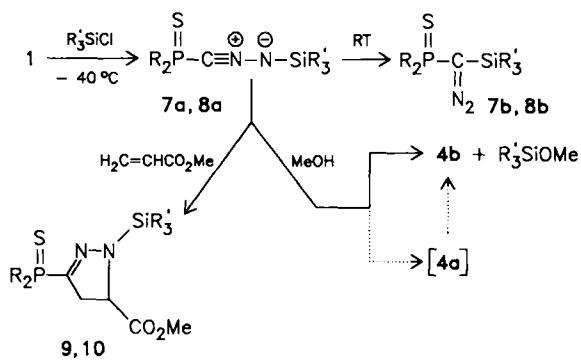


diesem Grund haben wir die Umsetzung des Lithiumsalzes **1** mit Chlortrimethylsilan und Chlortriphenylsilan untersucht<sup>[9]</sup>. Nach Aufarbeitung wurden die Diazo-Derivate **7b** (90% Ausbeute) bzw. **8b** (82% Ausbeute) isoliert. Durch spektroskopische Untersuchungen ließen sich jedoch bei  $-40^{\circ}\text{C}$  die *N*-silylierten Nitrilimine **7a** und **8a** charakterisieren. Im Vergleich zu den spektroskopischen Daten der Diazo-Derivate (**2b**, **3b**, **4b**, **7b**, **8b**) zeigen die Nitrilimine (**2a**, **7a**, **8a**) eine Hochfeldverschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum und extrem breite IR-Absorptionsbanden (siehe Tabelle 1). Während **7a** nur in Lösung unter  $0^{\circ}\text{C}$  stabil ist, lässt sich **8a** auch noch nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur nachweisen. Die Nitrilimine **7a** bzw. **8a** reagieren mit Methylacrylat in guten Ausbeuten zu den [2+3]-Addukten **9** bzw. **10**<sup>[10,11]</sup>. Mit Methanol erhält man die Diazoverbindung **4b** in 92% Ausbeute, sowie quantitative Mengen an Methoxytrimethyl- bzw. Methoxytriphenylsilan. Diese letzte Reaktion verläuft analog der Umsetzung bei der Filtration von **2a** über Silicagel, bei der vermutlich zunächst das Nitrilimin **4a** gebildet wird.



7, 9: R = *i*Pr<sub>2</sub>N, R' = Me  
 8, 10: R = *i*Pr<sub>2</sub>N, R' = Ph

Diese Ergebnisse legen nahe, daß – entgegen der allgemein anerkannten Meinung – bei einem elektrophilen Angriff von Diazo-Lithiumsalzen wie **1** Nitrilimine (Serie **a**) als Produkte der kinetisch kontrollierten Reaktion gebildet werden, während die isomeren Diazo-Derivate (Serie **b**) die Produkte der thermodynamisch kontrollierten Reaktion sind. Die Stabilität der Nitrilimine hängt stark von der sterischen Hinderung der Substituenten am Stickstoff ab.

Ein eingegangen am 29. April 1988 [Z 2733]

- [1] a) R. Huisgen, M. Seidel, J. Sauer, J. W. McFarland, G. Wallbillich, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 892; b) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, K. Knupfer, *Tetrahedron* 17 (1962) 3.
- [2] a) H. Toubro, A. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2093; b) H. Meier, W. Heinzemann, H. Heimgartner, *Chimia* 34 (1980) 504, 506; c) C. Wentrup, S. Fischer, A. Maquestiau, R. Flammanq, *Angew. Chem.* 97 (1985) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 56; d) S. Fischer, C. Wentrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 502.
- [3] Siehe z. B.: a) L. Garanti, A. Vigevani, G. Zecchi, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1527; b) L. Garanti, A. Sala, G. Zecchi, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1389; c) H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 3035; d) G. Schmitt, B. Laude, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3727; e) C. Wentrup, A. Damerius, W. Reichen, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2037.
- [4] a) I. M. Mills, H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 1270; b) J. F. Ogilvie, *J. Mol. Struct.* 3 (1969) 513.
- [5] S. Patai: *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Wiley, New York 1978.
- [6] a) C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1755; b) R. Gleiter, W. Rettig, C. Wentrup, *ibid.* 57 (1974) 2111; c) A. Padwa, T. Caruso, S. Nahm, A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2865.
- [7] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2663.

- [8] H. Bock, R. Dammel, S. Fisher, C. Wentrup, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 617.

[9] *Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung von 0.81 g (2.6 mmol) Diazomethylthiophosphonsäure-bis(diisopropylamid) in 30 mL THF wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  die stöchiometrische Menge einer Lösung von BuLi in Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend mit einer Lösung von 2.6 mmol Chlorphosphoran oder Chlor-silan in 20 mL THF versetzt. Zum Nachweis der Nitrilimine (Serie **a**) wird die Reaktion NMR- und IR-spektroskopisch verfolgt. Dann wird die Lösung auf Raumtemperatur aufgewärmt und weitere 6 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Umkristallisation des gelben Rückstands werden die Diazoverbindungen (Serie **b**) analytisch rein erhalten.

- [10] Beim Versuch, Verbindung **9** durch Säulenchromatographie zu reinigen (Silicagel, Hexan/Ether = 1/1), wurde das desilylierte Produkt isoliert [11].

[11] Ausgewählte spektroskopische Daten: **9**:  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 55.0;  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  = 17.97. – Des(trimethylsilyl)-**9**: 74% Ausbeute;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 53.3;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 41.25 (d,  $J$ (PC) = 24.9 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 52.7 (s, OMe), 59.7 (d,  $J$ (PC) = 4.5 Hz,  $\text{CHCO}_2\text{Me}$ ), 152.5 (d,  $J$ (PC) = 144.9 Hz, C=N), 173.6 (s, CO);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 3.29 (dd,  $J$ (HH) = 11.8, 17.8 Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.56 (dd,  $J$ (HH) = 4.0, 17.8 Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.71 (s, 3 H, OMe), 4.23 (dd,  $J$ (HH) = 4.0, 11.8 Hz, 1 H,  $\text{CHCO}_2\text{Me}$ ), 6.67 (s, 1 H, NH). – **10**: 89% Ausbeute;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 55.8;  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  = -15.44;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 43.0 (d,  $J$ (PC) = 25.6 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 51.7 (s, OMe), 61.2 (d,  $J$ (PC) = 4.5 Hz,  $\text{CHCO}_2\text{Me}$ ), 148.4 (d,  $J$ (PC) = 149.5 Hz, C=N), 173.4 (s, CO);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 3.28 (s, 3 H, OMe), 3.33 (dd,  $J$ (HH) = 6.7, 17.9 Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.61 (dd,  $J$ (HH) = 13.5, 17.9 Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.41 (dd,  $J$ (HH) = 6.7, 13.5 Hz, 1 H,  $\text{CHCO}_2\text{Me}$ ).

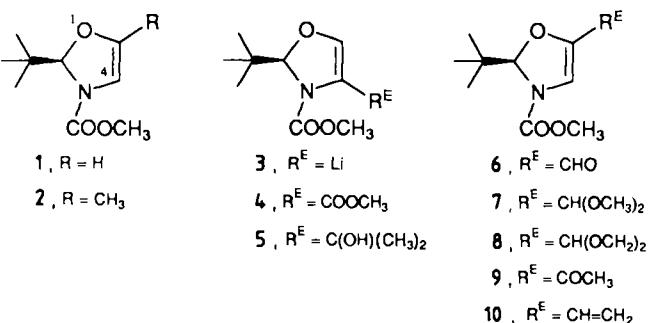
## Reaktivität von (*R*)-2-*tert*-Butyldihydrooxazol-Derivaten aus Serin und Threonin – neuartige und vielseitig einsetzbare chirale Synthesebausteine

Von Dieter Seebach\* und Gerhard Stucky

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

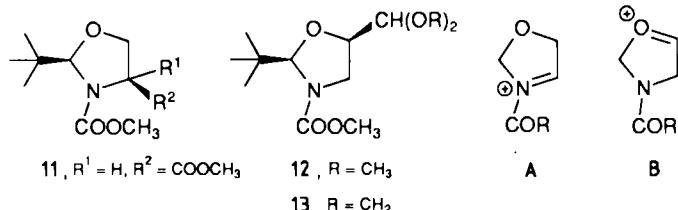
Vor zwei Jahren berichteten wir über die Herstellung des (*R*)-2-*tert*-Butyl-2,3-dihydrooxazol-3-carbonsäuremethylester **1** aus (*S*)-Serin unter Verwendung einer elektrochemischen Decarboxylierung als Schlüsselschritt<sup>[1]</sup>. Der Heterocycle **1** ist ebenso wie das aus (*S*)-Threonin erhältliche Methylderivat **2** leicht im 100g-Maßstab zugänglich<sup>[2]</sup>, so daß Reaktivität und Anwendungen von **1** und **2** als chirale Synthesebausteine bequem untersucht werden konnten. Die zum Teil überraschenden Befunde werden im folgenden in vorläufiger Form beschrieben.

An beiden C-Atomen der CC-Doppelbindung von **1** können Verknüpfungen mit elektrophilen Reagentien erreicht werden. Lithierung an C-4 erzeugt ein vinylisches nucleophiles Zentrum<sup>[3]</sup> (siehe **3**), und Umsetzung mit Chlorkohlensäuremethylester oder Aceton liefert die Produkte **4** bzw. **5**. Die direkte Formylierung nach *Vilsmeier* und die Acetylierung nach *Friedel-Crafts* finden dagegen an C-5 statt (siehe die Produkte **6**–**10**). Die Hydrierung der

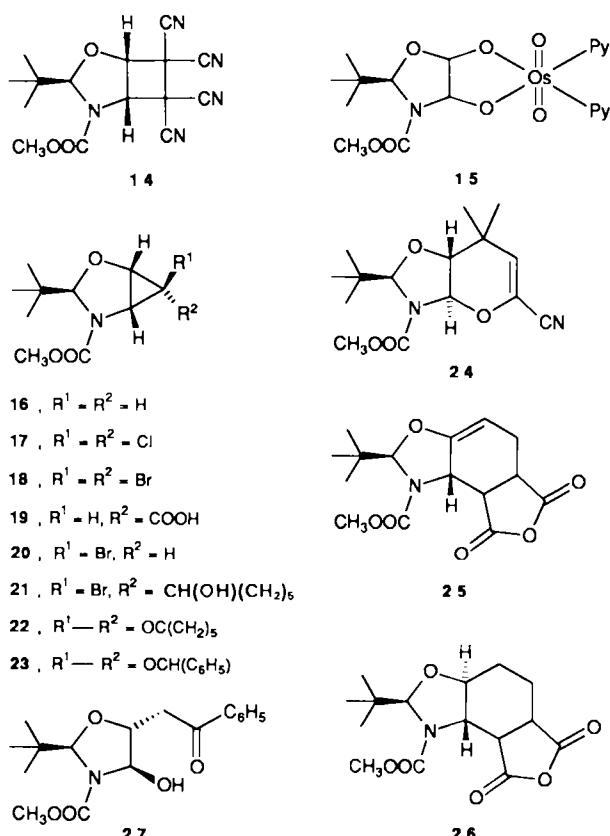


[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. G. Stucky  
 Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum  
 Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Doppelbindung in den so erhaltenen Verbindungen 4, 7 und 8 führt stereoselektiv zu den *cis*-disubstituierten Heterocyclen 11, 12 bzw. 13. Diese Ergebnisse zeigen, a) daß das cyclische *N*,*O*-Acetal 1 mit Carbamat-Teilstruktur sowohl unter elektrophilen als auch unter nucleophilen Bedingungen recht stabil ist, b) daß das Iminium-Ion A stabiler ist als das Oxonium-Ion B<sup>[4]</sup>, und c) daß der Angriff von Nucleophilen und von katalytisch aktiviertem Wasserstoff von der Seite *trans* zur *tert*-Butylgruppe erfolgt<sup>[1,5]</sup>.



Auch bei Cycloadditionen an die Doppelbindung von 1 unterscheiden sich die diastereotopen Seiten stark in ihrer Reaktivität. So entstehen bei der Umsetzung mit Tetracyanethylen, mit Osmiumtetroxid sowie bei Cyclopropanierungen nach *Simmons-Smith*, nach *Makosza* oder durch Cu<sup>II</sup>-induzierte Zersetzung von Diazoessigsäureethylester die Bicyclen 14–19 mit *exo*-ständiger *tert*-Butylgruppe; das Dibromcyclopropan-Derivat 18 konnte durch Br/Li-Austausch auf der *endo*-Seite und Umsetzung mit Elektrophilen in die Verbindungen 20–23 umgewandelt werden.



Lewissäure-katalysierte Cycloaddition von 4-Methyl-2-oxo-3-pentennitril<sup>[6]</sup> an 1 bzw. Diels-Alder-Reaktion des Dien 10 mit Maleinsäureanhydrid<sup>[7]</sup> ergab den Bicyclus 24 bzw. den Tricyclus 25 in diastereoisomerenreiner Form. Folgereaktionen wie die katalytische Hydrierung der Doppelbindung von 25 zu 26 oder die säurekatalysierte Ringöffnung des Oxaspiropentan-Derivats 23 zu 27 verlaufen hochselektiv.

Einige der mit dem Methylderivat 2 durchgeführten analogen Reaktionen gehen aus den Produktstrukturen 28–31 hervor.

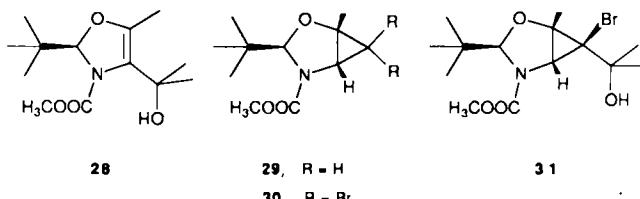


Tabelle 1. Angaben über die Produkte 4–31. Die Ausbeuten beziehen sich auf gereinigte Produkte. Die spezifischen Drehwerte wurden in Chloroform bei einer Konzentration von ca. 1 gemessen. *d.r.* steht für das Verhältnis der gebildeten Diastereoisomere. Wenn kein Diastereoisomerenverhältnis angegeben ist, bildet sich das im Formelbild gezeigte Isomer > 50:1 bevorzugt (Hochfeld-NMR, Rohprodukt). – TEBACl = Benzyltriethylammoniumchlorid, LDA = Lithiumdiisopropylamid.

Edukt	Bedingungen und Kommentare	Produkt		
		Ausb. [%]	Fp [°C]	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>
1	BuLi, dann ClCOOCH <sub>3</sub>	4	42	+ 65.4
1	BuLi, dann Aceton	5	30	+ 219.1
1	DMF/POCl <sub>3</sub> , NaOAc/H <sub>2</sub> O	6	75	+ 163.0
6	HC(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Dowex 50W × 8 H <sup>+</sup>	7	53	+ 248.6
6	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH/ΔC <sub>n</sub> H <sub>6</sub> /TosOH	8	71	+ 325.5
1	CH <sub>3</sub> COCl/SnCl <sub>4</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9	25	+ 79.7
6	(C <sub>n</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P <sup>0</sup> CH <sub>3</sub> Br <sup>0</sup> /BuLi/Ether	10	50	+ 463.2
4	30 atm H <sub>2</sub> /Pd-C	11	87	- 24.3
7	50 atm H <sub>2</sub> /Pd-C/ <i>d.r.</i> 20:1	12	98	+ 71.6
8	50 atm H <sub>2</sub> /Pd-C/ <i>d.r.</i> 12:1	13	97	+ 66.4
1	(NC) <sub>2</sub> C=C(CN) <sub>2</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14	94	+ 90.6 [c]
1	OsO <sub>4</sub> /Benzol/Pyridin	15	75	174 Zers.
1	Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> /Ether	16	83	+ 168.9
1	CHCl <sub>3</sub> /NaOH/TEBACl	17	71	+ 127.0
1	CHBr <sub>3</sub> /NaOH/TEBACl	18	50	+ 105.6
1	N <sub>2</sub> CHCOOEt/Cu <sup>II</sup> /KOH [a]	19	44	142.8–144.6      91.5
18	BuLi/THF/–100°C/ dann H <sub>2</sub> O	20	80	–      + 69.8
18	BuLi/–100°C/Cyclohexanon	21	58	107.4–108.0      + 79.6
21	rBuOK in THF	22	70	87.4–88.4      + 113.2
18	BuLi/THF/–100°C/ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO/dann rBuOK in THF [b]	23	21	112–113      [d]
1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCOCN/TiCl <sub>4</sub> /–30°C	24	65	–      + 239.6
10	Maleinsäureanhydrid/Benzol/RT	25	93	158      + 231.0
25	30 atm H <sub>2</sub> /Pd-C/Essigester	26	71	126.4–127.6      + 153.1
23	2% HClO <sub>4</sub> /THF/RT/ <i>d.r.</i> 4:1	27	60	115.8–116.8      + 28.3
2	LDA/THF/–78°C/Aceton	28	39	–      + 164.1
2	Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> /Ether	29	52	–      + 143.2
2	CHBr <sub>3</sub> /NaOH/TEBACl	30	59	72.8–74.2      + 45.1
30	BuLi/THF/–100°C/ Aceton	31	10	122 Zers.      + 129.9

[a] Zwei Isomere (7:3), epimer an der  $\alpha$ -CO-Position, getrennt durch Chromatographie. [b] Mischung von Diastereoisomeren. [c] Lösungsmittel Acetonitril. [d] Rohprodukt direkt für die nächste Umsetzung verwendet.

Tabelle 1 enthält Ausbeuten, Schmelzpunkte und spezifische Drehwerte der aus den Dihydrooxazolen **1** und **2** erhaltenen Produkte sowie einige Angaben über die Reaktionsbedingungen. Alle hier erwähnten Verbindungen sind neu und wurden IR-, NMR- und massenspektroskopisch und durch korrekte Elementaranalysen voll charakterisiert. Die Konfigurationsangaben beruhen auf NOE-Messungen, während die überraschende Struktur des Solvolyseproduktes **27** durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde<sup>[8]</sup>. Ist die absolute Konfiguration an einem Zentrum nicht näher spezifiziert, so konnte diese bisher noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

Eingegangen am 9. Mai,  
ergänzte Fassung am 6. Juni 1988 [Z 2752]

- [1] P. Renaud, D. Seebach, *Angew. Chem.* 98 (1986) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 843.
- [2] D. Seebach, G. Stucky, P. Renaud, *Chimia* 42 (1988) 176.
- [3] Übersichten über Amin-d<sup>1</sup>-Reagentien siehe a) D. Seebach, D. Enders, *Angew. Chem.* 87 (1975) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 15; b) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 356.
- [4] Übersichten über Acyliminium-Ionen: a) W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* 41 (1985) 4367; b) T. Shono: *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1984. Ab-initio-Rechnungen für R = H zeigen, daß A ca. 11 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als B (T. K. Ha, B. Lamatsch, unveröffentlichte Resultate, ETH Zürich 1987).
- [5] Dies ist kein triviales Ergebnis. Es sind einige Fälle bekannt, in denen fünf- oder sechsgliedrige cyclische Enolate und Iminium-Ionen von der scheinbar stärker behinderten Seite reagieren: a) D. Seebach, R. Imwinkelried, T. Weber in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods*, Springer, Berlin 1986; b) D. Seebach, J. Zimmerman, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 1143; c) A. I. Meyers, B. A. Lefker, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1541.
- [6] R. A. John, V. Schmid, H. Wyler, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 600, zit. Lit.
- [7] Vgl. T. Shono, Y. Matsumura, K. Tsubata, Y. Sugihara, S. Yamane, T. Kanazawa, T. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6697.
- [8] Wir danken Herrn P. Seiler von unserem Laboratorium für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

### Ein Cubancluster mit dem $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^0$ -Gerüst und seine mögliche Relevanz im Hinblick auf die $\text{Fe}_3$ -Zentren in Ferredoxinen: das $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SEt})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]^{3\ominus}$ -Ion<sup>\*\*</sup>

Von Dimitri Coucouvanis\*, Saleem Al-Ahmad, Athanasios Salifoglou, W. Richard Dunham und Richard H. Sands

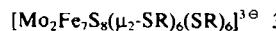
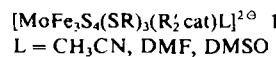
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Interesse an der Koordinationschemie von Fe/S- und Fe/Mo/S-Clustern geht hauptsächlich auf die Bedeutung derartiger Cluster in Biomolekülen wie den Nicht-Häm-Eisenproteinen (Ferredoxinen) und den Nitrogenasen zurück. Erstere sind für viele biologische Elektronen-transferreaktionen notwendig, während letztere an der katalytischen Reduktion kleiner Substratmoleküle ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  etc.) beteiligt sind.

Die Heterometallcluster mit Cubanstruktur **1**<sup>[1]</sup> enthalten  $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{3\ominus}$ -Gerüste und wurden durch Solvolyse der zweifach-überbrückten Doppelcubane **2**<sup>[2]</sup> erhalten. Letztere entstehen aus den Clustern **3**<sup>[3]</sup> mit 3,6-disubstituierten Catecholaten  $\text{R}_2'\text{cat}$ .

[\*] Prof. Dr. D. Coucouvanis, S. Al-Ahmad, A. Salifoglou, W. R. Dunham, R. H. Sands  
Department of Chemistry, The University of Michigan  
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-26671) gefördert.

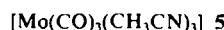


Aufgrund der Isomerieverschiebung im <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektrum werden den Clustern **1** formal  $\text{Fe}^{+2.67}$ - und  $\text{Mo}^{3+}$ -Ionen zugeschrieben<sup>[4]</sup>. Sie haben magnetische Grundzustände<sup>[11]</sup> ( $S = 3/2$ ) und ihre Mo-K-edge-EXAFS<sup>[5]</sup> ähneln denen der Nitrogenase<sup>[6,7]</sup>, aber sie weisen einen Eisenunderschuss auf und sind daher keine stöchiometrischen Strukturanaloga des aktiven Fe/Mo/S-Zentrums. Letzteres sollte aufgrund von spektroskopischen Ergebnissen<sup>[6]</sup> und Analysendaten<sup>[8]</sup> ein Fe/Mo-Verhältnis von wenigstens 6:1 haben.

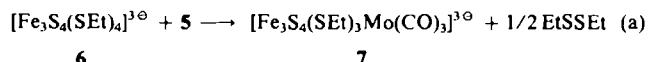
Bei unserer Suche nach Fe/Mo/S-Clustern als möglichen Strukturanaloga des Nitrogenase-Zentrums fanden wir<sup>[9]</sup>, daß durch Koordination von  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragmenten an die hexagonalen Flächen von  $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{L}_6]^{n\ominus}$ -Prismen<sup>[10]</sup> ein neuer Typ von Fe/Mo/S-Clustern erhalten werden kann (**4**). Diese Cluster, die den gleichen Eisenunderschuß



aufweisen wie die  $\text{MoFe}_3$ -Cubane, können für  $\text{L}' = \text{Cl}$  auch durch Kondensation von drei Dimeren  $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_4]^{2\ominus}$ <sup>[9e]</sup> in Gegenwart von **5**<sup>[11]</sup> hergestellt werden. Diese Reaktion,



die an  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Templateinheiten ablaufen könnte, veranlaßte uns, zu untersuchen, ob sich das bekannte lineare Trimer  $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SEt})_4]^{3\ominus}$  **6**<sup>[12]</sup> in Gegenwart von „ $\text{Mo}(\text{CO})_3$ “ umlagert. Die Reaktion von **6** (als  $\text{Et}_4\text{N}$ -Salz) mit einem Äquivalent **5**<sup>[11]</sup> in  $\text{CH}_3\text{CN}$  verläuft problemlos [Gl. (a)], und das Produkt **7** (als  $\text{Et}_4\text{N}$ -Salz)<sup>[13]</sup> kann nach Rekristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ /Ether in 62% Ausbeute isoliert werden.



Cyclovoltammetrische Messungen an **7** (Pt-Elektrode,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , vs SCE) zeigen zwei reversible Einelektronenwellen bei  $-0.36$  und  $-0.89$  V, die den Redoxpaaren  $7^{2\ominus}/7^{3\ominus}$  bzw.  $7^{3\ominus}/7^{4\ominus}$  entsprechen. Das Mößbauer-Spektrum von **7** ( $T = 120$  K, vs Fe) kann in zwei Quadrupoldoublets (rel. Intensität 2:1) zerlegt werden. Die Isomerieverschiebung *IS* und die Quadrupolaufspaltung für das Dublett größerer Intensität betragen  $0.37(2)$  bzw.  $0.76 \text{ mm s}^{-1}$ . Die entsprechenden Werte für das intensitätsärmere Dublett sind  $0.46(2)$  bzw.  $0.95 \text{ mm s}^{-1}$ . Das Verhältnis 2:1, das der kristallographischen *C*<sub>2</sub>-Symmetrie entspricht, wurde bereits früher in Clustern mit  $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{3\ominus}$ -Gerüsten beobachtet<sup>[4]</sup>. Für tetraedrische  $\text{FeS}_4$ -Einheiten liegen die *IS*-Werte für  $\text{Fe}^{III}$  und  $\text{Fe}^{II}$  bei  $0.25$  bzw.  $0.70 \text{ mm s}^{-1}$  und die Veränderung von *IS* bei einer Änderung der Oxidationsstufe von Eisen um 1 beträgt ca.  $0.45 \text{ mm s}^{-1}$ . In einem Cluster mit  $n$  elektronisch äquivalenten Fe-Atomen würde ein Oxidationsstufenwechsel um 1 einer Änderung von *IS* um ca.  $1/n$  (0.45) entsprechen<sup>[9e]</sup>. Aufgrund dieses empirischen Gesetzes folgt aus dem durchschnittlichen *IS*-Wert von  $0.40 \text{ mm s}^{-1}$  für **7** ein formaler Oxidationszustand der Fe-Atome von +2.67. Die Ähnlichkeit der formalen Oxidationsstufen des Eisens in dem  $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{3\ominus}$ -Gerüst von **7**