlen während zwei Monaten mehrmals wiederholt wird. Die Elementaranalyse (C, H, N, Fe) bestätigt die Zusammensetzung von **2**, die Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall zeigt den Aufbau des kationischen Dreikernkomplexes (Abb. 1).

Ein Strukturvergleich von **2** und anderen Komplexen mit *triangulo*-Anordnung von Metallatomen führt zu bemerkenswerten Ergebnissen:

1) Im Kristall von **2** sind die Fe<sub>2</sub>Cr-Dreiecke *geordnet*, was in den thermischen Parametern zum Ausdruck kommt (Verfeinerung mit drei Fe-Atomen ergibt für ein Atom einen wesentlich höheren Temperaturfaktor). Die vier symmetrieäquivalenten Kationen in jeder Elementarzelle sind so angeordnet, daß alle Cr-(μ<sub>3</sub>-O)-Bindungen in eine von

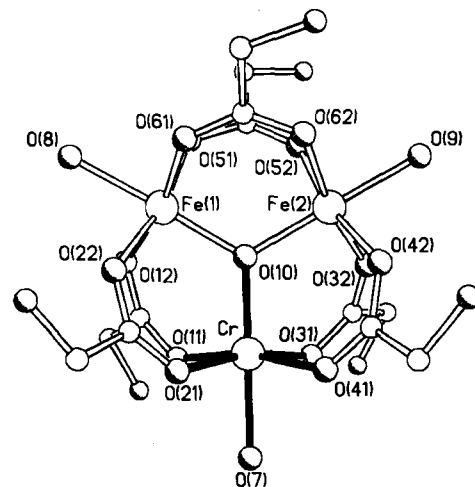


Abb. 1. Struktur des komplexen Kations [Fe<sub>2</sub>Cr(μ<sub>3</sub>-O)(glycin)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> von **2** im Kristall. Raumgruppe Cc, *a* = 19.576(5), *b* = 14.555(3), *c* = 19.812(5) Å, β = 106.80(2)°, *Z* = 4; *R* = 0.074 für 6632 Reflexe mit *F* > 4σ(*F*). Wichtige Abstände [Å]: Cr–O10 1.900(2), Fe1–O10 1.910(2), Fe2–O10 1.921(4), Cr–O7 2.043(9), Fe1–O8 2.053(6), Fe2–O9 2.079(7), Cr···Fe1 3.322(3), Cr···Fe2 3.288(3), Fe1···Fe2 3.316(3), Mittelwert Cr–O(Glycin) 2.03(2), Mittelwert Fe–O(Glycin) 2.01(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50867, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

zwei Richtungen (gemeinsamer Winkel 35.4°) orientiert sind. Diese Orientierung deutet auf einen magnetischen Ordnungszustand hin.

2) Der Austausch eines Fe-Atoms im dreikernigen Kation durch ein Cr-Atom hat keinen wesentlichen Einfluß auf die dreizählige Symmetrie der zentralen Koordinationseinheit; die etwas verzerrte Anordnung der Glycinliganden ist eine Folge der niedrigeren Symmetrie der gesamten Kristallstruktur.

3) Die Struktur solcher Komplexe erweist sich als weitgehend unabhängig von der genauen Natur der sauerstoffhaltigen Liganden (Carboxylat, Aminosäure, H<sub>2</sub>O etc.) an der Peripherie der dreikernigen Einheit und auch von der Natur des Gegenions (ClO<sub>4</sub><sup>−</sup>, NO<sub>3</sub><sup>−</sup> etc.).

Im Fe<sub>2</sub>Cr(μ<sub>3</sub>-O)-Glycin-Komplex **2** finden wir für die Abstände M···M den Mittelwert 3.309(3) Å. Bei analogen Acetat-Komplexen von Cr<sup>III</sup> und Fe<sup>III</sup> ist der entsprechende Wert sehr ähnlich (3.274–3.307 Å)<sup>[2]</sup>. Bei gemischt-valenten Analoga (M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup>) von Ruthenium<sup>[5]</sup>, Chrom<sup>[6]</sup> und Mangan<sup>[7]</sup> ist der mittlere Abstand M···M etwas größer (3.329–3.363 Å). In Abwesenheit direkter Metall-Metall-Bindungen scheinen die geometrischen Parameter der zentralen Koordinationseinheit solcher Komplexe vor allem von der Größe des μ<sub>3</sub>-O-Atoms bestimmt zu werden, denn der mittlere Abstand M···M bei [Pd<sup>II</sup>(acetat)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>O·5 H<sub>2</sub>O, einem Komplex ohne zentrale Oxo-Dreifachbrücke, beträgt nur 3.154 Å<sup>[8]</sup>. Hingegen sind in den doppelt oxo-überdachten Dreikernkomplexen von Molybdän<sup>[9]</sup> und Wolfram<sup>[10]</sup> mit Metall-Metall-Wechselwirkungen die Bindungslängen M–M wesentlich kleiner (2.766 bzw. 2.745 Å); aus sterischen Gründen erscheint hier der Aufenthalt eines zentralen Sauerstoffatoms in der Ebene des umgebenden M<sub>3</sub>-Dreiecks nicht möglich.

Eingegangen am 1. März 1984 [Z 731]

[\*] Dr. B. P. Straughan, O. M. Lam  
 Department of Inorganic Chemistry  
 University of Newcastle upon Tyne  
 Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)

Dr. W. Clegg  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. O. M. L. dankt der University of Newcastle upon Tyne für eine Ridley Fellowship.

CAS-Registry-Nummern:  
 2: 90295-75-3.

[1] F. A. Cotton, G. E. Lewis, G. N. Mott, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3127.

[2] B. N. Figgis, G. B. Robertson, *Nature (London)* 205 (1965) 694; S. C. Chang, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr. B* 26 (1970) 673.