

dampfer eingeengt. Der Rückstand wurde in MeOH (25 mL) gelöst und mit  $n\text{-C}_6\text{F}_{14}$  extrahiert ( $6 \times 25\text{ mL}$ ). Einengen der organischen Phase lieferte (*S*)-**3** (0.59 g, 48 % Ausbeute,  $>99\%$  ee) mit einer Verunreinigung von ca. 1 % (*R*)-**4**. Aus der fluorigen Phase wurde eine Mischung aus (*R*)-**4** (98 % ee) und im Überschuss vorhandenem Ester **2** (8.50 g) isoliert.

Verseifung von (*R*)-**4**: das Gemisch aus (*R*)-**4** und **2** wurde in einem 1:1-Gemisch aus THF und Wasser (40 mL) zusammen mit LiOH (0.64 g, 26.7 mmol) 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Cyclohexan (100 mL) versetzt, auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und filtriert. Der Filterkuchen wurde mit einem Gemisch aus Cyclohexan (100 mL) und *tert*-Butylmethylether (30 mL) gewaschen. Einengen des Filtrats bis zur Trockne ergab (*R*)-**3** (0.57 g, 47 %) mit 98 % ee. Der feste Filtrückstand (7.35 g, 98 %) bestand aus dem Lithiumsalz der perfluorierten Carbonsäure.

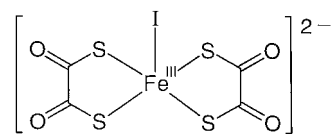
Eingegangen am 25. Januar 2001 [Z16506]

- [1] a) C.-S. Chen, C.-J. Sih, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 711–724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 695–707; b) W. Boland, C. Fröhl, M. Lorenz, *Synthesis* **1991**, 1049–1072; c) K. Faber, S. Riva, *Synthesis* **1992**, 895–910; d) E. Santaniello, P. Ferraboschi, P. Grisenti, *Enzyme Microb. Technol.* **1993**, *15*, 367–382; e) F. Theil, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2203–2227; f) U. T. Bornscheuer, R. J. Kazlauskas, *Hydrolases in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; g) G. Carrea, S. Riva, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2312–2341; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2226–2254.
- [2] a) I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72–75; b) J. A. Gladysz, *Science* **1994**, *266*, 55–56; c) B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2147–2149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2057–2059; d) B. Betzemeier, M. Cavazini, S. Quici, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4343–4346.
- [3] a) D. P. Curran, M. Hoshino, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6480–6481; b) P. Wipf, J. T. Reeves, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4649–4652; c) S. Röver, P. Wipf, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5667–5670.
- [4] a) D. P. Curran, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1231–1255; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1174–1196; b) U. Diederichsen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47*, 805–809.
- [5] Der derzeit noch sehr hohe Preis des Alkohols (104.10 € für 50 g, Avocado/ABCR) sollte bei Nachfrage in Bulkmenen deutlich fallen.
- [6] Sdp.  $57^\circ\text{C}$  ( $1 \times 10^{-3}\text{ mbar}$ ),  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.52$  (tt,  $J = 8.0, 8.4\text{ Hz}$ , 2H), 2.76 (t,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 2H), 4.42 (q,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 2H).
- [7] (*R*)-**4** wurde vor der Bestimmung der Enantiomerenreinheit zum Alkohol (*R*)-**3** verseift. Die Enantiomerenreinheit von (*R*)- und (*S*)-**3** wurde mittels HPLC auf einer Chiralcel-OJ-Phase ermittelt ( $250 \times 4.6\text{ mm}$ ; Eluent: *n*-Heptan/*n*-Propanol 95/5; Fließgeschwindigkeit:  $1\text{ mL min}^{-1}$ ; UV-Detektion: 254 nm). Die absoluten Konfigurationen der enantiomeren Alkohole ergaben sich aus dem Vergleich mit kommerziell erhältlichen, authentischen Proben.
- [8] K. Laumen, D. Breitgoff, M. P. Schneider, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1459–1461.
- [9] Die Extraktion wurde in einem gewöhnlichen Scheidetrichter durchgeführt. Das Vorliegen von 1 % Alkohol (*S*)-**3** in der fluorigen Phase kann entweder durch Verunreinigung der Glasgeräte (z. B. Hahnkücken) oder durch unvollständige Phasentrennung verursacht worden sein. Durch Reextraktion der fluorigen Phase mit Methanol sollten sich diese Spuren an (*S*)-**3** jedoch entfernen lassen.
- [10] Wir haben nicht getestet, ob Esterasen oder Proteasen langkettige fluoriierte Ester akzeptieren.

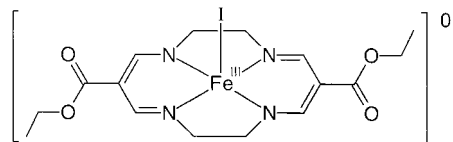
## Feineinstellung der Elektronenstruktur in Halogenobis(*o*-iminobenzosemichinonato)-eisen(III)-Komplexen\*\*

Hyungphil Chun, Thomas Weyhermüller, Eckhard Bill und Karl Wieghardt\*

Einkernige Komplexe von Eisen(III) ( $d^5$ ) mit redox-inerten, geschlossenschaligen („unschuldigen“) Liganden haben eine High-, Intermediate- oder Low-Spin-Elektronenkonfiguration:  $S_{\text{Fe}} = \frac{5}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$  bzw.  $\frac{1}{2}$ . In den vergangenen Jahren ist nun eine stetig wachsende Zahl an pentakoordinierten Nicht-Häm-Komplexen mit reinem Intermediate-Spin-Grundzustand durch Röntgenstrukturanalyse, Messung der magnetischen Suszeptibilität, Mößbauer- und Elektronenspinresonanz(EPR)-Spektroskopie charakterisiert worden.<sup>[1]</sup> Die Komplexe **A**<sup>[1f]</sup> und **B**<sup>[1d]</sup> sind zwei für diese Arbeit relevante Beispiele.



**A**



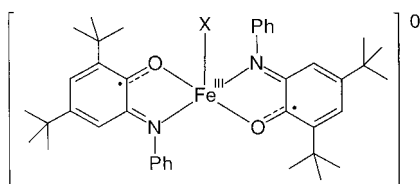
**B**

Die koordinative Bindung eines  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions an offenschalige („nicht unschuldige“)  $\pi$ -Radikalliganden wie Phenoxyle<sup>[2a]</sup> oder *o*-Benzosemichinonate<sup>[2b]</sup> induziert ohne Ausnahme eine starke intramolekulare, antiferromagnetische Spinkopplung zwischen den magnetischen Orbitalen der  $\pi$ -Radikale und den halbgefüllten  $t_{2g}$ -Orbitalen des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions. Dies führt zu elektronischen Grundzuständen, die von  $S_{\text{t}} = 2$ <sup>[2a,b]</sup> bis  $S_{\text{t}} = 0$ <sup>[2c]</sup> reichen, je nach der Zahl der koordinierten Radikalliganden und dem lokalen Spinzustand des zentralen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions. *O,N*-koordinierte *o*-Aminophenolate können durch Disauerstoff leicht zu den entsprechenden *o*-Iminobenzosemichinonaten ( $\text{L}^{\text{SQ-}}$ ) oxidiert werden.<sup>[3, 4]</sup> Der oktaedrische Komplex  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{SQ-}})_3]$  enthält ein High-Spin- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion ( $S_{\text{Fe}} = \frac{5}{2}$ ) und drei  $\pi$ -Radikalliganden ( $\text{L}^{\text{SQ-}}$ ), die antiferromagnetisch gekoppelt sind und folgerichtig einen  $S_{\text{t}} = 1$ -Grundzustand für diesen Komplex ergeben.<sup>[3b]</sup>

Wir haben nun entdeckt, dass die fünffach koordinierten Halogenobis(*o*-iminobenzosemichinonato)eisen(III)-Komplexe **1–3** leicht hergestellt werden können und dass der Spinzustand

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. H. Chun, Dr. T. Weyhermüller, Dr. E. Bill  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
Fax: (+49) 208-306-3952  
E-mail: wieghardt@mpi-muelheim.mpg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H. Chun dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.



X = Cl, Br, I  
 $\text{trans-[Fe(L}^{\text{ISO}}\text{)}_2\text{Cl}]$  **1**  
 $\text{trans-[Fe(L}^{\text{ISO}}\text{)}_2\text{Br}]$  **2**  
 $\text{trans-[Fe(L}^{\text{ISO}}\text{)}_2\text{I}]$  **3**

der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen von einem reinen High-Spin- im Chloridkomplex **1** zu einem reinen Intermediate-Spin-Zustand im Iodidkomplex **3** variiert; beim Bromidkomplex **2** liegen im kristallinen Zustand sogar beide Spinisomere im Verhältnis 1:1 vor. Die Kristallstrukturen von **1**, **2** und **3** wurden mit hoher Präzision durch Röntgenstrukturanalysen bei 100 K aufgeklärt. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **3** (die Strukturen von **1** und **2** sind analog und werden nicht gezeigt); Tabelle 1 gibt ausgewählte Bindungslängen an.

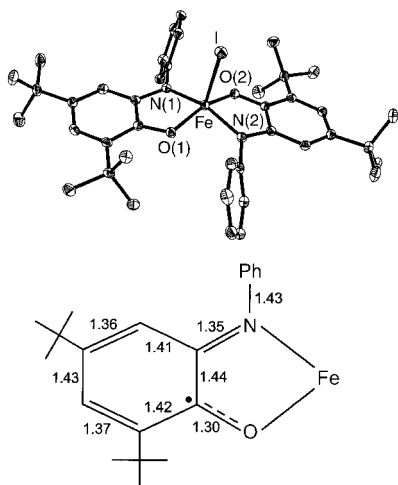


Abbildung 1. Struktur eines Neutramoleküls **3** ( $S_1 = 1/2$ ) im Kristall (oben). Die mittleren C-C-, C-O- und C-N-Bindungslängen der *o*-Iminobenzosemichinon(-)π-Radikalliganden in **1**, **2** und **3** sind darunter angegeben. Der geschätzte Fehler ist  $\pm 0.01$  Å ( $3\sigma$ ).

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **1**, **2**, **3** und  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{I}]$ .

	Fe-X	Fe-N(1)	Fe-N(2)	Fe-O(1)	Fe-O(2)
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISO}})_2\text{Cl}]$ <b>1</b>	2.2203(7)	2.042(2)	2.041(2)	1.962(1)	1.964(1)
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISO}})_2\text{Br}]$ <b>2</b> <sup>[a]</sup>	2.3665(9)	1.897(4)	1.886(4)	1.869(3)	1.877(3)
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISO}})_2\text{Br}]$ <b>2</b> <sup>[b]</sup>	2.3694(9)	2.045(4)	2.050(4)	1.950(3)	1.953(3)
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISO}})_2\text{I}]$ <b>3</b>	2.5912(5)	1.885(2)	1.885(2)	1.869(1)	1.881(1)
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{I}]$ <sup>[c]</sup>	2.5552(9)	1.842(4)	1.851(5)	2.181(2)	2.188(2)

[a] Molekül **1**. [b] Molekül **2**. [c] Fe-S-Bindungslänge.

Es ist bemerkenswert, dass die Bindungslängen der *O,N*-koordinierten ( $\text{L}^{\text{ISO}}$ )-Liganden in allen drei Strukturen innerhalb unserer sehr kleinen  $3\sigma$ -Abweichung von nur  $\pm 0.01$  Å gleich sind. Die relevanten mittleren C-O-, C-N- und C-C-Bindungslängen sind in Abbildung 1 angegeben. Diese Werte stimmen hervorragend mit denen aller bisher charakterisierten Komplexe dieses Typs überein.<sup>[3, 4]</sup> In den

Komplexen **1–3** befinden sich daher die Liganden auf dem Oxidationsniveau eines *o*-Iminosemichinon(-)-Radikals mit  $S_{\text{rad}} = 1/2$ .

Ein Vergleich der Fe-O- und Fe-N-Abstände in **1** und **3** zeigt dagegen unmittelbar, dass die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen in den beiden Verbindungen unterschiedliche lokale Spinzustände haben müssen, da diese Abstände in **1** signifikant länger sind als in **3**. Der Komplex **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 4$ ; es befinden sich somit zwei kristallographisch unabhängige Moleküle  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISO}})_2\text{Br}]$  in der Elementarzelle. Die Fe-N- und Fe-O-Bindungslängen des einen Moleküls entsprechen denen in **3**, während die des zweiten Moleküls denen in **1** entsprechen. Kristalle von **2** enthalten also eine 1:1-Mischung zweier Spinisomere von  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISO}})_2\text{Br}]$ . Wie wir unten zeigen werden, liegt in **1** ein High-Spin- und in **3** ein reiner Intermediate-Spin-Zustand am  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion vor. Für kristallines **2** folgt daraus, dass hier das High-Spin- und das Intermediate-Spin-Isomer im Verhältnis 1:1 vorkommen.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität kristalliner Proben von **1**, **2** und **3** wurde mit einem SQUID-Magnetometer (externes Feld 1 T) bestimmt. In Abbildung 2 sind die Temperaturabhängigkeiten der effektiven

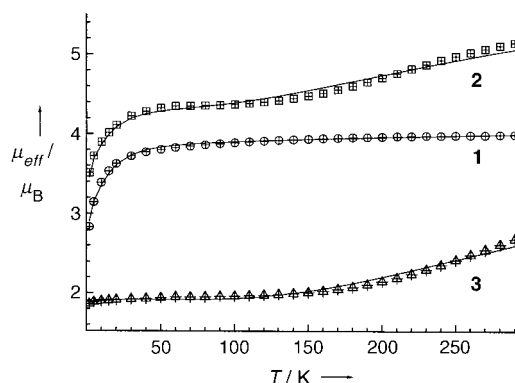


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der effektiven magnetischen Momente  $\mu_{\text{eff}}$ . Diese wurden für **1** und **3** pro einem Eisenion, für **2** aber pro zwei Eisenionen (doppeltes Molekulargewicht) berechnet.

ven magnetischen Momente dargestellt, wobei für **1** und **3**  $\mu_{\text{eff}}$  jeweils pro einem Eisenion, für **2** aber pro zwei Eisenionen berechnet wurde. Aus der guten Simulation des Kurvenverlaufs im Fall von **1** ergibt sich ein  $S_1 = 3/2$ -Grundzustand mit einem Nullfeldaufspaltungsparameter  $|D_{3/2}|$  von  $18 \text{ cm}^{-1}$  und einem effektiven *g*-Wert von 2.0 (fixiert). Das X-Band-EPR-Spektrum einer gefrorenen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **1** bei 10 K (Abbildung 3) enthält ein typisches  $S_1 = 3/2$ -Signal bei kleiner Rhombizität ( $E/D \approx 0$ ).

Im Gegensatz dazu ist **3** durch ein temperaturunabhängiges  $\mu_{\text{eff}}$  von rund  $1.9 \mu_{\text{B}}$  im Bereich 10–150 K charakterisiert; oberhalb 150 K steigt  $\mu_{\text{eff}}$  monoton bis  $2.7 \mu_{\text{B}}$  pro  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion bei 300 K an. Die Verbindung **3** hat also einen  $S_1 = 1/2$ -Grundzustand. Der Kurvenverlauf in Abbildung 2 konnte unter der Annahme einer intramolekularen Spinkopplung der beiden  $\pi$ -Radikalliganden mit jeweils  $S_{\text{rad}} = 1/2$  und eines zentralen Intermediate-Spin- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions ( $S_{\text{Fe}} = 3/2$ ) mithilfe des Spin-Hamilton-Operators  $\mathcal{H} = -2JS_{\text{rad}}S_{\text{Fe}}$  erfolgreich modelliert werden. Eine starke antiferromagnetische Kopplung mit  $J = -145(20) \text{ cm}^{-1}$  ist typisch für derartige Komplexe.<sup>[2]</sup> In Über-

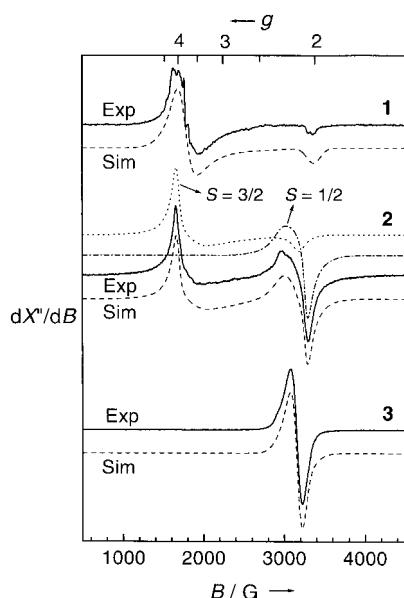


Abbildung 3. X-Band-EPR-Spektren (Exp) von gefrorenen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen von **1**, **2** und **3**. Die gestrichelten Linien sind Simulationen (Sim, Tabelle 2). Messbedingungen:  $T = 10$  K, Frequenz = 9.47 GHz; Leistung = 100  $\mu\text{W}$  für **1** und **2**, 50  $\mu\text{W}$  für **3**; Modulationsamplitude 10 G für **1** und **2**, 31 G für **3**.

einstimmung mit diesen Messungen zeigt das EPR-Spektrum von **3** in gefrorener  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei 10 K ein axiales  $S_t = 1/2$ -Signal mit  $g_{\parallel} = 2.189$  und  $g_{\perp} = 2.134$  (Abbildung 3). Diese  $g$ -Werte belegen, dass sich das ungepaarte Elektron in **3** in einem metallzentrierten d-Orbital aufhält.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}$  für **2** hat einen faszinierenden Verlauf.  $\mu_{\text{eff}}$  ist temperaturunabhängig ( $4.3 \mu_B$ ) im Bereich 50–150 K; es nimmt aber wegen der Nullfeldaufspaltung der  $S_t = 3/2$ -Komponente unterhalb 50 K bis auf  $3.5 \mu_B$  bei 4 K ab. Dagegen steigt es oberhalb 150 K bis  $5.2 \mu_B$  bei 300 K an. Dies wird auf die Entkopplung der Spins der  $S_t = 1/2$ -Komponente zurückgeführt. Der Wert von  $4.3 \mu_B$  entspricht gut dem Erwartungswert von  $4.2 \mu_B$ , der für die 1:1-Mischung eines  $S_t = 1/2$ - und eines  $S_t = 3/2$ -Systems gemäß der Gleichung  $\mu_{\text{eff}} = (\mu_1^2 + \mu_2^2)^{1/2}$  mit  $\mu_1 = 1.73 \mu_B$  und  $\mu_2 = 3.87 \mu_B$  berechnet werden kann. Für die  $S_t = 1/2$ -Komponente errechnet sich die Kopplungskonstante  $J$  zu  $-100(20) \text{ cm}^{-1}$ , und der Nullfeldaufspaltungsparameter  $|D_{3/2}|$  für die  $S_t = 3/2$ -Komponente ist  $18 \text{ cm}^{-1}$  wie in **1**. Folgerichtig zeigt das EPR-Spektrum von **2** in gefrorener  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei 10 K (Abbildung 3) Signale, die einem  $S_t = 3/2$ - und einem  $S_t = 1/2$ -System zugeordnet werden können. Das Verhältnis beider in Lösung ist ungefähr 7:3 (2–35 K). Die relative Häufigkeit beider Spinisomere könnte in Lösung einer zufällig „eingefrorenen“ Boltzmann-Verteilung entsprechen, während sie im festen Zustand naturgemäß als 1:1 fixiert ist.

Die Nullfeld-Mößbauer-Spektren fester Proben von **1**, **2** und **3** geben unabhängige spektroskopische Informationen über die lokalen Spinzustände und die Oxidationsstufen der Eisenionen (Tabelle 2). Die 80-K-Spektren sind in Abbildung 4 gezeigt. Die Spektren von **1** und **3**<sup>[5]</sup> bestehen jeweils aus einem einzigen Quadrupoldublett mit einer großen Isomerieverschiebung für **1** und einer deutlich kleineren für **3**, wie man es typischerweise für eine High-Spin- ( $S_{\text{Fe}} = 5/2$ )

Tabelle 2. X-Band-EPR- und Mößbauer-Parameter.

Komplex	$S_t^{[a]}$	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$\delta$ [mm s <sup>-1</sup> ] <sup>[b]</sup>	$ \Delta E_Q $ [mm s <sup>-1</sup> ] <sup>[c]</sup>	$T$ [K] <sup>[d]</sup>
<b>1</b>	$3/2$	3.985	3.871	2.010	0.45	1.26	80
<b>2</b>	$3/2$	4.030	3.643	2.130	0.47	1.22	80
	$1/2$	2.272	2.105	2.071	0.23	2.62	80
<b>3</b>	$1/2$	2.189( $g_{\parallel}$ ), 2.134( $g_{\perp}$ )			0.24	2.80	80
<b>A</b> <sup>[14]</sup>	$3/2$	ca. 4			0.30	3.5	77
<b>B</b> <sup>[14]</sup>	$3/2$	5.38	2.70	1.74	0.18	3.56	120
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{S}_2')\text{I}]^{[6]}$	$1/2$	2.206	2.125	2.063	0.11	3.41	4.2
$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ISO}})_3]^{[3b]}$	1				0.54	1.03	80

[a] Grundzustand. [b] Isomerieverschiebung gegen  $\alpha$ -Fe bei 298 K. [c] Quadrupolaufspaltung. [d] Messtemperatur der Mößbauer-Spektren.

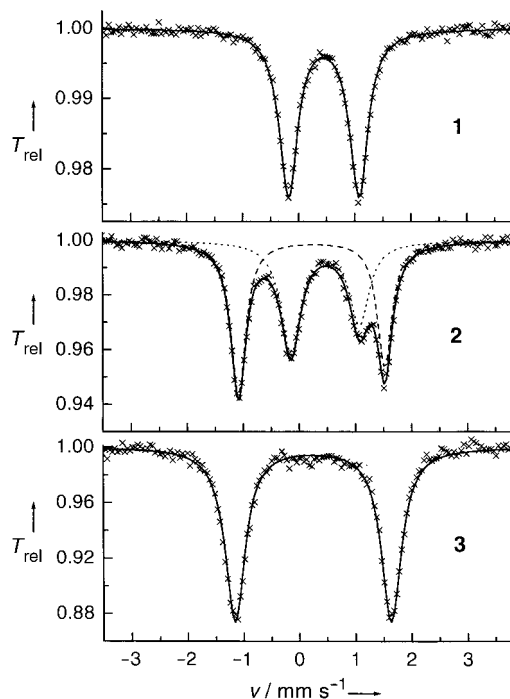


Abbildung 4. Nullfeld-Mößbauer-Spektren fester Proben von **1**, **2** und **3** bei 80 K (Parameter siehe Tabelle 2).

bzw. für eine Intermediate-Spin-Konfiguration ( $S_{\text{Fe}} = 3/2$ )<sup>[1]</sup> eines  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions ( $d^5$ ) erwarten kann. Anzumerken ist, dass die große Quadrupolaufspaltung von **1** – wie auch die große Nullfeldaufspaltung – charakteristisch für Komplexe mit fünffach koordiniertem  $\text{Fe}^{\text{III}}$  und etwas Spin-Beimischung  $S_{\text{Fe}} = 5/2 \rightleftharpoons S_{\text{Fe}} = 3/2$  ist. Diese wird durch die Existenz eines energetisch niedrig liegenden Quartettzustands hervorgerufen, der dem  $S_t = 5/2$ -Grundzustand beigemischt ist. Ein weiteres Indiz hierfür ist der beobachtete niedrige Mittelwert  $(g_1 + g_2)/2 = 3.93$ , der für ein  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion in **1** mit reinem  $S_{\text{Fe}} = 5/2$ -Grundzustand 4.0 betrüge.

In Einklang mit der Kristallstrukturanalyse enthält das 80-K-Mößbauer-Spektrum von **2** zwei klar unterschiedliche Quadrupoldubletts im Verhältnis 53:47  $\sim$  1:1 (Abbildung 4), wobei die Isomerieverschiebungen denen eines High-Spin- (wie in **1**) und eines Intermediate-Spin- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions (wie in **3**) entsprechen.

Wir haben mit der isostrukturellen Komplexserie **1–3** zeigen können, dass der lokale Spinzustand des zentralen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions  $5/2$  in **1**,  $5/2$  und  $3/2$  in **2** und schließlich rein  $3/2$  in **3** ist.

Für diese Feinabstimmung ist der apicale Halogenidligand entscheidend.<sup>[1a]</sup> Die Spinkopplung des Eisenions mit zwei  $\pi$ -Radikalliganden ergibt die beobachteten elektronischen Grundzustände:  $S_1 = \frac{1}{2}$  für **1**,  $\frac{3}{2}$  und  $\frac{1}{2}$  für **2** sowie  $\frac{1}{2}$  für **3**.

Im Lichte dieser Ergebnisse möchten wir nun eine alternative Beschreibung der Elektronenstruktur des strukturell sehr ähnlichen Komplexes  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{S}_2')\text{I}]$ , den Sellmann et al.<sup>[6]</sup> beschrieben haben und der in Abbildung 5 gezeigt ist,

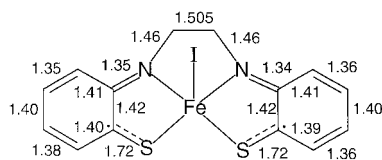


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Struktur von  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{S}_2')\text{I}]$ .<sup>[6]</sup> Die Bindungslängen wurden vom Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Hinterlegungsnummer CCDC-100299 erhalten. Der geschätzte Fehler ( $3\sigma$ ) der C-S-, C-C- und C-N-Bindungslängen beträgt etwa 0.02 Å.

vorschlagen. Diese Autoren haben den Liganden 1,2-Ethandiamid-*N,N'*-bis(2-benzolthiolat)(4-) ' $\text{N}_2\text{S}_2'$ ' als redox-unschuldiges, geschlossenschaliges Tetraanion aufgefasst und daher dem zentralen Eisenion die formale Oxidationsstufe +v zugeordnet. Der Komplex hat wie **3** einen  $S_1 = \frac{1}{2}$ -Grundzustand. Unserer Meinung nach hat das zentrale Eisenion die spektroskopische (oder physikalische) Oxidationsstufe<sup>[7]</sup> +III. Als Intermediate-Spin- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion ( $S_{\text{Fe}} = \frac{3}{2}$ ) ist es dann koordinativ an zwei *o*-Iminothiobenzosemichinonat(-) $\pi$ -Radikale ( $S_{\text{rad}} = \frac{1}{2}$ ) gebunden, die antiferromagnetisch mit der  $t_{2g}^4$ -Unterschale des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions ( $d_{xy}^1, d_{xz}^1, d_{yz}^1, d_{z^2}^1$ ) gekoppelt sind und so den beobachteten  $S_1 = \frac{1}{2}$ -Grundzustand ( $d_{z^2}^1$ ) wie in **3** ergeben. Dieser Vorschlag wird durch folgende experimentelle Daten<sup>[6]</sup> gestützt: 1) Die beiden *N,S*-koordinierten Ligandenteile von ' $\text{N}_2\text{S}_2'$ ' zeigen die gleichen geometrischen Verzerrungen, wie sie hier für die ( $\text{L}^{\text{SQ}}$ )-Liganden berichtet werden; die C-S-Bindungslängen sind mit 1.72 Å kurz und nähern sich denen einer C-S-Doppelbindung, und auch die C-N-Bindungslängen sind mit 1.35 Å kurz. Weiterhin zeigen beide Benzolringe das typische chinoide Verzerrungsmuster, obwohl dies wegen der relativ großen experimentellen  $3\sigma$ -Fehlergrenze der Strukturbestimmung nicht ganz sicher festgestellt werden kann. 2) Die Mößbauer-Parameter (siehe Tabelle 2) stimmen gut mit denen von **2**, **3**, **A** und **B** überein, die alle ein Intermediate-Spin- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion enthalten. 3) Die EPR-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{S}_2')\text{I}]$  und **3** sind sehr ähnlich.

### Experimentelles

Der Ligand 2-Anilino-4,6-di-*tert*-butylphenol  $\text{H}[\text{L}^{\text{AP}}]$  wurde nach Literaturangaben hergestellt.<sup>[3]</sup>

Synthese der Komplexe: Eine Lösung (30 mL) der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Salze  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeBr}_2$  oder  $\text{FeI}_2$  in Methanol (jeweils 1.0 mmol) wurde mit  $\text{H}[\text{L}^{\text{AP}}]$  (1.5 mmol) und Triethylamin (3 mmol), gelöst in 20 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1), versetzt. Dazu wurde Triphenylphosphan (2 mmol) gegeben, um die Kristallisationseigenschaften von **2** und **3** zu verbessern. Diese Lösungen wurden unter Rückfluss an Luft erhitzt (1 h). Nach Filtration wurden die Lösungen bei Raumtemperatur an Luft stehen gelassen, woraufhin sich innerhalb von zwei bis drei Tagen dunkle, fast schwarze kristalline Niederschläge bildeten, die abfiltriert und mit kaltem Methanol und Aceton gewaschen wurden. Ausbeuten: **1**: 0.51 g (88 %); **2**:

0.21 g (38 %); **3**: 0.39 g (67 %). Elementaranalysen (%) ber./gef.:  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{ClFe}$ : C 70.43/70.26, H 7.39/7.37, N 4.11/4.13, Cl 5.20/5.23;  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{BrFe}$ : C 66.1265/94, H 6.94/7.08, N 3.86/3.78, Br 11.00/10.90;  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{IFe}$ : C 62.10/61.86, H 6.51/6.42, N 3.62/3.57, I 16.40/16.26. Die EI-Massenspektren zeigen jeweils den korrekten Molekülpeak bei  $m/z$  681 für **1**<sup>+</sup>, 727 für **2**<sup>+</sup> und 773 für **3**<sup>+</sup>. Für Einzelheiten zur Messung der EPR- und Mößbauer-Spektren sowie der magnetischen Suszeptibilität und zu den Verfahren zur Simulation der Daten sei auf Lit. [2a] verwiesen.

Kristallstrukturanalysen: **1**:  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{ClFe}$ ,  $M_r = 682.12$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.738(1)$ ,  $b = 13.195(1)$ ,  $c = 14.061(1)$  Å,  $\alpha = 75.19(1)$ ,  $\beta = 79.71(1)$ ,  $\gamma = 77.80(1)^\circ$ ,  $V = 1866.1(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.214$  Mg m<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.511$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 726$ ; 18080 Reflexe vermessen bei 100(2) K; 9891 unabhängige Reflexe; GOF = 0.990;  $R = 0.0508$ ;  $wR2 = 0.1059$ . **2**:  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{BrFe}$ ,  $M_r = 726.58$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.4544(9)$ ,  $b = 14.737(1)$ ,  $c = 24.387(2)$  Å,  $\alpha = 86.88(2)$ ,  $\beta = 84.89(2)$ ,  $\gamma = 87.58(2)^\circ$ ,  $V = 3734.0(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.292$  Mg m<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.509$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1524$ ; 29363 Reflexe vermessen bei 100(2) K; 12766 unabhängige Reflexe; GOF = 0.949;  $R = 0.0552$ ;  $wR2 = 0.1030$ . **3**:  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{IFe}$ ,  $M_r = 773.57$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 13.497(1)$ ,  $b = 26.326(2)$ ,  $c = 11.672(1)$  Å,  $\beta = 112.99(2)^\circ$ ,  $V = 3817.9(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.346$  Mg m<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.238$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1596$ ; 38047 vermessene Reflexe bei 100(2) K; 12090 unabhängige Reflexe; GOF = 1.007;  $R = 0.039$ ;  $wR2 = 0.072$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-159894 (**1**), -159895 (**2**) und -159896 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 13. März 2001 [Z16765]

- [1] a) S. Koch, R. H. Holm, R. B. Frankel, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6714; b) D. P. Riley, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3235; c) K. L. Kostka, B. G. Fox, M. P. Hendrich, T. J. Collins, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6746; d) H. Keutel, I. Käßpflinger, E.-G. Jäger, M. Grodzicki, V. Schünemann, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2320; e) E.-G. Jäger, H. Keutel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3512; f) D. Nicarchos, A. Kostikas, A. Simopoulos, D. Coucouvanis, D. Piltingsrud, R. E. Coffman, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 4411.
- [2] a) M. D. Snodin, L. Ould-Moussa, U. Wallmann, S. Lecomte, V. Bachler, E. Bill, H. Hummel, T. Weyhermüller, P. Hildebrandt, K. Wieghardt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2554; b) R. M. Buchanan, S. L. Kessel, H. H. Downs, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7894; c) W. O. Koch, V. Schünemann, M. Gerden, A. X. Trautwein, H.-J. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1255.
- [3] a) P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213; b) H. Chun, C. N. Verani, P. Chaudhuri, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [4] C. N. Verani, S. Gallert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Chem. Commun.* **1999**, 1747.
- [5] Wir haben das Mößbauer-Spektrum von **3** auch bei 298 K vermessen: Ein einziges Quadrupoldublett trat auf ( $\delta = 0.22$  mm s<sup>-1</sup>,  $|\Delta E_Q| = 2.21$  mm s<sup>-1</sup>). Dies beweist, dass das ansteigende magnetische Moment bei Temperaturen > 100 K (siehe Abbildung 2) nicht einem Spin-Crossover-Verhalten  $S_1 = \frac{1}{2} \rightarrow S_1 = \frac{3}{2}$  zugeschrieben werden kann.
- [6] D. Sellmann, S. Emig, F. W. Heinemann, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1734.
- [7] C. K. Jörgensen, *Struct. Bonding (Berlin)* **1966**, *1*, 234.