

- Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 83–85; n) T. Tsuda, M. Miwa, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3734–3736; o) N. S. Nudelman, A. A. Vitale, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 143–156; N. S. Nudelman, T. O. Perez, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 133–134; N. S. Nudelman, F. Doctorovich, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, *1233*–*1238*; P. Viruela-Martin, R. Viruela-Martin, F. Tomás, N. S. Nudelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10110–10116; p) D. Seyerth, R. M. Weinstein, R. C. Hui, W. L. Wang, C. M. Archer, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5620–5629; q) D. Seyerth, R. C. Hui, W. L. Wang, *ibid.* **1993**, *58*, 5843–5845 und dort zit. frühere Arbeiten von D. Seyerth et al.
- [2] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 690–700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 639–649.
- [3] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, S. Gronert, A. Streitwieser, Jr., M. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2553–2559.
- [4] a) H. M. Walborsky, G. E. Niznik, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 778; b) H. M. Walborsky, W. H. Morrison III, G. E. Niznik, *ibid.* **1970**, *92*, 6675–6676; c) Y. Ito, T. Matsura, M. Murakami, *ibid.* **1987**, *109*, 7888–7890; d) H. Watanabe, F. Yan, T. Sakai, K. Uneyama, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 758–761.
- [5] a) D. Hoppe, U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 290–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 300–301; b) B. E. Maryanoff, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1986**, *45*; c) A. I. Meyers, *Heterocycles in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1974**.
- [6] a–c) E. J. Corey, D. Boger, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *1*, 5–8, 9–12, 13–16; d) J. V. Metzger, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1979**, *34*, Part 1–3.
- [7] Neuere Übersicht: A. Dondoni, *Synthesis* **1993**, 1162–1176, zit. Lit.
- [8] η^1 - und η^2 -gebundene elektrophile Formylkomplexe mit Übergangsmetallverbindungen sind länger bekannt: a) G. Fachinetti, C. Floriani, F. Macchetti, S. Merlini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 522–523; b) Übersicht: J. A. Gladysz, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 1–38; c) E. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [9] Kristallstrukturdaten von $[7 \cdot \text{Glyme}]_2$ ($C_{22}H_{40}Li_2N_2O_4S_2$, $M = 474.56$): orthorhombisch, *Pbc*a, $a = 1226.5(1)$, $b = 1454.4(2)$, $c = 3244.4(6)$ pm, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.089 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_K) = 18.69 \text{ cm}^{-1}$. Kristallgröße $0.6 \times 0.4 \times 0.2$ mm, ENRAF-NONIUS-CAD4-Diffraktometer (Cu_K -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, $T 208 \text{ K}$); 3631 gemessene unabhängige Reflexe. Lösung mit Direkten Methoden [10a], Verfeinerung mit allen Daten mit F^2 -Werten [10b] zu $wR2 = 0.1654$ ($w^{-1} = [\sigma^2(F_0^2 + (0.1145P)^2 + 2.0401P)]$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$), alle Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome außer denen am Heterocyclus auf berechneten Positionen mit festen isotropen Temperaturfaktoren. Der konventionelle R -Wert errechnet sich zu 0.0598 für 3117 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX II und einer DEC AXP 3000-300 durchgeführt [11, 12]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380063 angefordert werden.
- [10] a) *SHELXTL-PLUS (VMS)*, Vers. 4.21, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1990**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen, **1993**.
- [11] A. L. Spek, *PLATON 94*, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht, **1994**.
- [12] E. Keller, *SCHAKAL-88B*, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, **1988**.
- [13] L. Nygaard, E. Astrup, J. H. Hog, R. C. Maheshwari, C. H. Nielsen, I. B. Petersen, *J. Mol. Struct.* **1971**, *8*, 225–233.
- [14] a) A. J. Ardengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. J. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641–6649; b) A. J. Ardengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1991**, *113*, 361–363; c) A. J. Ardengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530–5534; d) A. J. Ardengo III, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W. Zilm, *ibid.* **1994**, *116*, 6361–6367 (siehe auch [15]).
- [15] Stabile Carbene sind auch isoliert worden von A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466; b) siehe auch: M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 691–693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674, zit. Lit.
- [16] C-Li-Abstände > 250 pm werden häufig nicht mehr als Bindungen bezeichnet; G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 286–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 277–297.
- [17] Auch N1-C3 (N2-C10) wird um 2.2 (2.0) pm länger. Bei S1-C2(S2-C9) bleiben die Abstände im wesentlichen gleich (± 0.5 pm), während sich C2-C3 (C9-C10) etwas verkürzt (2.5 (1.9) pm).
- [18] a) C. W. Bauschlicher, Jr., H. F. Schaefer III, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7106–7110; b) D. Feller, W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4987–4992; c) D. A. Dixon, *ibid.* **1986**, *90*, 54–56; d) B. T. Luke, J. A. Popie, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apelquist, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 270–284.
- [19] B. Lachmann, H. Steinmaus, H.-W. Wanlick, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 4085–4090, zit. Lit., haben nucleophile Carbene des Strukturtyps 9 erstmals studiert.
- [20] Auf die große Bedeutung der analogen Thiazol-Carbene (allgemeine Struktur: Austausch von Li in 7 gegen einen Substituenten R) in biochemischen [20a–d] und anderen Prozessen [20e–g] kann hier nur anhand von einigen Literaturstellen hingewiesen werden: a) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726; b) A. Schnellenberger, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1982**, *378*, 51; c) C. J. Suckling, *Chem. Soc. Rev.* **1984**, *13*, 97–129; d) R. Kluger, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 863–876; e) H. Stetter, H. Kuhlmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 539; f) P. Haake, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2939–2940; g) T. Matsumoto, M. Ohishi, S. Inoue, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 603–606.
- [21] a) A. J. Ardengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724–9726; b) *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541–1542; c) *Organometallics* **1993**, *12*, 3405–3409; d) G. Alcaraz, R. Reed, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1354–1355; e) N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045; f) A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, C. J. Carrano, L. M. Mokry, M. R. Bond, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 584–586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 578–580; g) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, P. H. van Rooyen, P. J. Olivier, J. G. Toerien, *ibid.* **1994**, *106*, 687–688 bzw. **1994**, *33*, 672–673, zit. Lit.
- [22] A. J. Ardengo III, M. Tamm, persönliche Mitteilung, 11. Juli 1994. Wir danken A. J. Ardengo III vielmals für die Überlassung der Daten von 10.
- [23] MP2/6-31G*-Modellrechnungen bestätigen den vernachlässigbaren Einfluß der Komplexierung durch Li⁺ als Lewis-Säure auf die Struktur. So beträgt z.B. der N-C-S-Winkel in Lithiothiazol (stabilisiert Singulett) 107.9°, während für einen Lithiothiazol · LiOH-Komplex 108.6° errechnet werden. Zum Vergleich: Für 8 (gemessen 115.1°) berechnet man 115.4°.
- [24] Über die berechneten Strukturen des Li/O-Carbonoid-Modells Li-CH₂-OH haben wir an anderer Stelle berichtet [1]. Li ist C-O-verbrückt; 2. Li befindet sich nur an C; 3. es liegt H₂C · OH(Li) und 4. H₂C · LiOH vor] und für die Fälle 1–3 experimentelle Belege beigebracht; G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmler, W. Koch, *Chem. Ber.* **1993**, *125*, 2265–2273. Mit [7 · Glyme]₂ und 10 ist nun auch die vierte (sehr energiereiche) Modell-Struktur experimentell verifiziert.
- [25] H. G. Raubenheimer, F. Scott, M. Roos, R. Otte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1722; H. G. Raubenheimer, F. Scott, G. J. Krüger, J. G. Toerien, R. Otte, W. van Zyl, I. Taljaard, P. Oliver, L. Linford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.

Ein ringförmiger Eisen(III)-Komplex mit [12]Metallakrone-6-Struktur und einem oktaedrisch koordinierten Natrium-Ion im Zentrum **

Andrea Caneschi, Andrea Cornia und Stephen J. Lippard *

Die Mechanismen der hydrolytischen Aggregation von Eisen(III) in wäßrigem Medium wurden in den letzten zehn Jahren mehrfach untersucht^[1]. Eine mögliche Strategie besteht in der Kontrolle der Aggregation, die schließlich zu Niederschlägen führt, die einen Ausschnitt aus dem Kristallgitter von α -FeO(OH) (Goethit) enthalten, durch die Verwendung geeigneter mehrzähniger organischer Liganden. Auf diese Weise wurde eine Vielzahl von mehrkernigen Oxoeisen-Aggregaten aus wäßrigen^[2, 3] oder nichtwässrigen Lösungen^[4, 5] isoliert. Insbesondere wurden neue Synthesetechniken entwickelt, die die hydrolytische Polymerisation von Eisen(II)/Eisen(III) in nichtwässrigen Lösungsmitteln nutzen, um Poly(oxoeisen)-Aggregate aufzubauen, die als Modelle für den Ferritinkern dienen können^[5]. Große Polyeisenkomplexe sind auch für die

[*] Prof. S. J. Lippard

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/258-8150

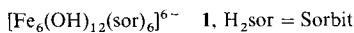
Dr. A. Caneschi
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze (Italien)

A. Cornia
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Modena (Italien)

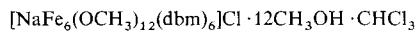
[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. A. Caneschi dankt dem Consiglio Nazionale delle Ricerche Comitato Nazionale Scienze Chimiche für ein Stipendium für den Forschungsaufenthalt am MIT.

Synthese magnetischer Partikel mit Nanometergröße interessant^[6]. Darüber hinaus lassen die Möglichkeiten, durch hydrolytische Prozesse dünne Schichten von Eisenoxiden zu erzeugen^[7], derartige Teilchen auch für die Materialwissenschaften attraktiv erscheinen.

Untersuchungen in Lösung haben Hinweise auf die Existenz einer ringförmigen, sechskernigen Eisen(III)-Spezies mit der wahrscheinlichen Formel **1** gegeben, in der die Metallatome



durch je zwei Hydroxoliganden verbunden sind. Ein solches Komplex-Anion könnte für das reversibel auftretende Gelieren ursächlich sein, das man bei vorsichtigem Neutralisieren einer konzentrierten, alkalischen, wässrigen Lösung von Eisen(III) und Sorbit beobachten kann^[8]. Wir berichten nun über die Synthese und Charakterisierung der sechskernigen Eisen(III)-Verbindung **2**. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, daß **2** ge-



2, Hdbm = Dibenzoylmethan

nau die gleiche Ringstruktur aufweist, wie sie für den $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ -Kern in **1** vorgeschlagen wurde, und daß dieser Ring überraschenderweise als Wirt für ein Natrium-Ion dient^[9]. **2** ist daher ein echtes Beispiel für den [12]Metallakrone-6-Strukturtyp^[10].

Das Kristallgitter von **2**^[11] setzt sich aus zentrosymmetrischen Kationen $[\text{NaFe}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{dbm})_6]^+$ (Abb. 1) sowie fehlgeordneten Chlorid-Ionen, Chloroform- und Methanolmolekülen zusammen. Die sechs Eisenatome sind an den Ecken eines nahezu regulären Sechsecks angeordnet; die Fe-Fe-Abstände liegen im Bereich von 3.18–3.20 Å, die Innenwinkel des Sechsecks zwischen 119.5 und 120.5°, und die mittlere Abweichung von der besten Ebene durch die Atome ist ± 0.024 Å. Der Durchmesser des Rings, definiert als der mittlere Abstand zweier gegenüberliegender Eisenatome, beträgt 6.39(2) Å.

Bis(methoxy)-Brücken verbinden benachbarte Eisenatome. Die beiden verbleibenden Positionen der verzerrt oktaedrischen Koordinationsphäre eines jeden Eisen(III)-Zentrums werden von einem chelatisierenden Dibenzoylmethanido-Liganden besetzt. Benachbarte Fe_2O_2 -Ebenen (definiert durch jeweils ein Paar von Methoxoliganden und die daran gebundenen Eisenatome) sind gegeneinander verdreht und bilden mit der gemittelten Fe_6 -Ebene Diederwinkel von 120–121°. Daher liegen in jeder der beiden Schichten aus sechs Methoxo-Sauerstoffatomen – eine über und eine unter der durch die Eisen(III)-Zentren gebildete Ebene – drei Atome näher an der virtuellen C_6 -Symmetrieachse des Hexamers als die anderen drei. Die entsprechenden O-C-Vektoren stehen mit Winkeln von 86.0–87.6° nahezu senkrecht auf der gemittelten Ringebene. Die übrigen sechs Methoxoliganden sind von Zentrum des Rings weggerichtet, und ihre O-C-Vektoren bilden bemerkenswert spitze Winkel von 45.8–53.8° mit der Ringebene.

Das Natrium-Ion liegt auf einer speziellen Lage der $\bar{1}$ -Symmetrie in der Ringmitte, wie aus Differenz-Elektronendichtekarten zweifelsfrei folgt. Es ist von einem verzerrt oktaedrischen Käfig aus Sauerstoffatomen ($\text{O}_1, \text{O}_1', \text{O}_4, \text{O}_4', \text{O}_5$ und O_5') der verbrückenden Methoxoliganden umgeben (Abb. 2). Die Na-O-Abstände (2.34–2.37 Å) weisen auf erhebliche Wechselwirkungen des Natrium-Ions mit dem Wirkäfig hin. Daher sind die Fe-OCH₃-Abstände bei den mit dem Natrium-Ion wechselwirkenden Methoxoliganden etwas länger als bei den übrigen (Abb. 1). Die O-Na-O- und O-Fe-O-Winkel in den viergliedrigen Ringen liegen im Bereich von 78–79° bzw. 94–95°.

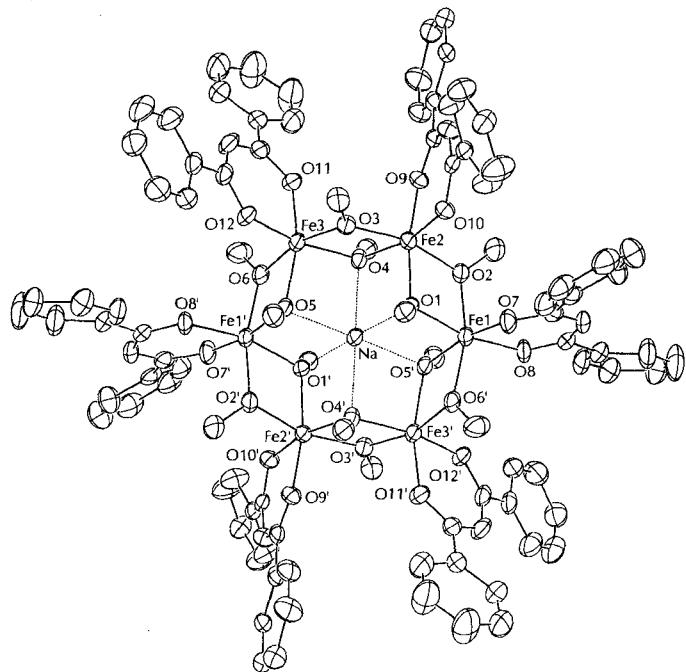


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Kations in **2** mit Atombeschriftung. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ein Inversionszentrum verbindet gestrichene und ungestrichene Atome. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe-O1 2.022(3), Fe1-O2 2.005(5), Fe1-O5' 2.019(3), Fe1-O6' 2.003(5), Fe1-O7 1.983(3), Fe1-O8 1.975(4), Fe2-O1 2.029(5), Fe2-O2 2.001(3), Fe2-O3 2.016(4), Fe2-O4 2.025(3), Fe2-O9 1.998(5), Fe2-O10 1.977(3), Fe3-O3 2.003(3), Fe3-O4 2.027(4), Fe3-O5 2.032(5), Fe3-O6 2.007(3), Fe3-O11 1.979(5), Fe3-O12 1.996(4), Fe1-Fe2 3.184(1), Fe1'-Fe3 3.197(1), Fe2-Fe3 3.201(1), Na-O1 2.338(3), Na-O4 2.374(4), Na-O5 2.341(3); O1-Fe1-O2 75.5(2), O1-Fe1-O5' 94.4(1), O2-Fe1-O5' 93.1(2), O6'-Fe1-O1 94.7(2), O6'-Fe1-O5' 75.1(2), O7-Fe1-O1 89.5(1), O7-Fe1-O2 99.8(2), O7-Fe1-O6' 92.3(2), O8-Fe1-O2 92.5(2), O8-Fe1-O5' 93.0(1), O8-Fe1-O6' 98.4(2), O8-Fe1-O7 85.9(1), O4-Fe2-O3 74.9(1), O9-Fe2-O4 89.2(2), O9-Fe2-O3 99.6(2), O10-Fe2-O3 91.6(1), O10-Fe2-O9 86.9(2), O10-Fe2-O2 99.7(1), O10-Fe2-O1 92.5(2), O2-Fe2-O9 92.5(2), O2-Fe2-O4 94.8(1), O1-Fe2-O2 75.5(2), O3-Fe2-O1 92.7(2), O4-Fe2-O1 94.3(1), O4-Fe3-O3 75.1(1), O5-Fe3-O3 95.4(2), O5-Fe3-O4 95.0(2), O6-Fe3-O4 92.8(1), O6-Fe3-O5 74.7(2), O11-Fe3-O3 101.3(2), O11-Fe3-O4 92.6(2), O11-Fe3-O6 89.7(2), O12-Fe3-O3 89.9(1), O12-Fe3-O5 90.1(2), O12-Fe3-O6 102.6(1), O12-Fe3-O11 86.6(2), Fe1-Fe2-Fe3 119.51(3), Fe2-Fe3-Fe1' 119.90(3), Fe3'-Fe1-Fe2 120.52(3), O4-Na-O1' 101.8(1), O5-Na-O1' 78.6(1), O5-Na-O4 78.8(1), O1-Na-O5 101.4(1), O1-Na-O4 78.2(1), O5-Na-O4' 101.2(1).

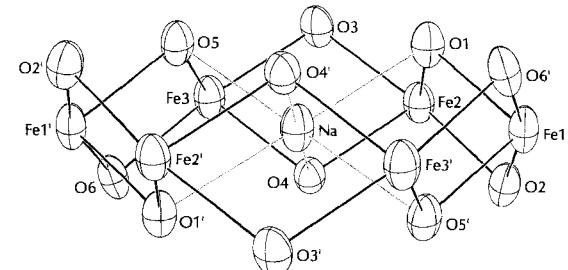
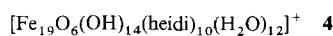
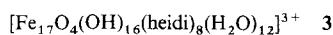


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des Eisen-Sauerstoff-Kerns des Kations in **2** mit Atombeschriftung. Ein Inversionszentrum verbindet gestrichene und ungestrichene Atome. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Verbindung **2** gibt bei der Temperatur des flüssigen Heliums kein ESR-Signal, was auf einen diamagnetischen Grundzustand ($S = 0$) hinweist. Bei höheren Temperaturen erscheint ein breites Signal bei $g = 2$. Erste Messungen der magnetischen Suszeptibilität sind mit diesen Beobachtungen in Einklang und zeigen globale antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Eisen(III)-Zentren ($J = 20 \text{ cm}^{-1}$; $\mathcal{H} = J \sum_{i>j} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$).

Die Ringstruktur von **2** ist in der Übergangsmetallchemie nicht neu^[12, 13] und ähnelt der sechskernigen Nickel(II)- und Palladium(II)-Alkanthiolate^[13]. Während bei den mehrkernigen Eisen-Schwefel-Komplexen ringförmige Strukturen gut bekannt sind^[14], war $[\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$ der einzige bislang bekannte ringförmige Komplex mit Sauerstoffbrücken^[15]. Unser Komplex **2**, der einen ausschließlich Alkoxo-verbrückten $[\text{Fe}_6(\text{OCH}_3)_{12}]^{6+}$ -Kern aufweist, ist ein besonders gutes Modell für ringförmige Zwischenprodukte, wie sie für die Polyalkoholbeschleunigte Hydrolyse von Eisen(III)-Salzen vorgeschlagen wurden^[16]. Darüber hinaus kann dieser Kern als anorganisches Analogon zu [12]Krone-6 betrachtet werden, da er ein Alkalimetall-Ion als Gast in einem hochsymmetrischen Hohlraum beherbergen kann, der ausschließlich aus den Sauerstoffdonoren der einzähnigen Brücken gebildet wird. Ein ähnlich eingeschlossenes Natrium-Ion wurde in einem ringförmigen Hexakupfer(II)-Komplex gefunden, dessen Struktur aber aufgrund zweizähnig verbrückender Liganden etwas komplizierter ist. Daher ist seine Ähnlichkeit mit [12]Krone-6 weniger deutlich ausgeprägt. Es wurden auch noch andere anorganische Systeme als Metalla-Kronenether beschreiben, in denen jedoch zusätzliche Brückenliganden notwendig sind, um den Wirt-Gast-Komplex zu stabilisieren^[10, 16, 17].

Schließlich möchten wir anmerken, daß die Topologie vom Anderson-Typ^[18] der Eisen(III)-Zentren und des Natrium-Ions in **2** an den Kern $[\text{Fe}_7(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_4\{\mu_3\text{-O}\}\text{Fe}]^{13+}$ erinnert, der in den Komplex-Kationen **3** und **4** gefunden wurde^[3].



Diese Einheit kann als Teil eines zweidimensionalen AX_2 -Gitters betrachtet werden, wie es in CdI_2 vorliegt, das einige Ähnlichkeiten mit der Struktur des Goethit aufweist. Eine ähnliche Anordnung von Metallzentren, die durch $\mu_3\text{-OCH}_3$ - und $\mu_2\text{-OPh}$ -Liganden verknüpft sind, wurde bei einem siebenkernigen Eisen(II)-Aggregat nachgewiesen^[19]. Eine Besonderheit dieser Systeme, besonders gut an Kalottenmodellen von **2**, **3** und **4** zu erkennen, ist die flache, scheibenartige Struktur mit einer hydrophoben Hülle aus den organischen Liganden. Die große Neigung von Sauerstoffatomen, hexagonal dichteste Kugelpackungen zu bilden, wird durch die Anwesenheit organischer Bauelemente nicht gemindert.

Eingegangen am 20. September 1994 [Z 7329]

Stichworte: Eisenverbindungen · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Magnetische Eigenschaften · Wirt-Gast-Chemie

- [1] K. S. Hagen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1010; S. J. Lippard, *ibid.* **1988**, *100*, 353 bzw. **1988**, *27*, 344; S. J. Lippard, *Chem. Br.* **1986**, *22*, 222.
- [2] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 77; D. L. Jameson, C. L. Xie, D. N. Hendrickson, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 740; C. J. Harding, R. K. Henderson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 570.
- [3] S. L. Heath, A. N. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 191.
- [4] J. K. McCusker, C. A. Christmas, P. M. Hagen, R. K. Chadha, D. F. Harvey, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6114; J. K. McCusker, J. B. Vincent, E. A. Schmitt, M. L. Mino, K. Shin, D. K. Coggin, P. M. Hagen, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1991**, *113*, 3012; K. Hegetschweiler, H. W. Schmalz, H. M. Streit, V. Gramlich, H.-U. Hund, I. Erni, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1299; K. Hegetschweiler, H. W. Schmalz, H. M. Streit, W. Schneider, *ibid.* **1990**, *29*, 3625; V. S. Nair, K. S. Hagen, *ibid.* **1992**, *31*, 4048; N. Kitajima, H. Amagai, N. Tamura, M. Ito, Y. Morooka, K. Heerwegh, A. Pénicaud, R. Mathur, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *ibid.* **1993**, *32*, 3583.

- [5] K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1510; *Science* **1993**, *259*, 1302; W. Micklitz, V. McKee, R. L. Rardin, L. E. Pence, G. C. Papaefthymiou, S. G. Bott, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8061; W. Micklitz, S. J. Lippard, *ibid.* **1989**, *111*, 6856; W. A. Armstrong, M. E. Roth, S. J. Lippard, *ibid.* **1987**, *109*, 6318; S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *ibid.* **1987**, *109*, 3337; S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Nature* **1986**, *319*, 666.
- [6] G. C. Papaefthymiou, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 10366; C. D. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hanke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3099.
- [7] C. J. Brinkler, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, **1990**; M. Guglielmi, G. Principi, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, *48*, 161.
- [8] W. Schneider, *Chimia* **1988**, *42*, 9; *Comments Inorg. Chem.* **1984**, *3*, 205.
- [9] Die Reaktion von FeCl_3 (1.622 g, 10 mmol) mit 1 Äquivalent Hdmb (2.243 g, 10 mmol) und 4 Äquivalenten Natriummethanolat in 150 mL wasserfreiem Methanol führt zu einem gelben Niederschlag. Dieser kann aus einer Methanol/Chloroform-Lösung durch langsames Verdunsten umkristallisiert werden, wobei in 30% Ausbeute große, orangefarbene Prismen von **2** erhalten werden, deren Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse ausreicht. Nach Entfernen des im Kristall gebundenen Methanols im Vakuum gab die Verbindung befriedigende Elementaranalysen (C, H, Fe, Na, Cl) für die Formel $[\text{Na}-\text{Fe}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{dbm})_6]\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_3$, UV ($1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ in CHCl_3): $\lambda = 255$, 275, 308, 403, 482 nm. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3280$ (r), 1590 (s), 1530 (s), 1515 (s), 1305 (s), 1220 (m), 1065 (m), 1015 (s), 935 (w), 745 (s), 710 (m), 675 (m), 610 (w), 450 cm^{-1} (s).
- [10] M. Lah, V. L. Pecoraro, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *11*, 59.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{Fe}_6\text{Cl}_4\text{NaC}_{11.5}\text{H}_{15}\text{O}_{36}$, $M_r = 2609.33$; Kristallgröße: $0.3 \times 0.5 \times 0.5$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 28.812(4)$, $b = 17.158(3)$, $c = 28.368(5) \text{ \AA}$, $\beta = 120.33(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 12105(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.431 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{exp.}} = 1.42(1) \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.1 \text{ cm}^{-1}$, 11190 unabhängige Reflexe; mit 8891 als beobachtet eingestuften ($F^2 > 3\sigma(F^2)$), die bei 150 K gesammelt wurden, erhielt man $R = 0.071$ und $R_w = 0.082$. Maximale Restelektronendichte: 1.06 e A^{-3} . Einige weniger intensive Peaks außerhalb des Clusters wurden den stark fehlgeordneten Methanolmolekülen zugeordnet und isotrop verfeinert. Alle übrigen Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Das Chlorid-Ion und das Chloroformmolekül wurden nicht lokalisiert. Wasserstoffatome wurden auf festen Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren ($B(H) = 1.2 B_{\text{eq.}}$ (C)) berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] R. N. Grimes, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1289; J. R. Carruthers, K. Prout, F. J. C. Rossotti, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 2044; J. Galy, A. Mosset, I. Grenthe, I. Puigdomènech, B. Sjöberg, F. Hultén, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 380; G. A. Ardizzoia, M. A. Angaroni, G. La Monica, F. Cariati, M. Moret, N. Masciocchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1021; U. Müller, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 692; O. I. Shchegolikhina, A. A. Zhdanov, V. A. Igonin, Yu. E. Ovchinnikov, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, *Metalloorgan. Khim.* **1991**, *4*, 74; V. A. Igonin, O. I. Shchegolikhina, S. V. Lindeman, M. M. Levitsky, Yu. T. Struchkov, A. A. Zhdanov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 423, 351.
- [13] P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel, B. C. Crosse, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5251; R. O. Gould, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 875; N. R. Kunchar, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1623; E. W. Abel, B. C. Crosse, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1377; I. G. Dance, M. L. Scudder, R. Secomb, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1201.
- [14] J.-F. You, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2697; J.-F. You, B. S. Snyder, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *ibid.* **1990**, *112*, 1067; W. Saak, G. Henkel, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 150.
- [15] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 821.
- [16] A. J. Blake, R. O. Gould, P. E. Y. Milne, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1453; A. J. Blake, R. O. Gould, C. M. Grant, P. E. Y. Milne, D. Reed, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 195.
- [17] M. S. Lah, M. L. Kirk, W. Hatfield, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1606; M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7258; B. R. Gibney, A. J. Stennler, S. Pilotek, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 6008.
- [18] H. T. Evans, Jr., *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2095.
- [19] V. S. Nair, A. Kitaygorodskiy, K. S. Hagen, *Abstracts, 206th ACS National Meeting* (Chicago), 1993.