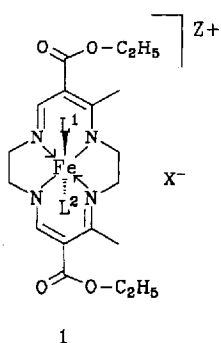


- [4] a) R. Diercks, J. Kopf, H. tom Dieck, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 363–365; eigene Analysen der Strukturdaten zeigen das Vorliegen von Dimeren, die durch vier Wasserstoffbrücken – wie in **1** – verknüpft sind; b) H. Görls, B. Schulz, U. Rosenthal, W. Schulz, *Cryst. Res. Technol.* **1988**, *23*, 25–33; c) U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 135–138.
[5] K.-R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5691–5699.
[6] G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *60*, 677–690.
[7] a) H. tom Dieck, A. M. Lauer, L. Stamp, R. Diercks, *J. Mol. Catal.* **1986**, *35*, 317–325; b) D. Walther, D. Braun, W. Schulz, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 270–282.
[8] Korrekte Elementaranalysen (C, H, Ni).
[9] J. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1.

Orientierungswechsel axialer Imidazolliganden in einem Cytochrom-b-Modellkomplex in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Metallzentrums**

Frank Wiesemann, Ralf Wonnemann, Bernt Krebs*, Heike Keutel und Ernst-G. Jäger*

Eisenkomplexe mit anionischen Tetraazamakrocyclen vom Typ der Schiff-Basen als Liganden zeigen eine besonders enge Verwandtschaft mit Eisenporphyrinen, wenn die höhere σ - und π -Basizität dieser Liganden^[1, 2] durch die elektronenziehende Wirkung freier, *meso*-ständiger Carbonylsubstituenten (COOEt in **1**, COE in den stärker hydrophilen Acetylderivaten^[3a]) weitgehend kompensiert wird. So bildet der Eisen(III)-Komplex **1b**, ähnlich wie Hämproteine vom Typ des Metmyoglobin, in Lösung stabile Addukte mit einer Vielzahl axialer Liganden, die in mobilen Gleichgewichten gegeneinander ausgetauscht werden können: Amine, Aminosäuren und N-Heterocyklen, Phosphane und Phosphite, Nitrile und Isonitrile, Hydroxid, Halogenide, Pseudohalogenide sowie weitere Anionen wie Nitrit, Sulfit, Thiosulfat, komplexe Cyanide und Ethinylderivate^[3b]. In dieser Hinsicht ist **1b** den häminhaltigen Eisenproteinen ähnlicher als das freie Häm in oder die meisten synthetischen Eisenporphyrine^[4].



	Z	X	L ¹	L ²
1a	0	—	HIm	HIm
1b	1	PF ₆	HIm	HIm
1c	1	I	—	—

[*] Prof. Dr. B. Krebs, F. Wiesemann, R. Wonnemann⁽⁺⁾
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-8366
Prof. Dr. E.-G. Jäger, H. Keutel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena
Telefax: Int. + 3641/6-35538

[+] Röntgenstrukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

Cytochrome der b-Gruppe, die eine Schlüsselstellung bei der vektoriiellen Ladungsübertragung in der Photosynthese und der Atmungskette einnehmen^[5, 6], enthalten Häm/Hämin mit Low-spin-Eisenzentren und mit zwei axial gebundenen Imidazolliganden. Für die Funktionen der Cytochrome sind vermutlich unterschiedliche, vom Valenzzustand des Zentralatoms abhängige Orientierungsmöglichkeiten der axialen Liganden relativ zu den äquatorialen Fe-N-Bindungen im Porphyringerüst von Bedeutung^[6–13]. Bei Low-spin-Eisen(III)-Porphyrinen findet man häufig die coplanare, über einer äquatorialen N-Fe-N-Achse liegende Anordnung (Abb. 1, Typ a)^[7, 8]. Sie sollte aufgrund von π -Wechselwirkungen zwischen dem halbbesetzten Metall- t_{2g} -Orbital und π -Orbitalen der Imidazolringe thermodynamisch bevorzugt sein^[8, 9]. Bei sterischer Hinderung oder fehlender π -Donorwirkung der axialen Liganden dominiert die zueinander senkrechte (Abb. 1, Typ b) oder coplanare Orientierung (Abb. 1, Typ c) zwischen den äquatorialen Donoratomen^[10]. Sie wird auch in den Eisen(II)-Komplexen gefunden^[11]. Nach NMR-spektroskopischen Befunden ist die Rotationsbarriere gering, wenn nicht zusätzliche Wechselwirkungen bestehen^[12]. Die zueinander senkrechte und über beiden N-Fe-N-Achsen liegende Anordnung (Abb. 1, Typ d) wird anhand von ESR-Daten für bestimmte b-Cytochrome postuliert^[7]. Sie könnte durch H-Brücken zwischen Imidazol und Carbonylgruppen des Proteins erzwungen sein. Experimentell konnte sie bisher nur in fehlgeordneten Kristallen eines Modellporphyrins mit unterschiedlichen Imidazolliganden wahrscheinlich gemacht werden^[13].

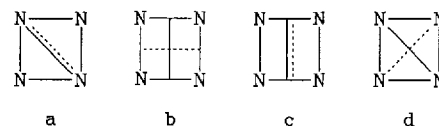


Abb. 1. Idealisierte Orientierungen der Ebenen axialer Imidazolliganden in Cytochrom-b-Modellkomplexen relativ zu den äquatorialen Fe-N-Bindungen im Eisenporphyringerüst [7–13].

Wir konnten die Eisenkomplexe **1a** und **1b** als Low-spin-bis(imidazol)-Addukte mit Eisen in den Oxidationsstufen II und III kristallin gewinnen und strukturanalytisch charakterisieren. Im Eisen(III)-Derivat **1b** wurde erstmals in reiner Form eine Orientierung der Imidazolringe gefunden, die annähernd Typ d in Abbildung 1 entspricht. Der Vergleich beider Strukturen zeigt eindrucksvoll, in welchem Maße ein Wechsel der Oxidationsstufe des Zentralatoms bei gleichbleibender erster Koordinationssphäre die Orientierung axialer Ligandenebenen (coplanar bei **1a**, fast senkrecht zueinander bei **1b**), die Lage peripherer Substituenten (Carbonylgruppen bei **1a** entgegengesetzt, bei **1b** gleichsinnig orientiert), die intermolekularen Wechselwirkungen (H-Brücken bei **1a** zu jeweils vier, bei **1b** zu jeweils zwei Nachbarmolekülen) und die dadurch bedingte Fernordnung (dreidimensionales Netzwerk bei **1a**, parallele, eindimensionale Molekülonenstränge bei **1b**) beeinflussen kann. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen für beide Verbindungen die Molekülstruktur, Abbildung 4 die Stereoprojektionen der Molekülanordnungen im Kristall.

Der Eisen(II)-Komplex **1a** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit dem Eisenatom im Inversionszentrum. Die Ethoxyketten der Estergruppen (O(2), C(7), C(8)) sowie die Methylgruppe am Ring (C(4)) liegen in einer 1:1-Fehlordnung vor. Die ¹H-NMR-Spektren der freien Liganden beweisen für die Methylgruppen (C(4a), C(4b)) die *cis*-Stellung^[14]. Das Eisen(III)-Deri-

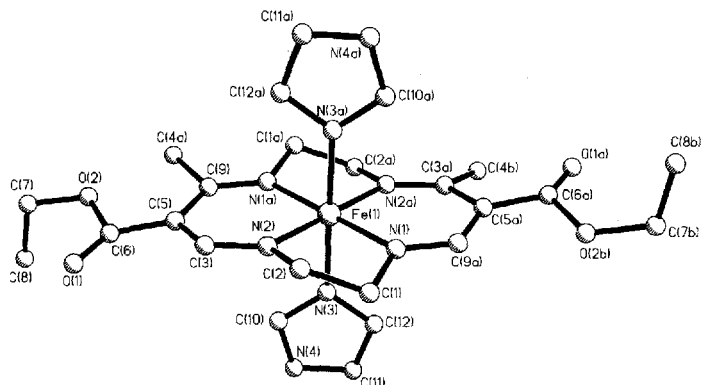


Abb. 2. Struktur von **1a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe(1)-N(1) 1.916(3), Fe(1)-N(2) 1.914(3), Fe(1)-N(3) 2.006(4), N(1)-C(1) 1.453(5), N(2)-C(2) 1.474(5), C(1)-C(2) 1.514(6), N(2)-C(3) 1.291(6), C(3)-C(5) 1.422(6), C(5)-C(9) 1.440(6), C(9)-N(1a) 1.300(5), C(5)-C(6) 1.421(6), C(6)-O(1) 1.202(7), C(6)-O(2) 1.465(10), C(10)-N(4) 1.345(6), N(4)-C(11) 1.353(6), C(11)-C(12) 1.362(6); N(1)-Fe(1)-N(2) 87.6(2), N(1)-Fe(1)-N(2a) 92.4(2), N(2)-Fe(1)-N(3) 91.14(15), N(1)-Fe(1)-N(3) 89.54(15), N(3)-Fe(1)-N(3a) 180.0; Torsionswinkel [°]: C(1a)-C(2a)-N(2a)-Fe(1) 31.2, Fe(1)-N(1)-C(2) -30.9, N(1)-Fe(1)-N(3a)-C(10a) 43.2, N(2)-Fe(1)-N(3)-C(10) 49.2, C(5)-Fe(1)-N(3)-C(12) -179.5, C(10)-N(3)-N(3a)-C(10a) -180.0, C(3)-C(5)-C(6)-O(1) -1.7.

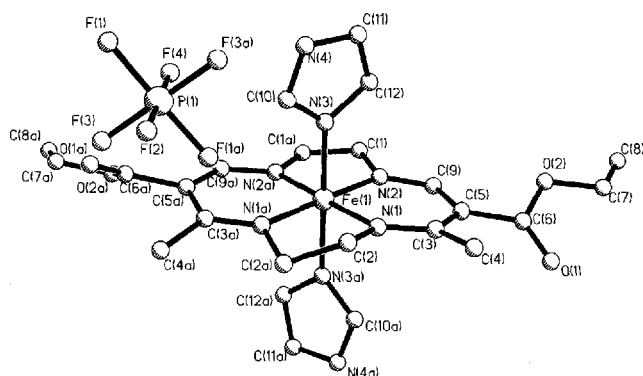


Abb. 3. Struktur von **1b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe(1)-N(1) 1.913(4), Fe(1)-N(2) 1.883(3), Fe(1)-N(3) 2.004(4), N(2)-C(1) 1.456(6), N(1)-C(2) 1.468(5), C(1)-C(1a) 1.431(10), C(2)-C(2a) 1.530(9), N(1)-C(3) 1.327(5), C(3)-C(5) 1.431(6), C(5)-C(9) 1.396(6), C(9)-N(2), 1.319(5), C(5)-C(6) 1.481(6), C(6)-O(1) 1.194(6), C(6)-O(2) 1.332(6), C(10)-N(4) 1.332(6), N(4)-C(11) 1.353(6), C(11)-C(12) 1.362(6); N(1)-Fe(1)-N(1a) 87.6(2), N(1)-Fe(1)-N(2) 93.84(15), N(2)-Fe(1)-N(3) 91.36(15), N(1)-Fe(1)-N(3) 87.93(15), N(3)-Fe(1)-N(3a) 177.2(2); Torsionswinkel [°]: C(1)-C(1a)-N(2a)-Fe(1) -9.4, Fe(1)-N(1)-C(2)-C(2a) 31.0, N(1)-Fe(1)-N(3a)-C(10a) -9.7, N(2a)-Fe(1)-N(3)-C(10) 84.1, C(5)-Fe(1)-N(3)-C(12) 27.3; C(10)-N(3)-N(3a)-C(10a) -105.3, C(3)-C(5)-C(6)-O(1) 32.7.

vat **1b** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$, die Atome Fe(1), P(1), F(2) und F(4) liegen auf der zweizähligen Drehachse. Die Anionen in **1b** zeigen keine Besonderheiten.

Das Zentralatom ist in beiden Fällen oktaedrisch koordiniert. Die äquatorialen Fe-N-Abstände sind mit 1.88–1.92 Å etwas kürzer als bei Porphyrinen (1.97–2.00 Å) und wie bei diesen fast unabhängig von der Oxidationsstufe. Die axialen Fe-N-Abstände liegen bei beiden Komplexen mit 2.00 Å in dem für Low-spin-Eisen(II)-Porphyrine charakteristischen Bereich und sind etwas größer als bei den meisten Low-spin-Eisen(III)-Porphyrinen (1.97 Å)^[8, 11]. Die Bindungswinkel am Eisen spiegeln die im Vergleich zum Porphyrin geringere Symmetrie des äquatorialen Liganden wider (alternierende Fünf- und Sechsringe). Das Zentralatom liegt jeweils exakt in der $[N_4]$ -Bindungsebene. Die Chelatsechsringe sind an den N-N-Verbindungslineien nur um 5–6° abgewinkelt.

Die Chelatfünfringe weisen bei **1a** die normale Halbsessel-Konformation auf; die Ethylenbrücken sind beide gleichsinnig

mit einem Torsionswinkel von 40° gegen die zentrale $[N_4]$ -Ebene verdreht. Die Bindungswinkel und der C-C-Abstand (1.51 Å) sind typisch für sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff. Im Gegensatz dazu zeigt bei **1b** nur die Ethylenbrücke auf der Seite der Methylsubstituenten den normalen Torsionswinkel (–40°). Der gegenüberliegende Chelatfünfring ist nahezu planar; die fast ideal ekliptische Konformation der Methylengruppen und der C-C-Abstand von 1.43 Å weisen auf Doppelbindungsanteile in der Ethylenbrücke durch Wechselwirkungen mit den π -Bindungssystemen der Chelatsechsringe – vielleicht auch mit dem unvollständig besetzten t_{2g} -Orbitalsatz des Zentralatoms – hin.

Außer dieser veränderten Ringkonformation sind folgende Unterschiede zwischen Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplex besonders auffällig:

1. Die Ebenen beider Imidazolringe stehen bei **1a** exakt coplanar zueinander und weisen genau auf die *meso*-Positionen der Sechsringe (vgl. Abb. 1, Typ c). Bei **1b** sind sie um 64° gegeneinander verdreht – fast bis über die äquatorialen N-Fe-N-Bindungsachsen entsprechend Abbildung 1, Typ d.
2. Die Estergruppen sind bei **1a** um jeweils 13° aus der zentralen $[N_4]$ -Ebene herausgedreht, die beiden Carbonylfunktionen weisen in entgegengesetzte Richtungen. Bei **1b** zeigen beide Estergruppen die für derartige Chelatkomplexe typische Orientierung mit der Carbonylfunktion in Richtung zur benachbarten Methylgruppe am Chelatring^[12, 15]. Sie sind stärker (um jeweils 32°) aus der zentralen $[N_4]$ -Ebene herausgedreht.
3. Die Kristallstruktur wird bei beiden Verbindungen durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Funk-

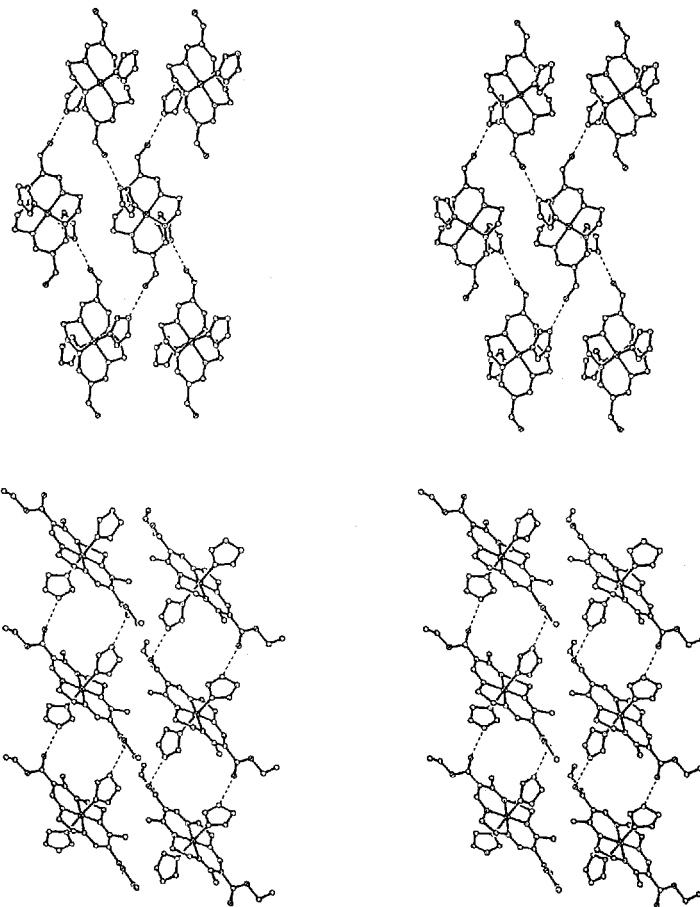


Abb. 4. Stereoprojektionen der Anordnungen von **1a** (oben) und **1b** (unten) im Kristallgitter. Zur besseren Übersichtlichkeit sind bei **1a** die fehlgeordneten Methyl- und Ethoxygruppen, bei **1b** die PF_6^- -Ionen weggelassen.

tionen der axialen Imidazole und den peripheren Carbonylgruppen am Makrocyclen geprägt (Abb. 4). Bei **1a** ist jedes Molekül über jeweils eine H-Brücke (N...O-Abstand 2.72 Å) mit insgesamt vier Nachbarmolekülen verknüpft. Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionales Netzwerk. Bei **1b** betätigt jedes Molekül jeweils zwei H-Brücken zu zwei Nachbarn (N...O-Abstand 2.88 Å). Diese eindimensionale Verknüpfung führt zu paarweise angeordneten Ketten, die – ohne kovalente Wechselwirkungen – von den Hexafluorophosphat-Gegenionen umgeben sind.

Ohne Kenntnis der Energieverhältnisse läßt sich nicht die Frage beantworten, ob Umlagerungen im molekularen Bereich zu unterschiedlichen zwischenmolekularen Vernetzungen führen oder ob – umgekehrt – Unterschiede in der Gitterpackung, etwa bedingt durch die Einlagerung der Anionen im Fall **1b**, eine strukturelle Anpassung der H-Brücken und der molekularen Bausteine erzwingen. Einige Argumente sprechen dafür, daß der Übergang von der t_{2g}^6 - zur t_{2g}^5 -Orbitalbesetzung im Zentralatom primär die nähere Umgebung, also die Konformation der Chelatringe und die Orientierung der Imidazoleinheiten beeinflusst^[16]. Dagegen gibt es unter ähnlichen makrocyclischen Chelatkomplexen Beispiele dafür, daß die Gitterpackung und Feinheiten der Molekülstruktur durch Wassermoleküle bestimmt werden, die periphere Estergruppen benachbarter Chelatmoleküle über Wasserstoffbrücken eindimensional vernetzen^[17].

Das hier vorgestellte einfache Modellsystem ist jedoch ein instruktives Beispiel dafür, welch weitreichende strukturelle Konsequenzen in der Konformation von Chelatringen, der Orientierung von π -Elektronensystemen axialer Liganden oder peripherer Substituenten, der Ausbildung von Wasserstoffbrücken und folglich in der Ordnung größerer Molekülaggregate allein durch einen Valenzwechsel des Zentralatoms ausgelöst werden können. Es ist plausibel, daß solche mit dem Ladungswechsel gekoppelte Umlagerungen auch die Richtung eines Ladungstransports determinieren können – falls alle diese Vorgänge im gleichen Zeitfenster ablaufen.

Bei Eisen(III)-Porphyrinen wurde für eine Konfiguration axialer Imidazolliganden entsprechend Abbildung 1, Typ d ein ESR-Spektrum mit einem „strong g_{\max} “ > 3 vorausgesagt^[13]. Wir finden bei **1b** mit $g = 1.98, 2.09, 2.15$ im Kristallpulver wie auch in Methanolglas ein normal rhombisches ESR-Spektrum. Im hier vorliegenden Fall wird demnach die energetische Differenzierung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale nicht durch die relative Lage der Molekülebenen axialer Liganden, sondern eher durch die geringere Symmetrie des äquatorialen Liganden bestimmt.

Experimentelles

1a: Die Darstellung folgt der allgemeinen Vorschrift in Lit. [18]. Um die Bildung oligomerer Produkte zu vermeiden, wird Imidazol in einem größeren Überschuß eingesetzt: Unter Ausschluß von Luft werden 3.48 g (0.02 mol) Eisen(II)-acetat [19], 7.31 g (0.02 mol) 6,13-Bis(ethoxycarbonyl)-5,14-dimethyl-1,4,8,11-tetraazatetradeca-4,6,12,14-tetraen und 10 g (0.15 mol) Imidazol in 120 mL Methanol 15 min unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheiden sich dunkelrote Kristalle des Diaddukts **1a** ab. Gewaschen wird mit wenig kaltem Methanol. Unzureichender Luftausschluß führt zu Farbumschlag nach Tiefgrün. Ausbeute 9.2 g (83%), diamagnetisch. $\text{FeC}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4$, 554.4 g mol⁻¹, korrekte Elementaranalyse (Fe, C, H, N).

1b: 0.3 g (0.55 mmol) des Iodids **1c** [3b] und 2 g (30 mmol) Imidazol werden in 20 mL Methanol gelöst. Dazu gibt man eine filtrierte Lösung (G4-Fritte) von 5 g (30 mmol) NH_4PF_6 in 20 mL Methanol. Anschließend wird 15 min unter Rückfluß erhitzt. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich dunkelgrüne Kristalle ab, die mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Ausbeute: 0.22 g (57%), $\mu_{\text{eff}} = 1.78 \mu_B$. $\text{FeC}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4\text{PF}_6$, 699.4 g mol⁻¹. Korrekte Elementaranalyse (Fe, C, H, N).

ESR-Spektren: ERS-300-Spektrometer (ehem. Zentralwerkstatt für wissenschaftlichen Gerätebau, Berlin Adlershof); X-Band: $p = 0.2 \text{ mW}$; 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyl (DPPH) als externer Standard. Feststoff **1b** unverdünnt bei 150 K, Methanolglas von **1c** ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) in Gegenwart von 1 mol L^{-1} Imidazol bei 77 K gemessen.

Kristallstrukturanalyse: Kristallstrukturdaten von **1a** ($\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4\text{Fe}$): monoklin, $P2_1/n$, $a = 11.973(3)$, $b = 7.473(1)$, $c = 14.604(4)$ Å, $\beta = 95.27(2)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1301.2$ Å³, Meßtemperatur 150 K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), 2848 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2046 mit $I > 1.96 \sigma(I)$, $R = 0.065$, $wR^2 = 0.1689$, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Strukturverfeinerung: Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate bezogen auf F^2 (SHELXL 93). – Kristallstrukturdaten von **1b** ($\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4\text{PF}_6\text{Fe}$): monoklin, $C2/c$, $a = 17.430(13)$, $b = 17.746(9)$, $c = 10.164(7)$ Å, $\beta = 110.95(5)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2936.02$ Å³, Meßtemperatur 290 K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), 2316 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1419 mit $I > 1.96 \sigma(I)$, $R = 0.0479$, $wR^2 = 0.1406$, Strukturlösung mit direkten Methoden, Strukturverfeinerung: Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate bezogen auf F^2 (SHELXL 93). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400554 (**1a**) und CSD-400556 (**1b**) angefordert werden.

Eingegangen am 14. Januar 1994 [Z 6618]

- [1] Y. Nishida, K. Hayashida, N. Oishi, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *38*, 213–219; Y. Nishida, S. Kida, *Coord. Chem. Rev.* **1979**, *27*, 275–298.
- [2] N. W. Alcock, W.-K. Lin, A. Jircinatto, I. D. Mokren, P. W. R. Corfield, G. Johnson, G. Novotnak, C. Cairus, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 440–452; H. Okawa, D. H. Busch, *ibid.* **1979**, *18*, 1555–1558.
- [3] a) E.-G. Jäger, B. Schweder, S. Radzuweit, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 152–153; E.-G. Jäger, J. Liehr, E. Morich, A. Dix, *Proc. Conf. Coord. Chem. 12th Smolenice Bratislava*, **1989**, 123–128; E.-G. Jäger, *Z. Chem.* **1985**, *25*, 446–447; b) E.-G. Jäger, H. Hähnel, F. Klein, A. Schmidt, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 423–430; E.-G. Jäger, H. Hähnel, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, *43*, 305.
- [4] Abgesehen von der Wasserlöslichkeit und der geringeren Tendenz zur Assoziation liegt der Vorteil von **1b** vor allem in der Möglichkeit, die axiale Koordination auch mit solchen Liganden zu realisieren [3], die mit proteinfreien Eisen(III)-Porphyrinen in der Regel Redoxreaktionen eingehen, z. B. Cyanid oder Hydroxylamin; vgl. beispielsweise D. W. Feng, M. D. Ryan, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2480–2483.
- [5] T. Yamanaka in *Metalloproteins*, Vol. 8 (Hrsg.: S. Otsuka, T. Yamanaka), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 134–139; W. Cramer, J. Whitmarsh, P. Horton, *Porphyrins 1978–1979* **1979**, *7*, 71–106; F. S. Mathews, E. W. Czerwinski, P. Argos, *ibid.* **1979**, *7*, 107–147.
- [6] J. D. Satterlee, *Met. Ions Biol. Syst.* **1987**, *21*, 121–185.
- [7] F. A. Walker, B. H. Huynh, W. R. Scheidt, S. R. Osvath, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5288–5297; W. R. Scheidt, D. M. Chipman, *ibid.* **1986**, *108*, 1163–1167; M. K. Safo, G. P. Gupta, C. T. Watson, U. Simonis, F. A. Walker, W. R. Scheidt, *ibid.* **1992**, *114*, 7066–7075.
- [8] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 1–70.
- [9] R. Quinn, J. S. Valentine, M. P. Byrn, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3301–3308; S. M. Soltis, C. E. Strouse, *ibid.* **1988**, *110*, 2824–2829.
- [10] F. A. Walker, U. Simonis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8652–8657; M. K. Safo, G. P. Gupta, F. A. Walker, W. R. Scheidt, *ibid.* **1991**, *113*, 5497–5510.
- [11] M. K. Safo, W. R. Scheidt, G. P. Gupta, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 626–633.
- [12] F. A. Walker, U. Simonis, H. Zhang, J. M. Walker, T. Ruscitti, C. Kipp, M. A. Amputch, B. V. Castillo, S. H. Cody, D. L. Wilson, R. E. Graul, G. J. Yong, K. Tobin, J. T. West, B. A. Barichevich, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 609–620.
- [13] K. Hatano, M. K. Safo, F. A. Walker, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1643–1650.
- [14] E.-G. Jäger, B. Kirchhof, E. Schmidt, B. Remde, A. Kipke, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 141–172.
- [15] H. Görls, G. Reck, E.-G. Jäger, K. Müller, D. Seidel, *Cryst. Res. Technol.* **1990**, *25*, 1277–1286; G. Reck, G. Bannier, B. Heyn, E.-G. Jäger, *ibid.* **1984**, *19*, 1603–1606; H. Elias, D. Hess, H. Paulus, E.-G. Jäger, F. Gräfe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *589*, 101–114.
- [16] Die Imidazolliganden könnten ihre in **1b** gefundene Orientierung durch π -Donorbindungen stabilisieren, falls die $d_{xz,yz}$ -Orbitale energetisch über d_{xy} lägen und selbst wenig differenziert wären. Dies sollte sich aber im ESR-Spektrum bemerkbar machen [7]. Die Bindungslängen innerhalb der Imidazolringe sind bei **1b** im Vergleich zu **1a** um 1% von durchschnittlich 1.353(6) auf 1.340(6) verkürzt. Diese Änderung ist zwar für die einzelne Bindung nicht signifikant, auffällig und mit π -Wechselwirkungen in **1b** vereinbar ist aber, daß sie für alle Bindungen gleichsinnig erfolgt. Im Eisen(II)-Komplex **1a** ist keine Stabilisierung durch π -Donorbindungen möglich, so daß hier die sterisch günstigste Orientierung in Richtung der Chelatsechsringe eingenommen wird.
- [17] E.-G. Jäger, H. Keutel, M. Rudolph, B. Krebs, F. Wiesemann, *Chem. Ber.*, eingereicht.
- [18] E.-G. Jäger, E. Stein, F. Gräfe, W. Schade, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *526*, 15–28; E.-G. Jäger, *Z. Chem.* **1968**, *8*, 470.
- [19] H.-D. Hardt, W. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 57.