

Unsere Befunde sprechen also zusammenfassend dafür, daß 1. aliphatische Strukturelemente das Grundgerüst dieser Naturstoffe bilden und 2. unter den sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen aliphatische Ether eine dominierende Stellung einnehmen. Die Angabe einer Gesamtstruktur ist noch nicht möglich.

Zur Isolierung von Huminstoffen eignet sich besonders der beim aerob-thermophilen Abbau von Klärschlamm erhaltenen Bakterienschlamm, aus dem sie sich in Ausbeuten von über 10% (bezogen auf die abgebauten organischen Substanzen) durch Extraktion mit Wasser, Fällungen und Membranfiltration gewinnen lassen. Die Reinzucht solcher thermophiler Bakterien könnte ein Weg sein, um zu einheitlicheren Huminsäurepräparaten zu gelangen.

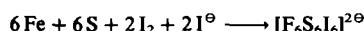
Eingegangen am 16. September,
in veränderter Fassung am 2. November 1983 [Z 551]

- [1] W. Ziechmann: *Huminstoffe*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [2] A. Szalay, *Geochim. Cosmochim. Acta* 28 (1964) 1605.
- [3] M. Schnitzer, S. U. Khan: *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, New York 1972; R. D. Haworth, *Soil Sci.* 111 (1971) 71.
- [4] B. C. Gerstein, *Anal. Chem.* 55 (1983) 781A, 899A.
- [5] E. Bayer, K. Albert, W. Bergmann, K. Jahns, W. Eisener, H. K. Peters, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [6] W. Ziechmann, *Z. Pflanzennähr. Düng. Bodenkad.* 140 (1977) 151.
- [7] P. G. Hatcher, G. E. Maciel, L. W. Dennis, *Org. Geochem.* 3 (1981) 43.
- [8] H. Lentz, H. D. Lüdemann, W. Ziechmann, *Geoderma* 18 (1977) 325.
- [9] C. M. Preston, J. A. Ripmeester, *Can. J. Spectrosc.* 27 (1982) 99.
- [10] H. D. Lüdemann, N. Nimz, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 52 (1973) 1162.
- [11] G. E. Maciel, D. J. O'Donnell, J. J. Ackerman, B. H. Hawkins, V. J. Bartuska, *Makromol. Chem.* 182 (1981) 2297.
- [12] Wir danken Prof. Dr. W. Ziechmann, Universität Göttingen, für die Bodenhuminsäure.
- [13] B. P. Tissot, D. H. Welte: *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer, Berlin 1978.
- [14] E. Bayer, M. Kutubuddin, *Bild der Wissenschaft* 1981, Nr. 9, S. 69.

Ein neuer Weg zu Eisen-Schwefel-Clustern: Synthese und Struktur von $[(C_2H_5)_4N]_2Fe_6S_6I_6^{2-}**$

Von Wolfgang Saak, Gerald Henkel und Siegfried Pohl*

Die Bedeutung von Eisen-Schwefel-Komplexen als Modelle für die aktiven Zentren in Nicht-Häm-Eisenproteinen hat in den letzten Jahren zur Synthese einer Reihe von Clustern unterschiedlicher Strukturen angeregt^[1,2]. Bei Untersuchungen des Redoxsystems Eisen-Schwefel-Iod fanden wir einen neuen, einfachen Weg zu iodsubstituierten Fe-S-Clustern, der von den Elementen sowie Tetraethylammoniumiodid ausgeht. Wir berichten hier über das neuartige Clusteranion $Fe_6S_6I_6^{2-}$, das formal nach



synthetisiert und als $(Et_4N)_2Fe_6S_6I_6$ 1 isoliert werden kann^[3]. Die Bildung des komplexen Dianions verläuft wahrscheinlich über niedriger geladene, in CH_2Cl_2 gut lösliche Spezies, die sich noch nicht isolieren ließen^[3].

Wie die Röntgen-Strukturanalyse an 1 zeigt, liegen im Salz-diskrete Ionen $Fe_6S_6I_6^{2-}$ vor, die bei annähernder D_{3d} -Symmetrie im Kristall C_i -Symmetrie aufweisen. Die in

der Reihe der Eisen-Schwefel-Cluster bisher nicht bekannte Fe_6S_6 -Einheit^[4] besteht aus zwei sesselförmigen Fe_3S_3 -Ringen, die über sechs Fe-S-Bindungen miteinander verknüpft sind (Abbildung 1). Die drei symmetrieeunabhängigen Fe-Atome haben fast die gleiche, annähernd tetraedrische Umgebung. Somit beträgt die formale Oxidationszahl für alle Eisenatome +2.67 (Abstände: Fe-S 224.4(4)-227.1(5), Fe-Fe 271.8(3)-276.4(3), Fe-I 251.8(2)-254.9(2) pm; aufgeführt sind jeweils die kürzesten, bindenden Kontakte im Cluster).

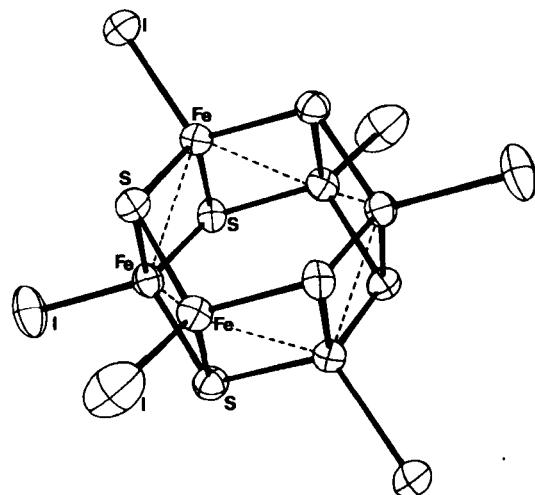


Abb. 1. Struktur des Anions $Fe_6S_6I_6^{2-}$ im Kristall von 1 (kürzeste Fe-Fe-Kontakte gestrichelt markiert). Strukturdaten: $P2_1/n$, $a=802.9(1)$, $b=1334.1(2)$, $c=2045.5(3)$ pm, $\beta=100.04(1)$ °, $Z=2$; 3401 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 2031 beobachtet ($I>3\sigma(I)$); empirische Absorptionskorrektur; $R=0.049$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50661, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Auch die μ_3 -S-Atome sind gleichartig koordiniert. Im Gegensatz zur Fe_4S_4 -Einheit^[5] sind die Fe-S-Fe-Winkel in 1 jedoch deutlich verschieden (für alle drei symmetrieeunabhängigen S-Atome: zwei Fe-S-Fe-Winkel zwischen 73.8(1) und 75.1(1)°, der dritte zwischen 112.6(2) und 116.3(2)°); die Anordnung in 1 ähnelt eher der von μ_4 -Schwefel, dem die vierte Koordinationsstelle fehlt.

Auf dem für 1 beschriebenen Syntheseweg sollten in Abhängigkeit von den Molverhältnissen der Reaktanden weitere Fe-S-I-Cluster zugänglich sein. So konnten wir analog auch die - bereits bekannten, auf andere Weise synthetisierten^[6] - Komplexe $Fe_2S_2I_4^{2-}$ und $Fe_4S_4I_4^{2-}$ herstellen und strukturell charakterisieren^[7].

Eingegangen am 27. September,
in veränderter Fassung am 24. November 1983 [Z 574]

- [1] Vgl. z. B.: T. Herskovitz, B. A. Averill, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips, J. F. Weiher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 69 (1972) 2437; K. S. Hagen, J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta* 45 (1980) L17; G. Christou, R. H. Holm, M. Sabat, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6269; K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *ibid.* 105 (1983) 3905.
- [2] G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 201; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 489; G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *ibid.* 93 (1981) 1072 bzw. 20 (1981) 1033; F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 640.
- [3] Arbeitsvorschrift (alle Arbeiten werden unter Stickstoff in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln ausgeführt): 0.84 g (15 mmol) Fe, 0.48 g (1.9 mmol) S₈, 1.27 g (5 mmol) I₂ und 1.29 g (5 mmol) Et₄NI werden in 100 mL Tetrahydrofuran 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die schwarze Lösung wird heiß filtriert, das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand in 250 mL Dichlormethan gelöst. Die nach einigen Stunden einsetzende Kristallisation ist bei Raumtemperatur nach drei bis vier Tagen vollständig. Man erhält so 1.9 g (50%) des Reaktionsproduktes

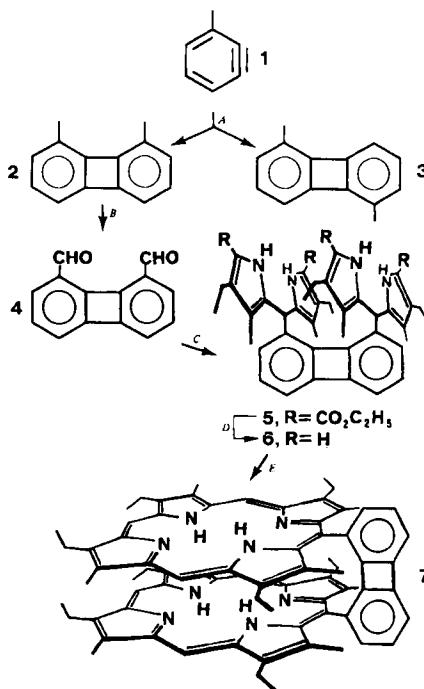
* Priv.-Doz. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. W. Saak

Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Dr. G. Henkel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- $(Et_4N)_2Fe_6S_6I_6$. Die plättchenförmigen, schwarzen Kristalle sind an der Luft mehrere Tage haltbar.
- [4] Eine ähnliche Struktur wie die Fe_6S_6 -Einheit haben die $Ag_4M_2S_6$ -Gruppen ($M=Mo$, W) in den Verbindungen $(R_3P)_4Ag_4M_2S_6$: A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934 (zit. Lit.); J. K. Stalick, A. R. Siedle, A. D. Migheli, C. R. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2908.
- [5] Vgl. M. A. Bobrik, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1851.
- [6] G. B. Wong, M. A. Bobrik, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 578.
- [7] S. Pohl, W. Saak, unveröffentlicht.



Schema 1. A) Siehe [4b]. B) Siehe [5]. C) $4+8 \cdot (\text{Molverhältnis } 1:4) + HCl$ in EtOH, 1 h Rückfluß. D) $5 + NaOH; H^+$; 2-Aminoethanol, $180^\circ C$. E) $6 + 9$ in 0.4proz. $HClO_4/MeOH$, 5 h RT, *o*-Chloranil.

Ein Biphenylenlendiporphyrin: Zwei cofacial angeordnete Porphyrine mit Biphenylenbrücke**

Von Chi K. Chang* und Ismail Abdalmuhdi

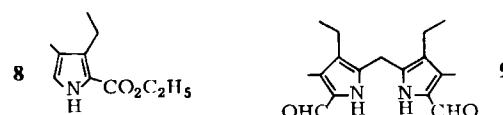
Cofacial verknüpfte Diporphyrine und ihre Metallkomplexe sind zur Einleitung des 4e-Wegs bei der O_2 -Reduktion an Graphitelektroden^[1] und als Modelle für die Untersuchung lichtinduzierter Ladungstrennung bei Photosynthesen verwendet worden^[2]. Bis jetzt wurden die meisten Spezies dieser Art durch Verknüpfung zweier Porphyrinmoleküle über eine Amidbindung (oder Esterbindung) hergestellt^[3]. Dies ist zwar einfach, doch sind die Ausbeuten der vielstufigen Synthesen klein. Schlimmer noch ist die allmähliche Zersetzung der Amidbindung in Säuren, die in vielen potentiell nützlichen elektrochemischen Systemen zur O_2 -Reduktion vorhanden sind, z. B. in Brennstoffzellen.

Bei Diporphyrinen, die bei der elektrokatalytischen O_2 -Reduktion verwendet werden, hat sich der Abstand der Porphyrinebenen als kritisch erwiesen. Bei den besten Diporphyrinen sind die Untereinheiten über eine vieratomige Kette verknüpft^[1]. Deshalb erschien es erfolgversprechend, die beiden Porphyrinringe mit einem Biphenylenmolekül an dessen Positionen 1 und 8 zu überbrücken. Wir berichten nun über die Synthese des neuartigen Diporphyrins 7 mit Biphenylenbrücke.

3-Methyldehydrobenzol 1^[4] wurde *in situ* zu 1,8-2 und 1,5-Dimethylbiphenylen 3 umgesetzt; diese Mischung wurde zu den Dialdehyden oxidiert, die sich chromatographisch viel besser als die Dimethylverbindungen trennen lassen. Beim Versuch, 1,8-Biphenylendicarbaldehyd 4 mit Pyrrol und Benzaldehyd zu kondensieren, erhielten wir nur Tetraphenylporphyrin und nicht trennbare Gemische. Der 1,8-Dialdehyd 4 bildete jedoch mit Ethyl-3-ethyl-4-methyl-2-pyrrolcarboxylat 8^[6] fast quantitativ das Bis(dipyrrylmethan) 5. Der Tetraester 5 wurde verseift und die Säure 6 decarboxyliert. Anders als andere α -unsubstituierte Dipyrrylmethane reagiert 6 mit Dipyrrylmethanen, die in 5,5'-Stellung Aldehydgruppen enthalten, z. B. (5,5'-Diformyl-4,4'-dimethyl-3,3'-diethyl-2,2'-dipyrryl)methan 9, in 0.4proz. HI/HOAc (MacDonald-Methode), aber nicht zu Porphyrinen. Überraschenderweise entstand jedoch bei der gleichen Umsetzung in 0.4proz. $HClO_4/MeOH$ das gewünschte überbrückte Diporphyrin 7 in nahezu 20% Ausbeute.

Das 1H -NMR-Spektrum von 7 zeigt für die Methylgruppen zwei scharfe Singulets, denn die vier Methylgruppen, die das Biphenylen flankieren, sind durch die sechsgliedrigen Ringe abgeschirmt und erscheinen deshalb um ca. 0.3 ppm hochfeldverschoben^[7]. Diese Verschiebung ist viel

kleiner als in anderen *meso*-Phenyletioporphyrinen (>1 ppm)^[8]. Wir sehen dies als Bestätigung für die Voraussage an, daß die sechsgliedrigen Ringe von Biphenylen einen vergleichsweise kleinen diamagnetischen Ringstrom aufweisen^[9]. Die NH-Protonen erscheinen ähnlich wie bei den früher untersuchten Cofacialen Diporphyrinen mit geringerem Abstand der Ebenen bei $\delta \approx -7.6$ ^[3]. Die cofaciale Anordnung der Porphyrinringe in 7 wird auch durch



die Soret-Bande im UV/VIS-Spektrum bei 378 nm nahegelegt (zum Vergleich: 402 nm bei einem *meso*-Phenyletioporphyrin). Solche Blauverschiebungen lassen sich durch Excitonenwechselwirkungen in den Diporphyrinen erklären^[3].

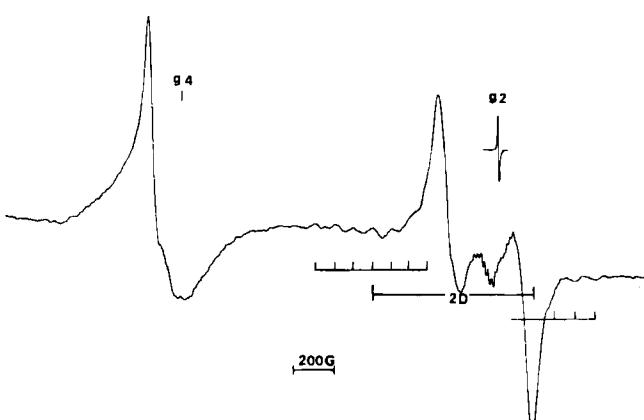


Abb. 1. X-Band-ESR-Spektrum des Dikupfer(II)-Komplexes von 7 in Toluol bei $-150^\circ C$, $c \approx 1$ mmol/L. Amplitudenmodulation 10 Gauß; $v = 9.2$ GHz. D ist der halbe Abstand zwischen den Zentren der parallelen Absorptionen. $g_1 = 2.18$, $g_2 = 2.05$.

[*] Prof. Dr. C. K. Chang, I. Abdalmuhdi
Department of Chemistry, Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.
Wir danken M. Shih für die Herstellung der Vorläufer von 1.