

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 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ tBu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz reversibel zu $[\text{LW}^{\text{IV}}\text{OCl}_2]$ reduziert werden ($E^\circ = -1.14 \text{ V}$ 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 $[\text{LW}^{\text{IV}}\text{Cl}_3]\text{Cl}$ (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 $10 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ 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 temperaturabhängig und entsprechen dem Spin-only-Wert der d^1 -Elektronenkonfiguration eines W^{V} -Zentrums (**1**: μ_{eff} (293 K) = $1.90 \mu_B$; **2**: μ_{eff} (293 K) = $1.89 \mu_B$).
- [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); $\rho_{\text{ber.}} = 2.19$ (2.17) g cm^{-3} ; $R = 0.062$ (0.073) für 1608 (1378) unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$); $\text{MoK}\alpha$ -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.

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

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

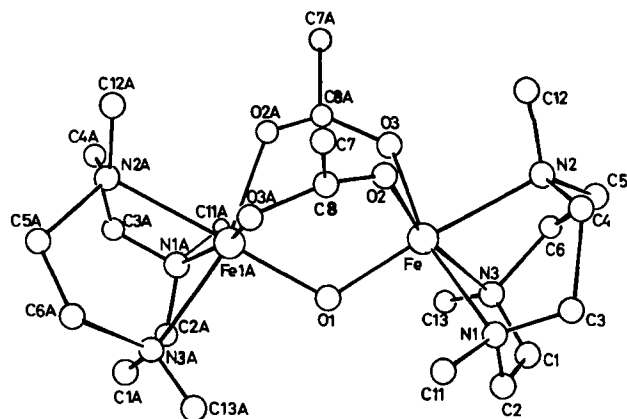
In den oxidierten Formen des sauerstoffübertragenden Proteins Hämyerthrin liegen zweikernige ($\mu\text{-Oxo}$)bis($\mu\text{-carboxylato}$)dieisen(III)-Einheiten vor^[1]; die beiden Fe^{III} -Zentren sind stark antiferromagnetisch gekoppelt ($J = -134 \text{ cm}^{-1}$ in Metazidohämyerthrin)^[2]. Kürzlich 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 Methämyerthrin und Metazidohämyerthrin 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 Desoxyhämyerthrin, 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 Desoxyhämyerthrin folgt für die Dieisen(II)-Zentren eine Bis($\mu\text{-carboxylato}$)($\mu\text{-hydroxo}$)-Verbrückung^[6]; der gleiche Vorschlag wurde von Stenkamp et al. gemacht^[12]. Die Kopplungskonstante J wurde zu $-13 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 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-triazacyclononan (**L**) in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat unter Sauerstoffausschluß führt zu schwach grün-gelben Kristallen von $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ **1**^[7].

Die Struktur von **1** (Abb. 1)^[8] besteht aus einer $\mu\text{-Hydroxo}$ -verbrückten Dieisen(II)-Einheit, die noch zwei Acetato-Brücken enthält und nicht koordinativ gebundene, statistisch fehlgeordnete Perchlorat-Ionen. Zwei facial koordinierte, dreizählige Aminliganden vervollständigen die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre der beiden Fe^{II} -Zentren. Die Struktur von **1** entspricht damit weitgehend dem Strukturvorschlag^[6] für Desoxyhämyerthrin. 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 d^6 -high-spin-Elektronenkonfiguration der Fe^{II} -Zentren in **1**.

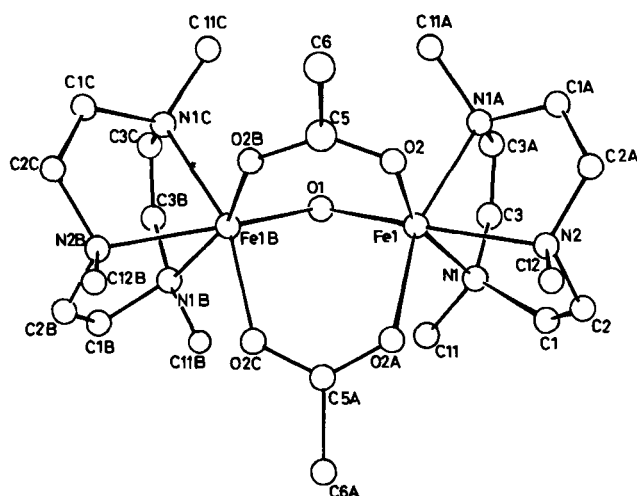


The figure consists of two separate plots of molar extinction coefficient ϵ versus wavelength λ .

The left plot shows ϵ on the y-axis (ranging from 0 to 9 $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$) and λ on the x-axis (ranging from 600 to 1200 nm). The curve starts at approximately 1.5 at 600 nm, rises to a broad peak of about 9.5 at 950 nm, and then decreases to about 2.5 at 1200 nm.

The right plot shows ϵ on the y-axis (ranging from 0 to 1500 $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$) and λ on the x-axis (ranging from 400 to 850 nm). The curve starts at approximately 1500 at 400 nm, drops to a minimum of about 800 at 420 nm, rises to a sharp peak of about 1400 at 450 nm, drops to about 1000 at 480 nm, rises to a smaller peak of about 1050 at 520 nm, and then decreases to about 100 at 600 nm, with a small shoulder around 750 nm.

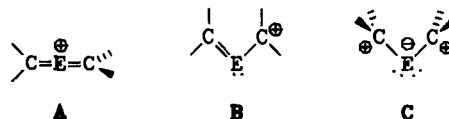
Luftoxidation von **1** ergibt das bereits früher auf anderem Weg erhaltene $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ **2**^[9]. Die beiden Fe^{III} -Zentren sind über eine μ_2 -Oxobrücke sowie zwei Acetatobrücken verknüpft (Abb. 3). Fe–N- und Fe–O-Bindungslängen entsprechen denen anderer Modellverbindungen für die Dieisen(III)-Zentren in Metazidohämyerthrin^[3]. Das Elektronenspektrum von **2** in Methanol (Abb. 2 rechts) gleicht dem von Metazidohämyerthrin. 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 Metazidohämyerthrin sehr ähnlich ist und starke antiferromagnetische Kopplung anzeigt.



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

- [1] 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. Schredder, 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-triazacyclononan (L) [10] in 40 mL wasserfreiem Methanol werden unter Rühren 0.36 g (1 mmol) $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 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 $NaClO_4 \cdot H_2O$ und Reduzierung des Reaktionsvolumens auf 15 mL fallen 150 mg grün-gelbe Kristalle von 1 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 rot-braun, und nach 48 h an der Luft fallen 470 mg rotbraune, dichroitische Kristalle von 2 aus.
- [8] Röntgen-Strukturanalysen von 1 und 2 (Angaben zu 2 in Klammern): $P_4, 2, 2$ (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 (2980) 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 $[L'Fe(\mu-O)(\mu-CH_3CO_2)_2FeL]$ zum Kation $[L'Fe(\mu-OH)(\mu-CH_3CO_2)_2FeL]^+$ 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. M. McCallum, J. Sanders-Loehr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 713.

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.



[**] 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.