

che die grüne Farbe von **2** bewirkt und die bei **1** stark hypsochrom verschoben ist (286 nm). Aus ESR-Messungen an diesen Lösungen bei 293 K wurden *g*-Werte für **1** zu 1.775(3) und für **2** zu 1.790(3) ermittelt.

Beide Methoden zeigen, daß auch in Lösung zwei Spezies von $[\text{LWOCl}_2]^+$ existieren. Für die grüne Lösung von **2** wird ein sofortiger Farbumschlag nach blau beobachtet, wenn geringe Mengen Wasser zugegeben werden. Aus dieser Lösung kann blaues **1** nahezu quantitativ durch Zugabe von festem NaPF_6 kristallin erhalten werden. Elektrochemisch können **1** und **2** in wasserfreiem CH_3CN mit 0.1 mol L⁻¹ $^4\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz reversibel zu $[\text{LW}^{IV}\text{OCl}_2]$ reduziert werden ($E^\ddagger = -1.14$ V vs. Ferrocenium/Ferrocen für **1** und **2**)^[4a].

Eingegangen am 30. April 1985 [Z 1283]

- [1] a) J. Chatt, L. Manojlović-Muir, K. Muir, *Chem. Commun.* 1971, 655; b) A. V. Butcher, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2652; c) L. Manojlović-Muir, *ibid.* 1971, 2797; d) L. Manojlović-Muir, K. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 686; e) die Kristallstruktur der grünen Form von $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ ist erst kürzlich bestimmt worden: B. L. Haymore, W. A. Goddard III, J. N. Allison in *Abstracts of the International Conference on Coordination Chemistry*, Boulder, CO, USA 1984, S. 535.
[2] E. Carmona, A. Galindo, L. Sanchez, A. Nielson, G. Wilkinson, *Polyhedron* 3 (1984) 347.
[3] K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, W. Holzbach, W. J. Swiridoff, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 499 (1983) 44.
[4] a) G. Backes-Dahmann, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, im Druck; b) **1**, **2**: Luftoxidation einer wäßrigen Lösung von rotem $[\text{LW}^{IV}\text{Cl}_3]\text{Cl}$ (313 K, 20 min) führt zu einer blauen Lösung, aus der nach Zugabe von festem NaPF_6 blaues, hydrolysebeständiges $[\text{LWOCl}_2]\text{PF}_6$, **1** kristallisiert. Wird dagegen $[\text{LW}(\text{CO})_3]$ in 10 mol L⁻¹ HCl in Gegenwart von Luft 2 d am Rückfluß erhitzt und zur abgekühlten grünen Lösung festes NaPF_6 gegeben, so kristallisiert grünes $[\text{LWOCl}_2]\text{PF}_6$, **2** aus. Die Elementaranalysen beider Salze (C, H, N, Cl, W) ergaben nahezu gleiche Werte [4a] und entsprechen sehr gut der Zusammensetzung $[\text{LWOCl}_2]\text{PF}_6$. Beide Salze sind paramagnetisch; die effektiven magnetischen Momente beider Formen sind von 98 bis 293 K temperaturunabhängig und entsprechen dem Spin-only-Wert der d¹-Elektronenkonfiguration eines W^V-Zentrums (**1**: μ_{eff} (293 K) = 1.90 μ_B ; **2**: μ_{eff} (293 K) = 1.89 μ_B).
[5] Röntgen-Strukturanalysen von **1** und **2** (Angaben zu **2** in Klammern): Pbcm (Pbcm); $a = 722.3(4)$ (726.7(5)), $b = 1489.8(6)$ (1495(1)), $c = 1653.5(8)$ (1649(1)) pm; $Z = 4$ (4); $\rho_{ber.} = 2.19$ (2.17) g cm⁻³; $R = 0.062$ (0.073) für 1608 (1378) unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$); Mo_{Kα}-Strahlung, AED-Siemens II. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51404, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$[\text{L}_2\text{Fe}^{II}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, eine Modellverbindung der Dieisenzentren in Desoxyhämerythrin**

Von Phalguni Chaudhuri, Karl Wieghardt*, Bernhard Nuber und Johannes Weiss

In den oxidierten Formen des sauerstoffübertragenden Proteins Hämerythrin liegen zweikernige (μ -Oxo)bis(μ -carboxylato)dieisen(III)-Einheiten vor^[1]; die beiden Fe^{III}-Zentren sind stark antiferromagnetisch gekoppelt ($J = -134$ cm⁻¹ in Metazidohämerythrin)^[2]. Kürzlich sind einige niedermolekulare, zweikernige Fe^{III}-Komplexe dieses Typs synthetisiert und charakterisiert worden^[3]. Die Übereinstimmung der spektroskopischen Eigenschaften

(Elektronen-, Resonanz-Raman- und Mößbauer-Spektren) sowie der magnetischen Suszeptibilitäten von Methämerythrin und Metazidohämerythrin einerseits und denen der anorganischen Modellverbindungen andererseits ist bemerkenswert. Dies belegt den Wert von Untersuchungen an niedermolekularen Modellkomplexen für das Verständnis metallhaltiger Proteine^[4].

In Desoxyhämerythrin, der aktiven Form des Proteins, liegen zweikernige Fe^{II}-Komplexe mit high-spin-Elektronenkonfiguration vor. Das Elektronenspektrum und die magnetischen Eigenschaften sind zwar bekannt^[5], geben jedoch wenig Aufschluß über die Struktur; eine Kristallstrukturanalyse wurde nicht durchgeführt. Aus MCD-ESR-Messungen an Desoxyhämerythrin folgt für die Dieisen(II)-Zentren eine Bis(μ -carboxylato)(μ -hydroxo)-Verbrückung^[6]; der gleiche Vorschlag wurde von Stenkamp et al. gemacht^[12]. Die Kopplungskonstante J wurde zu -13 ± 5 cm⁻¹ abgeschätzt. Wir berichten hier über die erste niedermolekulare Modellverbindung für das aktive Zentrum des Proteins.

Die Reaktion von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in wasserfreiem Methanol mit *N,N',N'*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon (L) in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat unter Sauerstoffausschluß führt zu schwach grün-gelben Kristallen von $[\text{L}_2\text{Fe}^{II}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1**^[7].

Die Struktur von **1** (Abb. 1)^[8] besteht aus einer μ -Hydroxo-verbrückten Dieisen(II)-Einheit, die noch zwei Acetato-brücken enthält und nicht koordinativ gebundene, statistisch fehlgeordnete Perchlorat-Ionen. Zwei facial koordinierte, dreizähnige Aminliganden vervollständigen die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre der beiden Fe^{II}-Zentren. Die Struktur von **1** entspricht damit weitgehend dem Strukturvorschlag^[6] für Desoxyhämerythrin. Die Fe–O- und Fe–N-Bindungen in **1** sind deutlich länger als in **2**, dem Oxidationsprodukt von **1** (siehe unten); dies ist in Einklang mit einer d⁶-high-spin-Elektronenkonfiguration der Fe^{II}-Zentren in **1**.

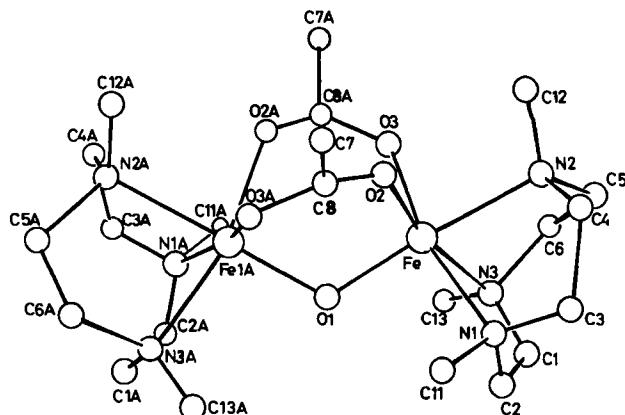


Abb. 1. Struktur des Kations $[\text{L}_2\text{Fe}^{II}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^+$ im Kristall von **1**. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Fe-O1 198.7(8), Fe-O2 214.2(9), Fe-O3 212.3(9), Fe-N1 225.7(10), Fe-N2 230(1), Fe-N3 231(1), C8-O2 120(2), C8-O3A 134(2), C7-C8 155(2), Fe-Fe1A 332(1); Fe-O1-Fe1A 113.2(2), O1-Fe-O2 98.2(4), O1-Fe-O3 95.6(5), O2-Fe-O3 92.6(5).

Das Elektronenspektrum von **1** in Methanol (Abb. 2 links) [$\lambda = 928$ nm ($\epsilon = 10 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$); 1100 (sh) (7)] ist dem von Desoxyhämerythrin sehr ähnlich^[5]. Die magnetischen Suszeptibilitäten (Faraday-Methode) ließen sich für kristallines **1** zwischen 100 und 298 K problemlos mit einem isotropen Heisenberg-Modell, $H' = -2JS_1 \cdot S_2$ ($S_1 = S_2 = 2$) und $g = 2.24$, anpassen. Schwach antiferromagnetisches Verhalten zeigt die berechnete Spinaustausch-

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. P. Chaudhuri
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

kopplungskonstante J von $-14(2) \text{ cm}^{-1}$ an^[11], die ausgezeichnet mit dem für Desoxyhämerythrin abgeleiteten Wert übereinstimmt^[6]. 1 ist somit ein sehr gutes Modell für die Bindungsverhältnisse der Fe^{II}-Zentren in Desoxyhämerythrin und bestätigt den Strukturvorschlag von Solomon et al.^[6].

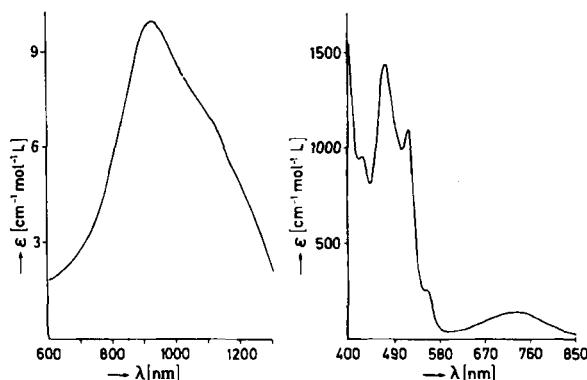


Abb. 2. Links: Elektronenspektrum von 1 in Methanol bei 293 K; rechts: Elektronenspektrum von 2 in Methanol bei 293 K (eine weitere Absorption wurde bei 1031 nm ($\epsilon = 7 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$) beobachtet).

Luftoxidation von 1 ergibt das bereits früher auf anderem Weg erhaltene $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ 2^[9]. Die beiden Fe^{III}-Zentren sind über eine μ_2 -Oxobrücke sowie zwei Acetatobücken verknüpft (Abb. 3). Fe–N- und Fe–O-Bindungslängen entsprechen denen anderer Modellverbindungen für die Dieisen(III)-Zentren in Metazidohämerythrin^[3]. Das Elektronenspektrum von 2 in Methanol (Abb. 2 rechts) gleicht dem von Metazidohämerythrin. Aus magnetischen Suszeptibilitäten für 2 (100–298 K) wurde ein J -Wert von -115 cm^{-1} ermittelt, der dem Wert von -134 cm^{-1} für Metazidohämerythrin sehr ähnlich ist und starke antiferromagnetische Kopplung anzeigt.

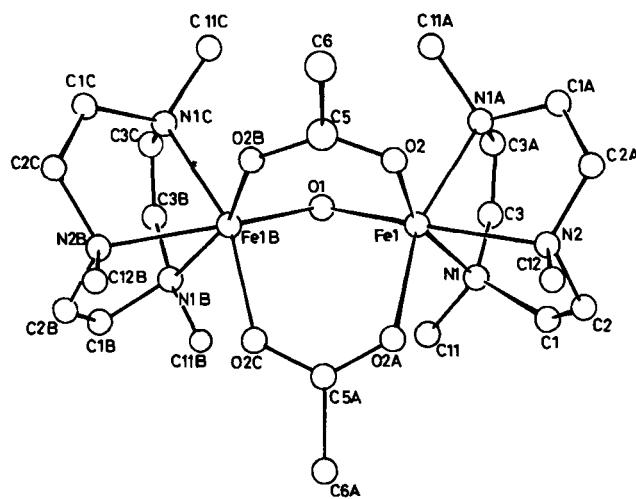


Abb. 3. Struktur des Kations $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{III}(\text{O})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^{2+}$ im Kristall von 2. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe-O1 180.0(3), Fe-O2 203.4(3), Fe-N1 219.8(4), Fe-N2 226.8(6), C5-O2 124.6(4), C5-C6 146(1), Fe-Fe1B 312(1), O1-Fe-O2 97.2(2), O1-Fe-O2A 97.2(3), O2-Fe-O2A 96.5(2), Fe-O1-Fe1B 119.7(1).

Eingegangen am 3. Juni,
in veränderter Fassung am 10. Juli 1985 [Z 1327]

[1] a) R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, J. Sanders-Loehr, *Nature (London)* 291 (1981) 263; b) W. T. Elam, E. A. Stern, J. D. McCallum, J. Sanders-Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6369; c) R. E. Stenkamp,

L. C. Sieker, L. H. Jensen, *Acta Crystallogr. B* 39 (1983) 697; *J. Inorg. Biochem.* 19 (1983) 247; *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 617.

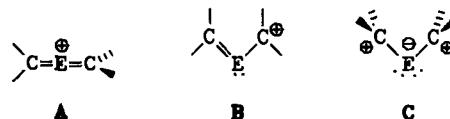
- [2] J. W. Dawson, H. B. Gray, H. E. Hoenig, G. R. Rossman, J. M. Schredel, R. H. Wang, *Biochemistry* 11 (1972) 461.
- [3] a) W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4837; b) K. Wieghardt, K. Pohl, W. Gebert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 727; c) W. H. Armstrong, A. Spool, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3653; d) A. Spool, I. D. Williams, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* .. im Druck.
- [4] R. H. Holm, J. A. Ibers, *Science* 209 (1980) 223.
- [5] J. Sanders-Loehr, T. M. Loehr, A. G. Mauk, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6992.
- [6] R. C. Reen, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8323.
- [7] Arbeitsvorschrift: 1: Alle Operationen wurden unter Argon durchgeführt. Zu einer Lösung von 0.51 g (3 mmol) N,N',N' '-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon (L) [10] in 40 mL wasserfreiem Methanol werden unter Rühren 0.36 g (1 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemperatur werden 0.2 g (2.4 mmol) wasserfreies Natriumacetat zugegeben, und es wird weitere 30 min gerührt. Nach Zugabe von 0.4 g $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Reduzierung des Reaktionsvolumens auf 15 mL fallen 150 mg grün-gelbe Kristalle von aus, die abfiltriert und in einer Argonatmosphäre getrocknet werden. – 2: Wird durch obige Reaktionslösung Luft geleitet, so ändert sich die Farbe von grün-gelb nach rotbraun, und nach 48 h an der Luft fallen 470 mg rotbraune, dichroistische Kristalle von 2 aus.
- [8] Röntgen-Strukturanalysen von 1 und 2 (Angaben zu 2 in Klammern): $P4_22_2$ (Amam); $a = 1092(1)$ (1307.8(2)), $b = 1092(1)$ (1773.2(3)), $c = 2785(3)$ (1529.0(3)) pm; $Z = 4(4)$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.416$ (1.513) g cm^{-3} ; $R = 0.082$ (0.079) für 1264 (2880) unabhängige Reflexe ($I > 1.5\sigma(I)$); Mo $K\alpha$ -Strahlung; AED-Siemens-II-Diffraktometer. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51466, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] K. Wieghardt, K. Pohl, D. Ventur, *Angew. Chem.* 97 (1985) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 392.
- [10] K. Wieghardt, P. Chaudhuri, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3086.
- [11] Auch die Protonierung der Oxobrücke in $[\text{L}'\text{Fe}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2\text{FeL}]^+$ führt zu einer starken Erniedrigung der antiferromagnetischen Kopplung der Fe^{III}-Zentren: W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4632.
- [12] R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, J. D. McCallum, J. Sanders-Loehr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 713.

Wie ist Phosphor in 2-Phospha- und 2-„Phosphoniaallyl“-Kationen gebunden?**

Von Roberta O. Day, Angela Willhalm, Joan M. Holmes, Robert R. Holmes* und Alfred Schmidpeter*

Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

2-Phosphaallyl-Kationen^[1,2] sind als Bausteine bei der Synthese von Phospha-Heterocyclen^[2] von praktischem und als Modellsysteme mit Phosphor im Zentrum einer Konjugationskette von theoretischem Interesse^[3]. Die drei denkbaren Bindungssituationen A, B und C (E=P) sind strukturell unterscheidbar.



[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. A. Willhalm
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Prof. Dr. R. R. Holmes, Dr. R. O. Day, J. M. Holmes
Department of Chemistry, University of Massachusetts
Amherst, MA 01003 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie (A. S.) und von NSF (CHE 8205411) und NIH (GM 21466, R. R. H.) unterstützt.