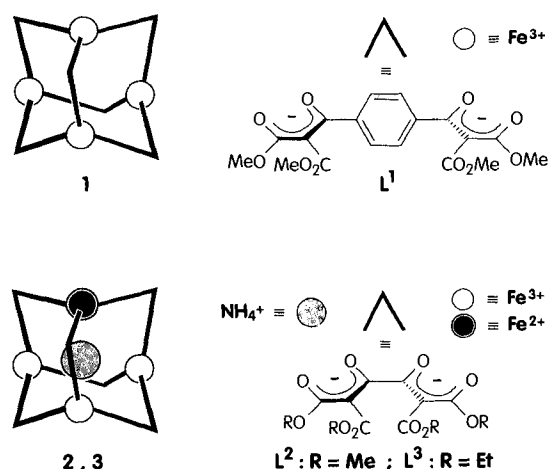


# Gemischivalente, tetranucleare Eisenchelatekomplexe als Endorezeptoren: Ladungskompensation durch Kationen-Einschluß\*\*

Rolf W. Saalfrank\*, Roman Burak, Alexandra Breit, Dietmar Stalke, Regine Herbst-Irmer, Jörg Daub, Michael Porsch, Eckhard Bill, Markus Müther und Alfred X. Trautwein

Professor Helmut Ringsdorf zum 65. Geburtstag gewidmet

Voraussetzung für die rasche Entwicklung der endohedralen Chemie, d. h. der Chemie im Inneren von Käfigen, ist der einfache Zugang zu Wirtmolekülen mit variablem Innendurchmesser<sup>[2]</sup>. Zu dieser Thematik haben wir kürzlich über den vierkernigen, adamantanoiden Fe<sup>III</sup>-Spacerkomplex [Fe<sub>4</sub>L<sub>6</sub><sup>1</sup>] **1** berichtet<sup>[1]</sup>. Komplex **1** verfügt über einen beachtlichen Hohlraum, der prinzipiell zur Aufnahme von Gastmolekülen geeignet sein sollte. Unsere Versuche, auf analoge Weise den Spacerfreien Metallospherand-Grundkörper [Fe<sub>4</sub>L<sub>6</sub><sup>2</sup>] zu erhalten, lieferten bisher nicht eindeutig charakterisierbare Produkte.



Dagegen erhielten wir in einer Eintopf-Reaktion erstmals die vierkernigen, gemischvalenten Ammonium-Einschlußkomplexe [NH<sub>4</sub> ⊂ Fe<sub>4</sub>L<sub>6</sub><sup>3</sup>] **2** und [NH<sub>4</sub> ⊂ Fe<sub>4</sub>L<sub>6</sub><sup>3</sup>] **3**<sup>[3]</sup>. Die Komplexe **2** und **3** bildeten sich durch spontane Selbstorganisation<sup>[1, 4–7]</sup> bei der Umsetzung von Malonsäuredialkylestern mit Methylthium/Eisen(II)-chlorid und Oxalylchlorid bei –78 °C in Te-

trahydrofuran und anschließendem Aufarbeiten mit wäßriger Ammoniumchloridlösung. Die bis(zweizähligen), Spacerfreien Brückenliganden L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> entstehen formal durch Verknüpfung von zwei Malonsäuredialkylester-Monoanionen mit Oxalylchlorid zu H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> bzw. H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> und darauffolgende doppelte Deprotonierung.

Die Mikroanalysen und die FAB-Massenspektren von **2** und **3** lieferten erste Anhaltspunkte dafür, daß es sich bei diesen Produkten um Wirt-Gast-Verbindungen handeln könnte. Die Molekül- und Fragmentationenpeaks von **2** und **3** liegen jeweils um die bei einem Einschluß eines Ammonium-Ions zu erwartenden 18 Massenzahlen höher.

Zur widerspruchsfreien Charakterisierung von **2** und **3** haben wir von beiden Komplexen Kristallstrukturanalysen angefertigt<sup>[8]</sup>, nach deren Ergebnissen **2** und **3** im Kristall als neutrale, vierkernige, gemischvalente Chelatkomplexe mit endohedral-komplexiertem Kation zur Ladungskompensation vorliegen (Abb. 1). Den Rezeptorkern von **2** und **3** bildet jeweils ein regu-

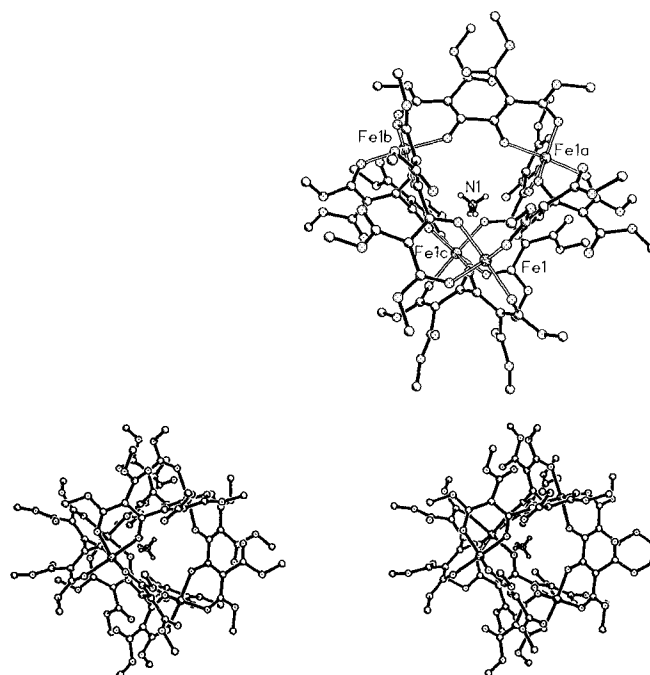


Abb. 1. Oben: Struktur von **2** im Kristall (Ansicht entlang der kristallographischen C<sub>3</sub>-Achse: H-Atome des NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ions leer, O-Atome punktiert, C-Atome schattiert). Unten: Stereoansicht von **2** entlang der kristallographischen C<sub>3</sub>-Achse. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurde das Kristallwasser nicht dargestellt.

[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dr. R. Burak, Dipl.-Chem. A. Breit  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-6864

Priv.-Doz. Dr. D. Stalke, Dr. R. Herbst-Irmer<sup>[+]</sup>  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen  
Prof. Dr. J. Daub, Dipl.-Chem. M. Porsch<sup>[+]</sup>  
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg  
Dr. E. Bill, Dipl.-Phys. M. Müther, Prof. Dr. A. X. Trautwein<sup>[++]</sup>  
Institut für Physik der Medizinischen Universität Lübeck

[+] Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

[+] Elektrochemie

[++] Mößbauer-Spektren

[\*\*] „Adamantanoide“ Chelatkomplexe, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. F. Vögtle und Frau Dr. S. Schuth, Universität Bonn, sowie Herrn Prof. Dr. K.-P. Zeller, Universität Tübingen, danken wir für die Aufnahme von FAB-Massenspektren. – 3. Mitteilung: [1].

läres Tetraeder, in dessen Ecken sich ein Fe<sup>II</sup>- und drei Fe<sup>III</sup>-Ionen befinden. Die sechs Tetraederkanten werden jeweils durch den bis(zweizähligen), zweifach negativ geladenen Brückenliganden L<sup>2</sup> oder L<sup>3</sup> gebildet. Jedes der vier Eisen-Ionen ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben<sup>[1, 3]</sup>. Exakt im Zentrum des Tetraeders aus vier Eisen-Ionen befindet sich ein Ammonium-Ion, das vermutlich bei der Bildung von **2** und **3** als Templat fungiert und dabei während des Aufbaus des Systems eingeschlossen wird.

Bei oktaedrischen Koordinationszentren des Typs MA<sub>3</sub>B<sub>3</sub> [für zweizählige Liganden: M(AB)<sub>3</sub>] können sich zwei Enantiomerenpaare [(A)-, (A)-fac und (A)-, (A)-mer] bilden<sup>[14]</sup>. Die chiralen, racemischen Komplexe **2** und **3** kristallisieren in der kubischen Raumgruppe Fd $\bar{3}$ . Alle vier Eisenzentren in **2** und **3** sind jeweils identisch koordiniert, wobei die Komplexe entweder als

( $\Delta, \Delta, \Delta, \Delta$ )-*fac*- oder als ( $A, A, A, A$ )-*fac*-Stereoisomere vorliegen<sup>[1]</sup>. Bei idealisierender Betrachtung (die Fe-Fe-Abstände unterscheiden sich bei beiden Beispielen um weniger als 1.3%) kann man **2** und **3** annähernd *T*-Molekülsymmetrie (charakterisiert durch drei  $C_2$ - und vier  $C_3$ -Achsen)<sup>[5, 15]</sup> zuordnen. Dies steht im Gegensatz zum Spacer-Komplex  $[\text{Fe}_4\text{L}_6]$  **1**, der exakt  $S_4$ -symmetrisch und somit achiral ist (*meso*-Form). In **1** sind die Liganden  $\text{L}^1$  um die vier Eisenzentren ebenfalls *facial* angeordnet, wobei hier jedoch die Eisenzentren jeweils nur paarweise gleiche Konfiguration [( $\Delta, \Delta$ )- und ( $A, A$ )-*fac*] aufweisen<sup>[1, 4]</sup>.

Der gemischtvalente Charakter von **2** und **3** wird eindeutig durch ihre Mößbauer-Spektren belegt. Die Pulverproben der Komplexe **2** und **3** zeigen im Temperaturbereich von 4.2–300 K jeweils ein nahezu temperaturunabhängiges Triplett, das durch die Überlagerung von zwei Quadrupoldubletts [ein High-spin- $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum: Quadrupolaufspaltungen  $\Delta E_Q(4.2 \text{ K}) = 2.90$  (**2**), 2.79 (**3**)  $\text{mms}^{-1}$ , Isomerieverschiebungen  $\delta(4.2 \text{ K}) = 1.29$  (**2**), 1.29 (**3**)  $\text{mms}^{-1}$ ; drei  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren: Quadrupolaufspaltungen  $\Delta E_Q(4.2 \text{ K}) = 0.71$  (**2**), 0.84 (**3**)  $\text{mms}^{-1}$ , Isomerieverschiebungen  $\delta(4.2 \text{ K}) = 0.56$  (**2**), 0.55 (**3**)  $\text{mms}^{-1}$ ] zustande kommt (Abb. 2, links). Die Tatsache, daß für die Komplexe **2** und **3**

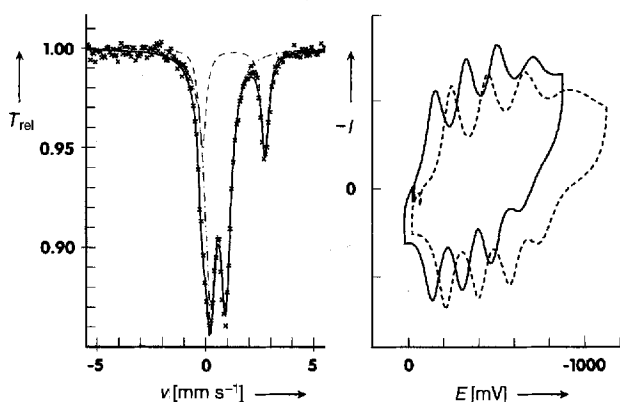


Abb. 2. Links: Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe von **2**, aufgenommen bei 4.2 K. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Anpassung mit zwei Dubletts von Lorentz-Linien. Subspektren:  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (---),  $\Delta E_Q = 2.90 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\delta = 1.29 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\Gamma = 0.42 \text{ mms}^{-1}$ , 24% rel. Intensität;  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (- - -),  $\Delta E_Q = 0.71 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\delta = 0.56 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\Gamma = 0.59 \text{ mms}^{-1}$ , 76% rel. Intensität. Rechts: Pseudodünnschicht-Cyclovoltammogramm von **2** (—) und **3** (---) in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, Vorschubgeschwindigkeiten  $2 \text{ mVs}^{-1}$  (**2**),  $5 \text{ mVs}^{-1}$  (**3**). Skalierung der Ordinate: 1 Teilstrich entspricht  $0.05 \mu\text{A}$  (**2**),  $0.1 \mu\text{A}$  (**3**), negativer Strom nach oben aufgetragen, Potentialangabe vs. Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

getrennte Mößbauer-Subspektren für die  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren beobachtet werden, zeigt zumindest ein Zeitfenster der Mößbauer-Spektroskopie (ca.  $10^{-7} \text{ s}$ ) lokalisierte Valenzen an. Auch bei Raumtemperatur treten keine signifikanten Linienverbreiterungen auf, die auf eine Valenzdynamik hindeuten würden. Der scheinbare Widerspruch zum Ergebnis der Röntgenbeugung von **2** und **3**, wo keine augenfälligen Unterschiede in den Koordinationssphären der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren gefunden werden, ist auf eine statistische Fehlordnung der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Plätze zurückzuführen. Bei den Komplexen **2** und **3** konnte bei temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen im Bereich von 1.5–300 K keine Austauschwechselwirkung zwischen den gemischtvalenten Eisenzentren beobachtet werden. Aufgrund der EPR-spektroskopischen Ergebnisse muß aber angenommen werden, daß zwischen diesen Zentren dennoch eine schwache Kopplung ( $J < 1 \text{ cm}^{-1}$ ) besteht, weil nur ein einziges, sehr breites Resonanzsignal bei  $g = 2$  beobachtet wird.

Die redoxaktiven Eisenzentren der gemischtvalenten Komplexe **2** und **3** liegen wenig zugänglich im Inneren dieser Verbindungen und haben sehr ähnliche elektrochemische Eigenschaften. Unter aprotischen Bedingungen<sup>[16]</sup> zeigen die Cyclovoltammogramme dieser Verbindungen eine extreme Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit. Deshalb konnten auswertbare Spektren von **2** und **3** nur mit sehr langsamen Vorschubgeschwindigkeiten unter Pseudodünnschicht-Bedingungen<sup>[17]</sup> erhalten werden. Unter diesen Voraussetzungen beobachtet man Cyclovoltammogramme, die vier<sup>[18]</sup> quasireversible Redoxstufen aufweisen (Abb. 2, rechts). In Tabelle 1 sind die

Tabelle 1. Peakpotentiale von **2** und **3**, angegeben in mV vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , entnommen aus Dünnschichtvoltammogrammen in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat mit Vorschubgeschwindigkeiten von  $2 \text{ mVs}^{-1}$  (2) bzw.  $5 \text{ mVs}^{-1}$  (3) (vgl. mit Abb. 2 rechts).

		$E^{\text{I}}$	$E^{\text{II}}$	$E^{\text{III}}$	$E^{\text{IV}}$
<b>2</b>	$E_{\text{pc}}$ [a]	−150	−330	−510	−700
	$E_{\text{pa}}$ [b]	−130	−310	−470	−640
<b>3</b>	$E_{\text{pc}}$ [a]	−240	−450	−660	−910
	$E_{\text{pa}}$ [b]	−210	−390	−570	−720

[a]  $E_{\text{pc}}$ : kathodisches Peakpotential. [b]  $E_{\text{pa}}$ : anodisches Peakpotential.

gemessenen Potentiale angegeben. Es fällt auf, daß **3** im Vergleich zu **2** bei negativeren Potentialen reduziert wird. Zwischen den tetraedrisch angeordneten Eisenzentren der Verbindungen **2** und denen von **3** besteht, wie im Spacer-Komplex **1**, nur eine sehr geringe elektronische Wechselwirkung. Im Gegensatz zu Komplex **1**, der einen Ein-Potential-Vier-Elektronen-Transfer zeigt, beobachtet man bei **2** und **3** einen Vier-Potential-Vier-Elektronen-Transfer. Dieser Befund beruht wahrscheinlich auf den, im Vergleich zu **1**, geringeren Eisen-Eisen-Abständen in **2** und **3**; dies bewirkt eine stärkere Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Metallzentren, was zu einer Aufspaltung der Redoxpotentiale führt.

Insgesamt gesehen sind die erhaltenen Verbindungen **2**<sup>[19]</sup> und **3** Neutralteilchen. Derartige Spezies sind auch wegen ihrer Analogie zur Reihe Metallatom {Na}, Cryptatium  $\{[\text{Na}^+ \subset (\text{bpy})_3]\text{e}^-\}$  oder Elektrid  $\{[\text{K}^+ \subset [2.2.2]\text{Cryptand}], \text{e}^-\}$  von erheblichem Interesse<sup>[20]</sup>. Erste FAB-massenspektrometrische Befunde berechtigen zu der Annahme, daß nach der oben beschriebenen Methode auch Einschlußkomplexe des Typs  $[\text{M} \subset \text{Fe}_4\text{L}_6]$  (molekulare Zeolithe,  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) herstellbar sind. Der entscheidende Vorteil der hier angewandten Synthese-Strategie liegt darin, daß komplexe Strukturen mit definierter Architektur und spezifischen Eigenschaften durch spontane Selbstorganisation zugänglich sind, ohne daß man dabei den mühsamen Weg über zahlreiche Stufen beschreiten müßte.

### Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 30 mmol Malonsäuredialkylester in 50 mL wasserfreiem THF ( $\text{N}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ) tropft man innerhalb 0.5 h 30 mmol einer mit 10 mL wasserfreiem THF verdünnten Methylolithium-Lösung (1.6 M in Diethylether), rührt das Reaktionsgemisch 1 h ( $-78^\circ\text{C}$ ) und gibt anschließend 5.96 g (30 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu. Nach 1 h Rühren tropft man zu der Suspension 0.95 g (0.68 mL, 7.5 mmol) Oxalylchlorid (frisch destilliert) in 20 mL wasserfreiem THF ( $-78^\circ\text{C}$ ), erwärmt während 18 h auf  $20^\circ\text{C}$  und versetzt die tiefrohe, klare Lösung mit 100 mL gesättigter wäßriger Ammoniumchloridlösung. Man trennt im Scheidetrichter, extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 70 mL Halogenalkan (Trichlormethan für **2**, Dichlorethan für **3**), trocknet die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Natriumsulfat, verdampft das Lösungsmittel bis auf 5 mL und kristallisiert das Reaktionsprodukt durch Zusatz von 50 mL Diethylether/Hexan ( $0^\circ\text{C}$ , 1:1). Bisweilen entstehen schwarzrote Oktaeder ( $\text{R} = \text{Me}$ ), die

nach den Ergebnissen eines Mößbauer-Spektrums (300 K) ein  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verhältnis von 1:1 aufweisen ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ :  $\Delta E_0 = 2.69 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\delta = 1.20 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^{\text{III}}$ :  $\Delta E_0 = 0.55 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\delta = 0.46 \text{ mm s}^{-1}$ ), bzw. rubinrote Oktaeder ( $R = \text{Et}$ ), die nach den Ergebnissen eines Mößbauer-Spektrums (300 K) ausschließlich  $\text{Fe}^{\text{III}}$  enthalten ( $\Delta E_0 = 0.77 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\delta = 0.44 \text{ mm s}^{-1}$ ).

2: Rubinrote Kristalle aus Trichlormethan durch Eindiffundieren von Diethylether. Ausbeute: 1.47 g (55%), Zers. ab  $200^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1730 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ , breit); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix):  $m/z$  2138 [ $\text{NH}_4^+ \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{L}_2$ ].

3: Rubinrote Kristalle aus Dichlormethan durch Eindiffundieren von Diethylether. Ausbeute: 1.23 g (40%), Zers. ab  $200^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ , breit); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix):  $m/z$  2475 [ $\text{NH}_4^+ \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{L}_2$ ].

Eingegangen am 15. Februar 1994 [Z 6694]

- [1] R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1223–1225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1179–1182.
- [2] Highlights zu dieser Thematik: *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, **1991**; T. Weiske, T. Wong, W. Krättschmer, J. K. Terlou, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 242–244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 183–185; M. T. Pope, A. Müller, *ibid.* **1991**, *103*, 56–70 bzw. **1991**, *30*, 34–48; A. Müller, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, H. Bögge, *ibid.* **1993**, *105*, 916–918 bzw. **1993**, *32*, 909–912; M. I. Khan, A. Müller, S. Dillinger, H. Bögge, Q. Chen, J. Zubieta, *ibid.* **1993**, *105*, 1811–1814 bzw. **1993**, *32*, 1780–1782; A. Müller, K. Hove-meier, R. Rohlfing, *ibid.* **1992**, *104*, 1214–1216 bzw. **1992**, *31*, 1192–1194; A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *ibid.* **1991**, *103*, 1720–1722 bzw. **1991**, *30*, 1674–1677; H. Hopf, *ibid.* **1991**, *103*, 1137–1139 bzw. **1991**, *30*, 1117–1118; C. Seel, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, *104*, 542–563 bzw. **1992**, *31*, 528–549; K. Worm, F. P. Schmidtchen, A. Schier, A. Schäfer, M. Hesse, *ibid.* **1994**, *106*, 360–362 bzw. **1994**, *33*, 327–329; Y. D. Chang, J. Salta, J. Zubieta, *ibid.* **1994**, *106*, 347–350 bzw. **1994**, *33*, 325–327.
- [3] Zur Definition endohedraaler Einschlußverbindungen [ $\sigma \subset \rho$ ] ( $\sigma$  = Substrat,  $\rho$  = Rezeptor) vgl. Lit. [6a].
- [4] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851–853.
- [5] R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 292–294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 311–314.
- [6] Übersichten: a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; b) *ibid.* **1990**, *102*, 1347–1362 bzw. **1990**, *29*, 1304–1319.
- [7] I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, O. Kocian, F. S. Mair, E. Pohl, P. R. Raithby, R. Snaith, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1254–1256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1182–1184; M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696–4698.
- [8] Kristalldaten von **2**: [ $\text{NH}_4^+ \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Fe}_2$ ] · 15.88  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 2424.82$ , kubisch, Raumgruppe  $Fd\bar{3}$ ,  $a = b = c = 3132.7(4) \text{ pm}$ ,  $V = 30.744(7) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.048 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 10062$ ,  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ,  $T = 153 \text{ K}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.451 \text{ mm}^{-1}$ . Kristallabmessungen:  $1.0 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}$ ,  $6^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; von den 9825 gesammelten Reflexen waren 2277 unabhängig, von denen 2273 zur Verfeinerung von 156 Parametern mit Hilfe von 102 restraints genutzt wurden; größte Restelektronendichte:  $272 \text{ e nm}^{-3}$ ,  $R1[F > 4\sigma(F)] = 0.062$ ,  $wR2 = 0.200$  (alle Daten). Kristalldaten von **3**: [ $\text{NH}_4^+ \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Fe}_2$ ] · 4  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  · 15  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 3085.31$ , kubisch, Raumgruppe  $Fd\bar{3}$ ,  $a = b = c = 3216.9(4) \text{ pm}$ ,  $V = 33.290(7) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.231 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 12872$ ,  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ,  $T = 153 \text{ K}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.555 \text{ mm}^{-1}$ . Kristallabmessungen:  $0.8 \times 0.6 \times 0.6 \text{ mm}$ ,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; von den 5105 gesammelten Reflexen sind 2460 unabhängig, von denen 2450 zur Verfeinerung von 164 Parametern mit Hilfe von 39 restraints genutzt wurden; größte Restelektronendichte:  $526 \text{ e nm}^{-3}$ ,  $R1[F > 4\sigma(F)] = 0.069$ ,  $wR2 = 0.210$  (alle Daten) mit  $R1 = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ ,  $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_c^2)]^{1/2}$ . Die Daten beider Strukturen wurden auf einem Stoe-Huber-Eigenbaudiffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden an schockgekühlten Kristallen im Öltropfen [9] nach der  $2\theta/\omega$ -Abtastung durchgeführt. Alle Daten wurden semiempirisch absorptionskorrigiert. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-90) [10] und nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert [11]. Die Struktur von **2** wurde erfolgreich als Zwillings ( $Fd\bar{3}/F\bar{4}3m$ ) verfeinert. Der Zwillingsfaktor  $B$  verfeinerte auf 0.474(4) [12]. Die Fehlordnung des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsmittelmoleküls von **3** konnte nicht vollständig aufgelöst werden. Eine  $\text{CCl}_2$ -Einheit wurde mit Abstandsrestraints verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [10] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Strukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.
- [12] C. S. Pratt, B. A. Coyle, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2146–2151.
- [13] Zur Topologie der verkernigen Chelatkomplexe **1–3** (Brückenköpfe: Fe-Ionen) vgl. auch die Verhältnisse bei sphärischen Tricyclen (Brückenköpfe:

N-Atome): Lit. [6]; F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 751–752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 720–721; J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 857–870; E. Graf, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5022–5024.

- [14] M. Becke-Goehring, H. Hoffmann, *Komplexchemie*, Springer, Berlin, **1970**, S. 26ff.; siehe auch *Nomenclature of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: G. J. Leigh), Blackwell, Oxford, **1991**, S. 179ff. (Bei oktaedrischen Komplexen des Typs  $\text{MA}^1\text{B}^1\text{A}^2\text{B}^2\text{A}^3\text{B}^3$  treten fünf Enantiomerenpaare auf: J. Leong, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 293–296). Vgl. hierzu auch die von der IUPAC empfohlenen Deskriptionen OC-6-22 (für facial) und OC-6-21 (für meridional).
- [15] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385–415; G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1202–1218.
- [16] Amel System 5000. Ungeteilte Zelle mit Pt-Scheibenelektrode und Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode. Potentialangaben vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .
- [17] Pseudodünnschicht bedeutet, daß die Arbeitselektrode auf den Glaskolben der CV-Zelle aufgesetzt wird. CV = Cyclovoltammetrie.
- [18] Der Ausgangspunkt für die CV-Experimente liegt dabei bei +250 mV (**2**) bzw. +200 mV (**3**) vs. Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode. Dadurch wird bei der eingesetzten Verbindung, die ein  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und drei  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren enthält, vor Beginn des Potentialzyklus in der Dünnschicht das zweiwertige Eisen ebenfalls zu dreiwertigem oxidiert. Deshalb beobachtet man vier aufeinanderfolgende Reduktionssignale.
- [19] Eine alternative Schreibweise für  $[\text{NH}_4^+ \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Fe}_2]^{2-}$  ist  $\{[\text{NH}_4^+ \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Fe}_2]^{2-}\}^{2-}$ .
- [20] Die Reihe Alkalimetallatom, Cryptatium, („expandiertes Atom“ oder Radikalkontaktpaar) und Elektrid (Rydberg-Atom oder Elektronensalz), führt Beispiele von Systemen auf, bei denen das Elektron formal immer weiter vom Atom entfernt wird. Vgl. hierzu: L. Echegoyen, A. DeCian, J. Fischer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 884–886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 838–840.

## Oxidation metallkoordinierter Thioether mit Dimethyldioxiran, ein neuer stereoselektiver Zugang zu chiralen Sulfoxiden\*\*

Wolfdieter A. Schenk\*, Jürgen Frisch, Waldemar Adam\* und Frank Precht

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

Enantiomerenreine Sulfoxide  $\text{RS}(\text{O})\text{R}'$  sind als Zwischen- und Endprodukte von großer Bedeutung<sup>[1]</sup>. Zu ihrer Synthese eignet sich vor allem die nucleophile Substitution an diastereomerenreinen Sulfonsäureestern oder -amiden<sup>[2]</sup>. Eine weitere recht zuverlässige Methode ist die stereoselektive Oxidation prochiraler Thioether. Der Einsatz von Mikroorganismen oder isolierten Enzymen bei ihrer Herstellung enttäuscht oft die hohen Erwartungen hinsichtlich Ausbeute und Selektivität<sup>[3]</sup>. Dagegen hat sich die Oxidation von Alkylarylsulfiden mit enantiomerenreinen Oxaziridinen<sup>[4]</sup> und vor allem mit  $t\text{BuOOH}$  in Gegenwart asymmetrischer Titankatalysatoren nach Kagan et al.<sup>[5]</sup> oder Uemura et al.<sup>[6]</sup> bewährt. Dialkylsulfide werden jedoch generell nur mit mäßiger Enantioselektivität oxidiert<sup>[4–6]</sup>. Wir berichten hier über einen prinzipiell neuen Ansatz zur Lö-

[\*] Prof. Dr. W. A. Schenk, Dipl.-Chem. J. Frisch  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4605  
Prof. Dr. W. Adam, Dr. F. Precht  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4606

[\*\*] Schwefel(IV)-Verbindungen als Liganden, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347: „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 20. Mitteilung: W. A. Schenk, A. Khadra, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 75.