

Experimentelles

In einem Reagensglas werden 2.6 mg (0.01 mmol) $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ und 0.015 mmol des Liganden in Dichlormethan (2 mL) gelöst und bei Raumtemperatur 5 min gerührt. Anschließend gibt man nacheinander das Sulfid (1 mmol) sowie tropfenweise 30proz. H_2O_2 (1.1 mmol) hinzu und rührt 16 h bei Raumtemperatur (ca. 200 U min^{-1}). Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und das Rohprodukt chromatographisch an Kieselgel sowie, falls nötig, durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum gereinigt. Die Enantiomerenüberschüsse wurden durch HPLC an chiraler Phase bestimmt (Daicel-UV-Detektor (254 nm), Fließgeschwindigkeit 0.5 mL min^{-1}). Retentionszeiten [min]: (*R*)-**2a**: 21.4, (*S*)-**2a**: 26.5 (Chiralcel OD, Hexan/2-Propanol 9/1); (*R*)-**2b**: 20.6, (*S*)-**2b**: 24.7 (Chiralcel OD-H, Hexan/2-Propanol 96/4); (+)-**2c** (Aceton): 13.5, (–)-**2c**: 16.1 (Chiralcel OD-H, Hexan/2-Propanol 9/1); (+)-**2d** (Aceton): 38.8, (–)-**2d**: 44.9 (Chiralcel OJ, Hexan/2-Propanol 7/3); (–)-**2e** (Aceton): 22.6, (+)-**2e**: 31.4 (Chiralcel OD, Hexan/2-Propanol 9/1); (–)-**6** (CHCl_3): 15.0, (+)-**6**: 34.5 (Chiralcel OD, Hexan/2-Propanol 7/3); (+)-**8** (Aceton): 38.6, (–)-**8**: 55.6 (Chiralcel OD, Hexan/2-Propanol 9/1).

Eingegangen am 24. Juli 1995 [Z8252]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Katalyse · Oxidationen · Sulfoxide · Vanadiumverbindungen

- [1] Asymmetrische Katalyse aus industrieller Sicht: a) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 1992; b) *Chirality in Industry* (Hrsg.: A. M. Collins, G. N. Shedrake, J. Crosby), Wiley, Chichester, 1992; c) S. Kotha, *Tetrahedron* 1994, 50, 3639–3662; d) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, Weinheim, 1993.
- [2] Als positive Beispiele für metallkatalysierte asymmetrische Oxidationen seien hervorgehoben: a) R. A. Johnson, K. B. Sharpless in Lit. [1d], S. 227–272; b) H. C. Kolb, M. S. van Nieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2483–2547; c) E. N. Jacobsen in Lit. [1d], S. 159–202.
- [3] Für exzellente Übersichten: a) H. B. Kagan in Lit. [1d], S. 203–226; b) H. B. Kagan, F. Rebière, *Synlett* 1990, 643–650.
- [4] a) K. Nakajima, K. Kojima, T. Aoyama, J. Fujita, *Chem. Lett.* 1986, 1483–1486; b) K. Nakajima, K. Kojima, M. Kojima, T. Aoyama, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990, 63, 2620–2630.
- [5] Andere chirale Metall/Schiff-Base-Katalysatoren für die asymmetrische Schwefeloxidation: a) [Ti]: C. Sasaki, K. Nakajima, M. Kojima, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991, 64, 1318–1324; b) [Ti]: S. Colonna, A. Manfredi, M. Spadoni, L. Casella, M. Gullotti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1987, 71–73; c) [Ti]: A. Colombo, G. Marturano, A. Pasini, *Gazz. Chim. Ital.* 1986, 116, 35–40; d) [Mn]: M. Palucki, P. Hanson, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* 1993, 33, 7111–7114; e) [Mn]: K. Noda, N. Hosoya, R. Irie, Y. Yamashita, T. Katsuki, *Tetrahedron* 1994, 50, 9609–9618.
- [6] Die Ergebnisse von Studien zum Mechanismus deuten darauf hin, daß die katalytische Reaktion über Komplexe mit Vanadium in höheren Oxidationsstufen verläuft [4]. Siehe auch: R. Curi, F. DiFuria, R. Testi, G. Modena, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* 1974, 752–757.
- [7] a) P. Pitchen, E. Duñach, M. N. Deshmukh, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 8188–8193; b) S.-H. Zhao, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron* 1987, 43, 5135–5144; c) H. B. Kagan, E. Duñach, C. Nemecek, P. Pitchen, O. Samuel, S.-H. Zhao, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1911–1916; d) S.-H. Zhao, O. Samuel, H. B. Kagan, *Org. Synth.* 1989, 68, 49–54; e) F. DiFuria, G. Modena, R. Seraglia, *Synthesis* 1984, 325–326.
- [8] Zur Verwendung dieser Liganden in anderen metallkatalysierten Reaktionen siehe: a) [Cu]: T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1839–1844; b) [Ti]: M. Hayashi, Y. Miyamoto, T. Inoue, N. Oguni, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 1515–1522; c) [Ti]: M. Hayashi, T. Inoue, Y. Miyamoto, N. Oguni, *Tetrahedron* 1994, 50, 4384–4398.
- [9] Vanadium-Katalysatoren mit hinsichtlich der Struktur ähnlichen *N*-Salicyliden-Aminosäure-Liganden liefern racemische Sulfoxide [5b] oder Produkte mit niedrigen *ee*-Werten (4–14% *ee*): K. Nakajima, M. Kojima, K. Toriumi, K. Saito, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1989, 62, 760–767.
- [10] D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1159–1171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1059–1070.
- [11] Auch mit **3** wurde das Sulfon gebildet [4]. Für das $[\text{VO}(\text{acac})_2]/\text{tert}$ -Butylhydroperoxid-Katalysatorsystem wurde ein Verhältnis der $\text{SBU}_2:\text{OSBU}_2$ -Oxidation von 100:1.7 bestimmt [6].
- [12] Dieses Verhalten kann genutzt werden, um Sulfoxide mit hohen *ee*-Werten zu erhalten: a) N. Komatsu, M. Hashizume, T. Sugita, S. Uemura, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 4529–4533; b) *ibid.* 1993, 58, 7624–7626.
- [13] Der Reaktivitätsunterschied zwischen Sulfid und Sulfoxid läßt auch auf den elektronischen Charakter des Oxygenierungsreagens schließen; W. Adam, W. Haas, B. B. Lohray, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 6202–6208.
- [14] a) R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* 1991, 103, 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 49–59; b) D. Guillaenex, S.-H. Zhao, O. Samuel, D.

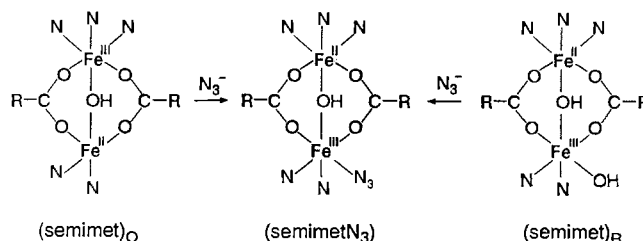
Rainford, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9430–9439; c) C. Bolm in *Advanced Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: G. R. Stephenson), Blackie, Glasgow, im Druck.

- [15] Augenscheinlich ist die Komplexbildungsreaktion von V_2O_5 mit den Liganden unter diesen Reaktionsbedingungen sehr langsam.
- [16] Eine asymmetrische Vanadium(IV)-katalysierte Cycloaddition: A. Togni, G. Rist, G. Rihs, A. Schweiger, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1908–1915.
- [17] Übersichtsartikel zum Ligandendesign bei Oxidationskatalysatoren: T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* 1994, 27, 279–285.
- [18] Peroxo-Vanadium-Komplexe: A. Butler, M. J. Clague, G. E. Meister, *Chem. Rev.* 1994, 94, 625–638.

Der erste $\mu(\text{OH})$ -verbrückte Modellkomplex für die gemischtvalente $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Form des Hämyerthins**

Ursula Bossek, Helga Hummel, Thomas Weyhermüller, Eckhard Bill und Karl Wieghardt*

Für die eisenhaltigen Metalloproteine Hämyerthrin, Ribonucleotid-Reduktase, violette saure Phosphatase und Methan-Monooxygenase ist jeweils mindestens eine gemischtvalente $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Form bekannt^[1]. Die Elektronenstrukturen der aktiven Dimetallzentren wurden anhand ihrer spektroskopischen Eigenschaften (UV-VIS, ESR- und zum Teil Mößbauer-Spektren) gut charakterisiert. Vom Hämyerthrin sind drei derartige Formen, die sich durch die Koordination an den beiden Eisenzentren unterscheiden (Schema 1), beschrieben^[2]. Durch



Schema 1. Drei gemischtvalente Formen des Semimethämyerthins (semimet).

ENDOR- und ESEEM-Studien (ENDOR = Electron Nuclear Double Resonance, ESEEM = Electron Spin Echo Envelope Modulation) an den gemischtvalenten Formen des Hämyerthrin und der Methan-Monooxygenase wurde kürzlich die Existenz einer OH-Brücke zwischen den $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen bewiesen^[3].

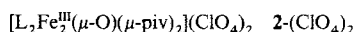
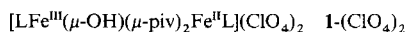
Obwohl es für die vollständig reduzierten Fe_2^{II} - und oxidierten Fe_2^{III} -Formen dieser aktiven Dimetallzentren gute Modellverbindungen gibt^[2], ist ein gemischtvalenter $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex mit OH-Verbrückung bisher nicht beschrieben worden. Gut bekannt sind dagegen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe mit einer Phenoxybrücke^[4]. In diesen redoxstabilen Komplexen sind die Valenzen häufig lokalisiert (selbst bei 300 K); das High-spin- $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{d}^6)$ -Ion ist dabei mit dem High-spin $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{d}^5)$ -Ion intramolekular, schwach antiferromagnetisch gekoppelt, so daß ein ESR-aktiver $S_t = 1/2$ -Grundzustand resultiert. Ein wahrscheinlich μ -Oxo-ver-

*] Prof. Dr. K. Wieghardt, U. Bossek, Dipl.-Chem. H. Hummel, Dr. T. Weyhermüller, Dr. E. Bill
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/3063952

**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

brückter $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex wurde in Lösung ESR-spektroskopisch charakterisiert^[5].

Wir fanden nun, daß die Umsetzung von 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (L) mit $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Pivalinsäure (piv) in Aceton unter Argon zu einer hellgrünen, klaren Lösung führt, die sich bei kontrolliertem Luftzutritt schnell blauviolett färbt. Nach längerem Stehen bei -18°C erhielten wir blauviolette Kristalle von $\mathbf{1} \cdot (\text{ClO}_4)_2$. Wurde eine Acetonlösung von $\mathbf{1}$ mit Luft umgesetzt, oder durch Zugabe von H_2O_2 oxidiert, erhielten wir eine orange Lösung, aus der oranges $\mathbf{2} \cdot (\text{ClO}_4)_2$ kristallin isoliert wurde.



Die Röntgenstrukturanalysen von $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ ^[6] belegen die zweikernige Natur dieser Komplexe; beide Salze kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit sehr ähnlichen Abmessungen der Elementarzellen; Abbildung 1 zeigt die Struktur von $\mathbf{1}$. Die korrespondierenden Fe-X-Bindungslängen in $\mathbf{1}$ an den beiden Ei-

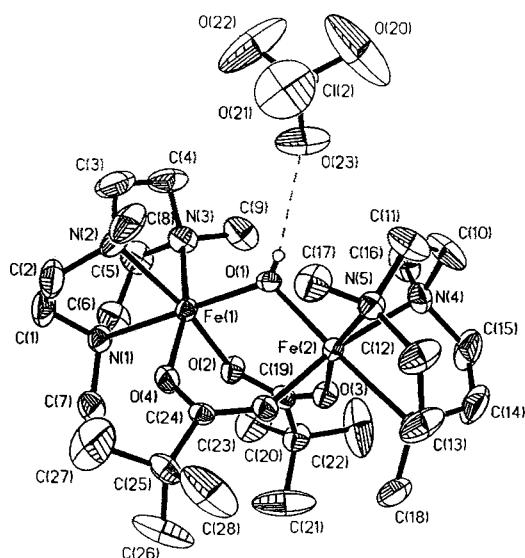


Abb. 1. Struktur von $\mathbf{1}$ mit einem ClO_4^- -Gegenion im Kristall; die von $\mathbf{2}$ ist sehr ähnlich und wird nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]; die entsprechenden Werte für $\mathbf{2}$ sind in Klammern angegeben: Fe(1)-N(1) 2.254(5) (2.269(7)), Fe(1)-N(2) 2.215(6) (2.188(9)), Fe(1)-N(3) 2.216(6) (2.204(9)), Fe(1)-O(1) 2.005(5) (1.800(5)), Fe(1)-O(2) 2.040(4) (2.025(6)), Fe(1)-O(4) 2.057(4) (2.026(6)), Fe(1)···Fe(2) 3.400(3) (3.123(2)), O(1)···O(23) 2.961(5) (4.097(7)), Fe(2)-N(4) 2.186(5) (2.177(7)), Fe(2)-N(5) 2.236(4) (2.212(7)), Fe(2)-N(6) 2.248(5) (2.281(8)), Fe(2)-O(1) 1.961(5) (1.788(6)), Fe(2)-O(3) 2.020(4) (2.033(6)), Fe(2)-O(5) 2.004(4) (2.021(6)), Fe(1)-O(1)-Fe(2) 118.1(2) (121.0(3)).

senatomen Fe(1) und Fe(2) unterscheiden sich nur geringfügig; im Kation in $\mathbf{2}$ sind sie gleich lang. Die gewinkelte $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH-Fe}^{\text{III}}$ -Gruppe ist nicht ganz symmetrisch: Es gibt einen längeren und einen kürzeren Fe-O_{hydroxo}-Abstand. Die Valenzen der Fe-Ionen sind im festen Zustand nahezu lokalisiert (Class II nach Robin und Day): Fe(1) ist Fe^{II} , während Fe(2) ein Fe^{III} -Ion ist. Ein O-Atom des ClO_4^- -Gegenions bildet mit $\mathbf{1}$ eine schwache O-H···O-Wasserstoffbrückenbindung zur OH-Brücke aus; im Falle von $\mathbf{2}$ ist sie dagegen nicht vorhanden. Die Struktur von $\mathbf{2}$ ist der analoger Modellkomplexe mit gewinkelter $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})$ -Einheit sehr ähnlich^[2].

Das UV-VIS-Spektrum von $\mathbf{2}$ in Acetonitril zeigt eine Reihe von Absorptionsmaxima im Sichtbaren, die für Metazidohäm-

erythrin und $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})$ -Modellkomplexe mit gewinkelter $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{III}}$ -Einheit typisch sind^[2f]. Desoxyhämyerthrin und sein gelber Modellkomplex $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-ac})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[5, 7] haben dagegen nur sehr intensitätsschwache d-d-Übergänge bei 928 nm ($\epsilon = 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 1100 (sh) (7). Das UV-VIS-Spektrum von $\mathbf{1}$ zeigt in wasserfreiem Acetonitril eine Intervallenzbande bei 1350 nm ($\epsilon = 138$) neben einigen intensiveren Banden im Sichtbaren, die im Gegensatz zu den μ -Phenoxy-verbrückten $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexen nicht Phenolat $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ -Charge-Transfer-Banden zugeordnet werden können. Im Spektrum von Semimethämerythrin(N_3) wurden zwei Maxima im NIR-Bereich bei 910 und 1190 nm entdeckt^[8]. Letzteres wurde einer Intervallenzbande zugeordnet.

Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität^[9] an festen Proben wurden für $\mathbf{2}$ eine starke ($J = -111 \text{ cm}^{-1}$) und für $\mathbf{1}$ eine schwächere ($J = -12.9 \text{ cm}^{-1}$) intramolekulare antiferromagnetische Kopplung ermittelt (Abb. 2). Hiermit in guter Übereinstimmung wurde für Semi-

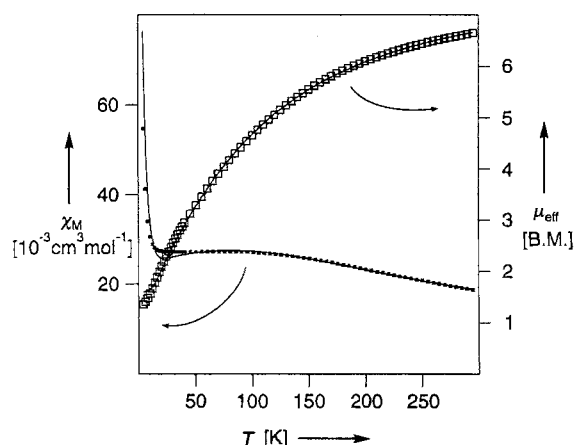


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität und des magnetischen Momentes von festem $\mathbf{1}$. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Ergebnissen von Anpassungsrechnungen [9].

methämerythrin(N_3) eine Kopplung von $J \approx -15 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt^[10], während sie für Phenoxy-verbrückte Komplexe deutlich kleiner ist ($J \approx -3$ bis -8 cm^{-1}). Komplex $\mathbf{2}$ hat also einen diamagnetischen $S_1 = 0$ - und $\mathbf{1}$ einen paramagnetischen $S_1 = 1/2$ -Grundzustand.

Das X-Band-ESR-Spektrum des Kations in $\mathbf{1}$ in Acetonitril bei 10 K bestätigt den $S_1 = 1/2$ -Grundzustand. Es zeigt ein rhombisches Signal mit $g_1 = 1.95$, $g_2 = 1.52$, $g_3 = 1.43$ (aus einer Anpassungsrechnung). g -Werte < 2 sind typisch für die gemischtvalenten Formen der Metalloproteine und aller bisher bekannten $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Modellkomplexe; im Spektrum von Semimethämerythrin(N_3) hat das rhombische Signal g -Werte von 1.92, 1.82, 1.50^[10].

Die Valenzen in $\mathbf{1}$ erscheinen auch im Zeitfenster der Mößbauer-Spektroskopie von $\approx 10^{-7} \text{ s}$ im wesentlichen lokalisiert. Das Nullfeldspektrum bei 300 K zeigt zwei nahezu intensitätsgleiche Quadrupoldubletts mit Isomerieverschiebungen relativ zu $\alpha\text{-Fe}$ bei 25°C von $\delta = 0.80(2) \text{ mm s}^{-1}$ und $0.55(2) \text{ mm s}^{-1}$ und dazugehörigen Quadrupolaufspaltungen $\Delta E_Q = 1.12(1) \text{ mm s}^{-1}$, bzw. $0.68(1) \text{ mm s}^{-1}$. Ersteres ist typisch für ein oktaedrisch umgebenes High-spin- Fe^{II} -Ion, während letzteres einem oktaedrisch umgebenen High-spin- Fe^{III} -Ion zugeordnet werden kann. Aus dem Mößbauer-Spektrum von festem $\mathbf{2}$ bei 4.2 K mit nur einem Quadrupoldublett wurden die Werte $\delta = 0.48(1) \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 1.54(1) \text{ mm s}^{-1}$ ermittelt.

Die native Form des Hämerythrins besteht aus acht identischen Untereinheiten, die jeweils ein aktives Dieisenzentrum enthalten (insgesamt 16 Fe). Wilkins et al.^[1b] fanden, daß die Semimethämerythrin-Formen mit acht $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Untereinheiten instabil sind und disproportionieren^[10], wobei vier homovalente Fe_2^{II} - und vier Fe_2^{III} -Untereinheiten entstehen [Gl. (a)]. Kinetisch ist dies ein Prozeß nach erster Ordnung.



Es ist bemerkenswert, daß O_2 -freie, blau-violette Lösungen von **1** (ClO_4)₂ in wasserfreiem Aceto- oder Butyronitril nur etwa 10–30 min bei 25 °C stabil sind und dann schlagartig innerhalb von 5 min ein Farbwechsel nach orange auftritt. Dieser Vorgang kann spektralphotometrisch als Funktion der Zeit verfolgt werden (Abb. 3). Zu Beginn wird das Spektrum von **1**

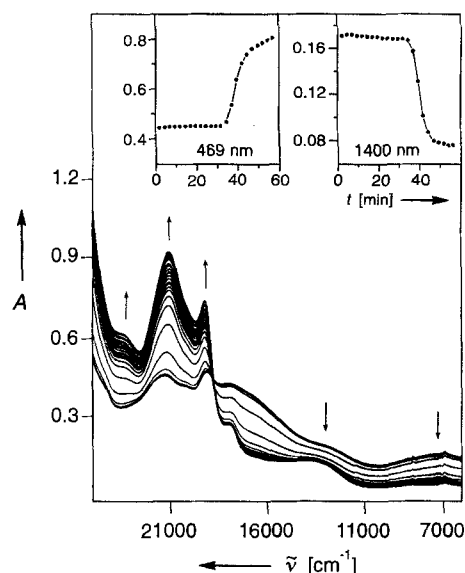
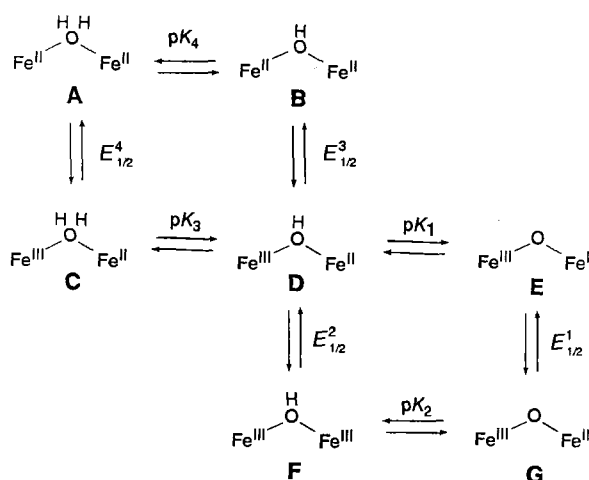


Abb. 3. VIS-Spektrum von **1** (1.1×10^{-3} M) in wasserfreiem CH_3CN bei 298 K und Ar-Atmosphäre als Funktion der Zeit (alle 2.5 min wurde ein Spektrum aufgenommen). Die Einschiebe zeigen die Absorption bei 469 nm und bei 1400 nm als Funktion der Zeit.

beobachtet, das sich ≈ 30 min nahezu nicht verändert. Das Endspektrum nach etwa 50 min entspricht dem von reinem **2**. Die quantitative Analyse dieses Spektrums ergibt, daß sich genau die Hälfte des eingesetzten **1** in **2** umgewandelt hat. Die andere Hälfte muß dann als farblos-gelbes $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-piv})_2]^+$ -Ion vorliegen. Daß dies der Fall ist, wurde dadurch bewiesen, daß bei Belüftung obiger Reaktionslösung nach erfolgtem anaeroben Farbwechsel sich die Lage der Maxima im Spektrum nicht ändert, ihre Intensität sich aber verdoppelt. Das bedeutet, daß **1** nach anaerober Disproportionierung und anschließender Oxidation mit O_2 quantitativ in **2** umgewandelt wurde.

Die lange Induktionsperiode der Disproportionierung von **1** unter anaeroben Bedingungen deutet auf einen autokatalytischen Verlauf dieser Reaktion. Wie in Schema 2 gezeigt, kann **1** (jetzt Formel **D**) in Lösung an der OH-Brücke zum μ -Aqua-Komplex **C** protoniert oder zur μ -Oxo-Form **E** deprotoniert werden^[11]. Die Komplexe **C**, **D** und **E** befinden sich in einem pH-abhängigen Gleichgewicht. Nun ist die jeweils höher protonierte gemischvalente Form ein stärkeres Oxidationsmittel gegenüber der weniger protonierten^[5]; es kommt daher zum intermolekularen Elektronentransfer zwischen einer höher und einer niedriger protonierten Form nach den Gleichungen (b)–(d).



Schema 2. Mögliche Protonierungs- und Redoxformen der Dieisenzentren in Hämerythrin und in Modellkomplexen.



Weil die Produkte **F** und wohl auch **A** starke Säuren sind, kommt es während der fortschreitenden Disproportionierung zur Freisetzung von Protonen, die dann zur Protonierung von **D** dienen können. Auf diese Weise entsteht mehr und mehr **C**: Die Disproportionierung wird autokatalytisch beschleunigt. Dieser Mechanismus wird durch die Beobachtung gestützt, daß sowohl die Zugabe von Säure (HClO_4) als auch von Base (Triethylamin) zur CH_3CN -Lösung von **1** (ClO_4)₂ die Induktionsperiode drastisch verkürzen. Weiterhin entsteht in protischen Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol oder Ethanol schon während des Lösungsvorgangs von **1** (ClO_4)₂ die orangefarbene Lösung mit 50% **2**.

Komplex **1** ist also nicht nur ein gutes Strukturmodell für das gemischvalente aktive Zentrum in Semimethämerythrin (N_3) mit sehr ähnlicher Elektronenstruktur, sondern zeigt auch eine ähnliche Redoxreaktivität. In diesem Sinn ist **1** auch ein funktionelles Modell. Mit Komplex **1** sowie $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-acetat})_2]^+$ ^[5,7] und $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-acetat})_2]^{2+}$ ^[5,7] steht nun eine Reihe sehr guter Modelle für alle Redoxzustände des Hämerythrins zur Verfügung. Es ist sehr befriedigend, in welchem Ausmaß die strukturellen und elektronischen Verhältnisse im aktiven Zentrum des Metalloproteins durch diese Komplexe übereinstimmend wiedergegeben werden.

Experimentelles

1 (ClO_4)₂: Eine mit Argon gespülte, hellgrüne Lösung von 0.5 g 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-Triazacyclononan (**L**), 0.4 g Pivalinsäure und 1.0 g $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 40 mL Aceton wurde 5 min bei 25 °C vorsichtig mit Luft durchspült, bis ein Farbwechsel nach blauviolett erfolgt war. Anschließend wurde diese Lösung erneut mit Argon luftfrei gespült und im verschlossenen Gefäß bei -18 °C 2 d aufbewahrt. Es fielen blauviolette Kristalle von **1** (ClO_4)₂ in $\approx 70\%$ Ausbeute (0.85 g) aus. Durch langsames Einengen der Reaktionslösung im Argonstrom wurden Einkristalle erhalten. $\text{C}_{28}\text{H}_{61}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Fe}_2$ (872.4 g mol^{-1}); Elementaranalyse: gef. C 38.3, H 7.3, N 9.6%; ber. C 38.5, H 7.0, N 9.6%. UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 346 (3.0×10^3), 413 (sh) (≈ 380), 472 (363), 496 (sh) (342), 526 (404), 561 (417), ≈ 800 (sh) (≈ 200), 1350 nm (138); MS (FAB): m/z 772.3 [$M - (\text{ClO}_4)$]⁺.

2 (ClO_4)₂: Zu einer Lösung von 0.5 g **L** und 0.4 g Pivalinsäure in 40 mL Aceton wurde 1.0 g $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben und bei 20 °C 30 min kräftig an der Luft gerührt (alternativ wurden auch 2 mL H_2O_2 (30%) zugegeben) bis eine orange, klare Lösung erhalten war. Durch langsames Einengen des Reaktionsvolumens im

Luftstrom wurden orange Kristalle von $2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ in $\approx 70\%$ Ausbeute erhalten. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Acetonlösung von $2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ gewonnen. $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_{13}\text{Fe}_2$ (871.4 g mol $^{-1}$); Elementaranalyse: gef. C 38.4, H 7.1, N 9.5%; ber. C 38.6, H 6.9, N 9.6%. UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} (ϵ , L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) = 248 (15.9 $\times 10^3$), 355 (7.7 $\times 10^3$), 430 (sh) (945), 475 (1406), 520 (1.1 $\times 10^3$), 560 (sh) (286), 729 (167); MS(FAB): m/z 771.2 [$M - (\text{ClO}_4)_2$] $^+$.

Eingegangen am 14. Juli 1995 [Z 8213]

Stichworte: Eisenverbindungen · Gemischtvalente Verbindungen · Hämyerithrin · Magnetische Eigenschaften · Modellkomplexe

- [1] Hämyerithrin: B. B. Muhoberac, D. C. Wharton, L. M. Babcock, P. C. Harrington, R. G. Wilkins, *Biochem. Biophys. Acta* **1980**, 626, 337; L. M. Babcock, Z. Bradic, P. C. Harrington, R. G. Wilkins, G. S. Yoneda, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2849; Ribonucleotid-Reduktase: M. Atta, K. K. Andersson, R. Ingemarson, L. Thelander, A. Gräslund, *ibid.* **1994**, 116, 6429; R. Davydov, S. Kuprin, A. Gräslund, A. Ehrenberg, *ibid.* **1994**, 116, 11120; violette saure Phosphatasen und Uteroferrin: E. P. Day, S. S. David, J. Peterson, W. R. Dunham, J. J. Bonvoisin, R. H. Sands, L. Que, Jr., *J. Biol. Chem.* **1988**, 263, 15561; Methanmonooxygenase: M. P. Woodland, D. S. Patil, R. Cammack, H. Dalton, *Biochem. Biophys. Acta* **1986**, 873, 237; B. G. Fox, K. K. Surerus, E. Münck, J. D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* **1988**, 263, 10553; M. P. Hendrich, B. G. Fox, K. K. Anderson, P. G. Debrunner, J. D. Lipscomb, *ibid.* **1992**, 267, 261.
- [2] Übersichtsartikel: a) J. B. Vincent, G. L. Olivier-Lilley, B. A. Averill, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1447; b) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 344; c) D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 585; d) J. Sanders-Loehr, in *Iron Carriers and Iron Proteins, Physical Bioinorganic Chemistry Series* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH Publishers, New York, **1989**, S. 373; e) L. Que, Jr., A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, 38, 97; f) Zur Elektronenstruktur von $\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-O})$ -Komplexen: C. A. Brown, G. J. Remar, R. L. Musselman, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 688.
- [3] a) V. J. DeRose, K. E. Liu, D. M. Kurtz, Jr., B. M. Hoffman, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6440; b) H. Thomann, M. Bernardo, J. M. McCormick, S. Pulver, K. K. Anderson, J. D. Lipscomb, E. I. Solomon, *ibid.* **1993**, 115, 8881.
- [4] Strukturell charakterisierte dreifach verbrückte $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe: a) A. S. Borovik, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6183; b) M. S. Mashuta, R. J. Webb, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1992**, 114, 3815; c) K. Schepers, B. Bremer, B. Krebs, G. Henkel, E. Althaus, B. Mosel, W. Müller-Warmuth, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 531; d) E. Bernard, W. Moneta, J. Langier, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, J.-P. Tuchagues, J.-M. Latour, *ibid.* **1994**, 106, 914; *ibid.* **1994**, 33, 887.
- [5] J. A. R. Hartman, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7387.
- [6] Kristallographische Daten (298 K) von **1** und in Klammern von **2**: Raumgruppe $P2_1/n$ ($P2_1/n$), $a = 11.851(2)$ (11.949(2)), $b = 16.162(3)$ (15.942(3)), $c = 21.391(4)$ (21.087(3)) Å, $\beta = 98.29(2)^\circ$ (96.89(1) $^\circ$), $Z = 4$ (4), Vierkreisdiffraktometer Siemens P4, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan, Meßbereich $2\theta = 4.0 - 55.0^\circ$ (4.0 - 48.0 $^\circ$), 8807 (3334) unabhängige Reflexe, keine Absorptionskorrekturen, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.911$ (0.926) mm $^{-1}$, Kristallabmessungen $0.42 \times 0.36 \times 0.54$ (0.34 \times 0.42 \times 0.48) mm 3 , $\rho_{\text{ver}} = 1.429$ (1.451) g cm $^{-3}$, Rechenprogramm: Siemens-SHELXTL-PLUS, PC-Version, (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). $R = 0.065$ (0.068), $R_w = 0.070$ (0.066). Die Position des O-H-Protons in **1** wurde in der letzten Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und verfeinert; alle anderen H-Atome in berechneten Positionen. Resterlektronendichte: 0.82 (0.66) e Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59135 angefordert werden.
- [7] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 778.
- [8] J. Sanders-Loehr, T. M. Loehr, A. G. Mauk, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6992.
- [9] Die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität wurde mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design) im Bereich von 2–300 K an festen Proben von **1** und **2** gemessen. Nach diamagnetischer Korrektur der Rohdaten wurden Anpassungsrechnungen mit dem isotropen Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modell ($H = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$) durchgeführt. Die in Abbildung 2 gezeigte Anpassung für **1** wurde mit folgenden Parametern erhalten: $S_1 = 5/2$, $S_2 = 2$, $J = -12.9$ (± 0.5) cm $^{-1}$, $g_1 = 2.0$ (fixiert), $g_2 = 2.16$ und Nullfeldaufspaltungsparametern $D_1 = D_2 = 0$ (fixiert) sowie einer kleinen paramagnetischen Verunreinigung mit $S = 5/2$ von 0.6%. Für **2** ergaben diese Rechnungen ($S_1 = S_2 = 5/2$, $g_1 = g_2 = 2.0$, $D_1 = D_2 = 0$ (fixiert)) eine Kopplungskonstante von $J = -111$ (± 3) cm $^{-1}$.

- [10] a) M. J. Maroney, D. M. Kurtz, Jr., J. M. Noak, L. L. Pearce, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6871; b) L. L. Pearce, D. M. Kurtz, Jr., Y.-M. Xia, P. G. Debrunner, *ibid.* **1987**, 109, 7286.
- [11] Interessanterweise ist je ein Modellkomplex für die Formen **A** und **F** in Schema 2 beschrieben und strukturanalytisch charakterisiert worden, so daß es nur für die Formen **C** und **E** keine gesicherten Strukturdaten gibt. Form **E** ist allerdings durch elektrochemische Einelektronenreduktion aus $[\text{L}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-acetat})_2]^{2+}$ in wasserfreiem CH_2Cl_2 erhalten und ESR-spektroskopisch charakterisiert worden [5]. $[(\text{HB}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-acetat})_2]\text{ClO}_4$: W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4632; P. N. Turowski, W. H. Armstrong, S. Liu, S. N. Brown, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 636; $[(\text{tmen})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4]$: K. S. Hagen, R. J. Lachicotte, *ibid.* **1992**, 114, 8741.
- [12] Für die Messung der Mößbauer- und ESR-Spektren danken wir Dr. V. Schöne-mann und Prof. Dr. A. X. Trautwein (Medizinische Universität Lübeck).

Ta₅(S,Te)₂: mikroporöses Tantal mit chalkogenbedeckter innerer Oberfläche**

Thomas Degen und Bernd Harbrecht*

Die Strukturchemie tantalreicher Chalkogenide wird durch die Konkurrenz zweier Bauprinzipien geprägt:

Einerseits kennt man Chalkogenide, die die kubisch-innenzentrierte Anordnung des metallischen Tantals fragmentarisch enthalten. Der Prototyp ist Ta₂Se^[1]. Seine mit bcc-Ta-Tantal symmetrieverwandte Schichtstruktur besteht aus zweidimensionalen bcc-Ta-Fragmenten, deren verbleibende Valenzen von Selen abgesättigt sind. Ebenfalls schichtartig aufgebaut sind die gemischten Sulfidselenide Ta₂(S,Se)^[2] (Ta₂Se-Typ), das mit (Nb,Ta)₅S₂^[3] isostrukturelle Ta₅(S,Se)₂^[4] und das durch chemische Verwachsung der 2:1- und 5:2-Phase resultierende Sulfidselenid Ta₉(S,Se)₄^[4]. Binäre Pendants der beiden metallreichen Phasen scheinen nicht zu existieren. Bei den Sulfiden wird dieses Bauprinzip nur eingehalten, wenn Tantal teilweise ersetzt ist, z.B. durch Niob. (Nb,Ta)_nS₄ ($n = 11, 12$)^[5] und das gemischte quaternäre Sulfidtellurid (Nb,Ta)₉(S,Te)₅^[6] sind typische Verbindungen, deren Strukturen aus einer dreidimensionalen Vernetzung kolumnarer bcc-Fragmente resultieren.

Andererseits kennt man tantalreiche Chalkogenide, die als einheitliches Strukturmotiv zentrierte, verzerrte, sich längs einer pseudo-fünffächigen Drehachse zu pentagonal-antiprismatischen Strängen durchdringende Ta₁₃-Ikosaeder enthalten. Solche Strukturen bilden Ta₄S (dimorph)^[7], Ta₂S^[8] und Ta₃S₂^[9] sowie die Substitutionsphasen vom Typ M_xTa_{6-x}S ($M = \text{V, Cr}$)^[10], aber auch das Tellurid Ta₆Te₅^[11].

Der überraschende Befund, daß das Tellurid nicht mit den tantalreichen Seleniden, sondern mit den Sulfiden strukturverwandt ist, hat uns veranlaßt, das tantalreiche Gebiet des Systems Ta-S-Te präparativ auf die Existenz weiterer Phasen mit komplexer Struktur hin zu untersuchen. Dabei sind wir unter anderem auf die Phasen Ta₅(S,Te)₂ und Ta₆₁(S,Te)₃₀^[12] gestoßen. Ta₅(S,Te)₂ 1^[13], über das wir hier berichten, entspricht

* Prof. Dr. B. Harbrecht^[*], Dipl.-Chem. T. Degen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735650
E-mail: degen@plumbum.chemie.uni-bonn.de

[*] Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-8917

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Technologie des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. Herrn Dr. M. Nieger danken wir für die Messung der Beugungsintensitäten eines Einkristalls.