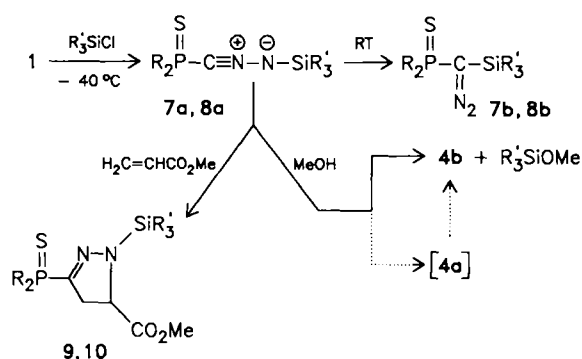


diesem Grund haben wir die Umsetzung des Lithiumsalzes **1** mit Chlortrimethylsilan und Chlortriphenylsilan untersucht^[9]. Nach Aufarbeitung wurden die Diazo-Derivate **7b** (90% Ausbeute) bzw. **8b** (82% Ausbeute) isoliert. Durch spektroskopische Untersuchungen ließen sich jedoch bei -40°C die *N*-silylierten 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}P -NMR-Spektrum und extrem breite IR-Absorptionsbanden (siehe Tabelle 1). Während **7a** nur in Lösung unter 0°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**^[10,11]. 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*Pr₂N, R' = Me
8, 10: R = *i*Pr₂N, 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.

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. Heinzelmann, H. Heimgartner, *Chimia* **34** (1980) 504, 506; c) C. Wentrup, S. Fischer, A. Maquestiau, R. Flammang, *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°C die stöchiometrische Menge einer Lösung von BuLi in Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei -78°C gerührt und anschließend mit einer Lösung von 2.6 mmol Chlorphosphan oder Chlorsilan 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}P -NMR: $\delta = 55.0$; ^{29}Si -NMR: $\delta = 17.97$. – Des(trimethylsilyl)-**9**: 74% Ausbeute; ^{31}P -NMR: $\delta = 53.3$; ^{13}C -NMR: $\delta = 41.25$ (d, $J(\text{PC}) = 24.9$ Hz, CH₂), 52.7 (s, OMe), 59.7 (d, $J(\text{PC}) = 4.5$ Hz, CHCO₂Me), 152.5 (d, $J(\text{PC}) = 144.9$ Hz, C=N), 173.6 (s, CO); ^1H -NMR: $\delta = 3.29$ (dd, $J(\text{HH}) = 11.8, 17.8$ Hz, 1 H, CH₂), 3.56 (dd, $J(\text{HH}) = 4.0, 17.8$ Hz, 1 H, CH₂), 3.71 (s, 3 H, OMe), 4.23 (dd, $J(\text{HH}) = 4.0, 11.8$ Hz, 1 H, CHCO₂Me), 6.67 (s, 1 H, NH). – **10**: 89% Ausbeute; ^{31}P -NMR: $\delta = 55.8$; ^{29}Si -NMR: $\delta = -15.44$; ^{13}C -NMR: $\delta = 43.0$ (d, $J(\text{PC}) = 25.6$ Hz, CH₂), 51.7 (s, OMe), 61.2 (d, $J(\text{PC}) = 4.5$ Hz, CHCO₂Me), 148.4 (d, $J(\text{PC}) = 149.5$ Hz, C=N), 173.4 (s, CO); ^1H -NMR: $\delta = 3.28$ (s, 3 H, OMe), 3.33 (dd, $J(\text{HH}) = 6.7, 17.9$ Hz, 1 H, CH₂), 3.61 (dd, $J(\text{HH}) = 13.5, 17.9$ Hz, 1 H, CH₂), 4.41 (dd, $J(\text{HH}) = 6.7, 13.5$ Hz, 1 H, CHCO₂Me).

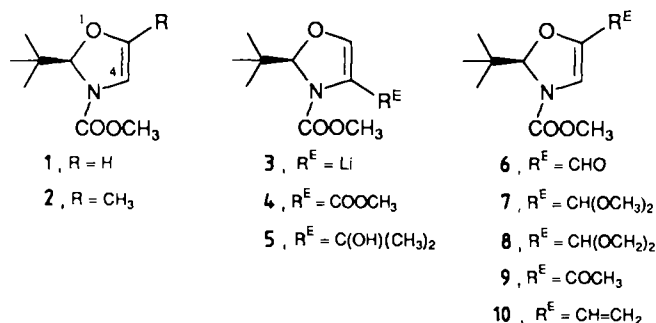
Reaktivität von (*R*)-2-*tert*-Butyldihydrooxazol-Derivaten aus Serin und Threonin – neuartige und vielseitig einsetzbare chirale Synthesebausteine

Von Dieter Seebach* und Gerhard Stucky

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

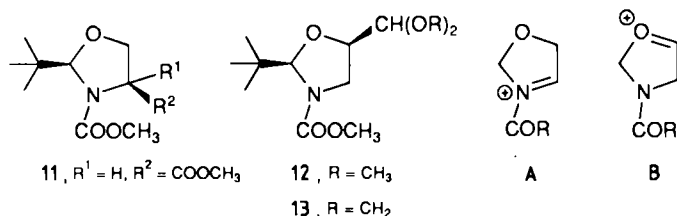
Vor zwei Jahren berichteten wir über die Herstellung des (*R*)-2-*tert*-Butyl-2,3-dihydrooxazol-3-carbonsäuremethylesters **1** aus (*S*)-Serin unter Verwendung einer elektrochemischen Decarboxylierung als Schlüsselschritt^[1]. Der Heterocyclus **1** ist ebenso wie das aus (*S*)-Threonin erhältliche Methylderivat **2** leicht im 100g-Maßstab zugänglich^[2], 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. Lithiierung an C-4 erzeugt ein vinyliches nucleophiles Zentrum^[3] (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

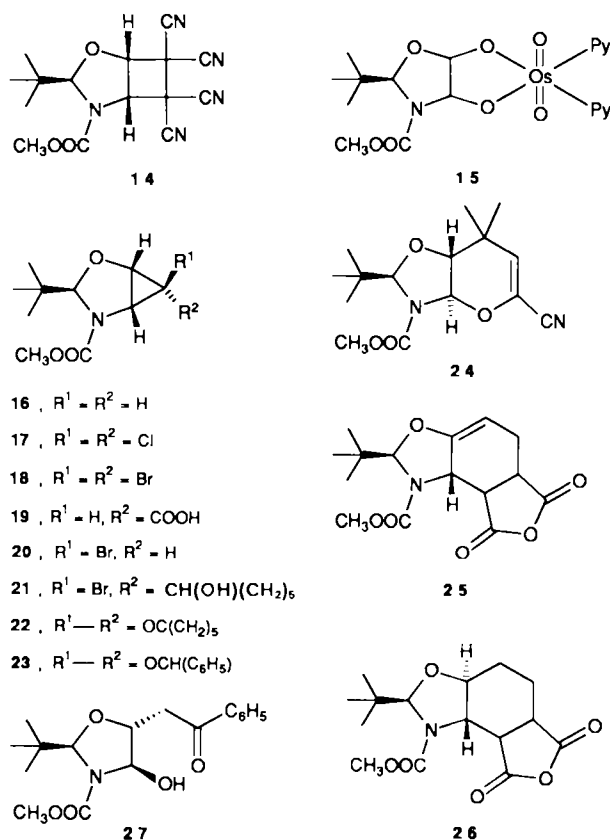


[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. G. Stucky
 Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
 Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

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^[4], und c) daß der Angriff von Nucleophilen und von katalytisch aktiviertem Wasserstoff von der Seite *trans* zur *tert*-Butylgruppe erfolgt^[1,5].



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^{II}-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^[6] an 1 bzw. Diels-Alder-Reaktion des Diens 10 mit Maleinsäureanhydrid^[7] 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.

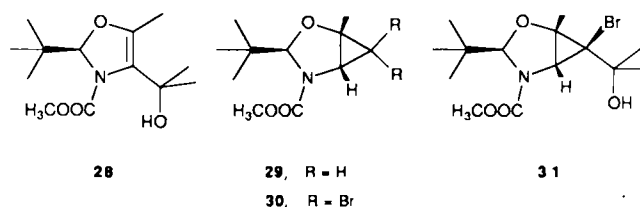


Tabelle 1. Angaben über die Produkte 4–31. Die Ausbeuten beziehen sich auf gereinigte Produkte. Die spezifischen Drehwerte wurden in Chloroform bei einer Konzentration von ca. 1 gemessen. *d.r.* steht für das Verhältnis der gebildeten Diastereoisomere. Wenn kein Diastereoisomerenverhältnis angegeben 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] | [α] _D | |
| 1 | BuLi,dann ClCOOCH ₃ | 4 | 42 | 70.8–71.6 | + 65.4 |
| 1 | BuLi, dann Aceton | 5 | 30 | — | + 219.1 |
| 1 | DMF/POCl ₃ , NaOAc/ H ₂ O | 6 | 75 | — | + 163.0 |
| 6 | HC(OCH ₃) ₃ /Dowex 50W × 8 H ⁺ | 7 | 53 | — | + 248.6 |
| 6 | HO(CH ₂) ₂ OH/ΔC ₆ H ₆ / TosOH | 8 | 71 | — | + 325.5 |
| 1 | CH ₃ COCl/SnCl ₄ / CH ₂ Cl ₂ | 9 | 25 | 53.2–54.4 | + 79.7 |
| 6 | (C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ CH ₃ Br [−] / BuLi/Ether | 10 | 50 | — | + 463.2 |
| 4 | 30 atm H ₂ /Pd-C | 11 | 87 | 57.9–58.6 | − 24.3 |
| 7 | 50 atm H ₂ /Pd-C/ <i>d.r.</i> 20:1 | 12 | 98 | — | + 71.6 |
| 8 | 50 atm H ₂ /Pd-C/ <i>d.r.</i> 12:1 | 13 | 97 | 51.6–52.8 | + 66.4 |
| 1 | (NC) ₂ C=C(CN) ₂ / CH ₂ Cl ₂ | 14 | 94 | 189–192 | + 90.6 [c] |
| 1 | OsO ₄ /Benzol/Pyridin | 15 | 75 | 174 Zers. | — |
| 1 | Zn(C ₂ H ₅) ₂ /CH ₂ I ₂ / Ether | 16 | 83 | — | + 168.9 |
| 1 | CHCl ₃ /NaOH/ TEBACl | 17 | 71 | 68.3–68.7 | + 127.0 |
| 1 | CHBr ₃ /NaOH/ TEBACl | 18 | 50 | 73–74 | + 105.6 |
| 1 | N ₂ CHCOOEt/Cu ^{II} / KOH [a] | 19 | 44 | 142.8–144.6 | 91.5 |
| 18 | BuLi/THF/−100°C/ dann H ₂ O | 20 | 80 | — | + 69.8 |
| 18 | BuLi/−100°C/Cyclo- hexanon | 21 | 58 | 107.4–108.0 | + 79.6 |
| 21 | <i>t</i> BuOK in THF | 22 | 70 | 87.4–88.4 | + 113.2 |
| 18 | BuLi/THF/−100°C/ C ₆ H ₅ CHO/dann <i>t</i> BuOK in THF [b] | 23 | 21 | 112–113 | [d] |
| 1 | (CH ₃) ₂ C=CHCOCN/ TiCl ₄ /−30°C | 24 | 65 | — | + 239.6 |
| 10 | Maleinsäureanhydrid/ Benzol/RT | 25 | 93 | 158 | + 231.0 |
| 25 | 30 atm H ₂ /Pd-C/ Essigester | 26 | 71 | 126.4–127.6 | + 153.1 |
| 23 | 2% HClO ₄ /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 ₂ H ₅) ₂ /CH ₂ I ₂ / Ether | 29 | 52 | — | + 143.2 |
| 2 | CHBr ₃ /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 α-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 Solvolysproduktes **27** durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde^[8]. 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⁺-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⁻¹ 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. Zimmermann, *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 [MoFe₃S₄]⁰-Gerüst und seine mögliche Relevanz im Hinblick auf die Fe₃-Zentren in Ferredoxinen: das [Fe₃S₄(SEt)₃Mo(CO)₃]³⁺-Ion**

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

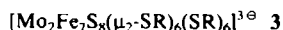
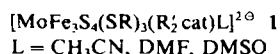
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

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 Elektronentransferreaktionen notwendig, während letztere an der katalytischen Reduktion kleiner Substratmoleküle (N₂, H₂, C₂H₂ etc.) beteiligt sind.

Die Heterometallcluster mit Cubanstruktur **1**^[1] enthalten [MoFe₃S₄]³⁺-Gerüste und wurden durch Solvolyse der zweifach-überbrückten Doppelcubane **2**^[2] erhalten. Letztere entstehen aus den Clustern **3**^[3] mit 3,6-disubstituierten Catecholaten R₂ cat.

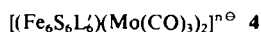
[*] Prof. Dr. D. Coucouvanis, S. Al-Ahmad, A. Salifoglou, W. R. Dunham, R. H. Sands
Department of Chemistry, The University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

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

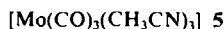


Aufgrund der Isomerieverschiebung im ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum werden den Clustern **1** formal Fe^{+2.67}- und Mo³⁺-Ionen zugeschrieben^[4]. Sie haben magnetische Grundzustände^[11] (S = 3/2) und ihre Mo-K-edge-EXAFS^[5] ähneln denen der Nitrogenase^[6,7], aber sie weisen einen Eisenunterschub auf und sind daher keine stöchiometrischen Strukturanaloga des aktiven Fe/Mo/S-Zentrums. Letzteres sollte aufgrund von spektroskopischen Ergebnissen^[6] und Analysendaten^[8] ein Fe/Mo-Verhältnis von wenigstens 6 : 1 haben.

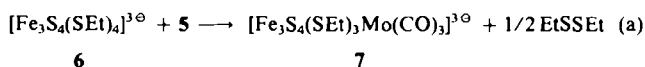
Bei unserer Suche nach Fe/Mo/S-Clustern als möglichen Strukturanaloga des Nitrogenase-Zentrums fanden wir^[9], daß durch Koordination von Mo(CO)₃-Fragmenten an die hexagonalen Flächen von [Fe₆S₆L₆]ⁿ⁺-Prismen^[10] ein neuer Typ von Fe/Mo/S-Clustern erhalten werden kann (**4**). Diese Cluster, die den gleichen Eisenunterschub



aufweisen wie die MoFe₃-Cubane, können für L' = Cl auch durch Kondensation von drei Dimeren [Fe₂S₂Cl₄]²⁺ (9e) in Gegenwart von **5**^[11] hergestellt werden. Diese Reaktion,



die an Mo(CO)₃-Templateinheiten ablaufen könnte, veranlaßte uns, zu untersuchen, ob sich das bekannte lineare Trimer [Fe₃S₄(SEt)₄]³⁺ **6**^[12] in Gegenwart von „Mo(CO)₃“ umlagert. Die Reaktion von **6** (als Et₄N-Salz) mit einem Äquivalent **5**^[11] in CH₃CN verläuft problemlos [Gl. (a)], und das Produkt **7** (als Et₄N-Salz)^[13] kann nach Rekristallisation aus CH₃CN/Ether in 62% Ausbeute isoliert werden.



Cyclovoltammetrische Messungen an **7** (Pt-Elektrode, CH₂Cl₂, vs SCE) zeigen zwei reversible Eielektronenwellen bei -0.36 und -0.89 V, die den Redoxpaaren 7²⁺/7³⁺ bzw. 7³⁺/7⁴⁺ entsprechen. Das Mößbauer-Spektrum von **7** (T = 120 K, vs Fe) kann in zwei Quadrupoldubletts (rel. Intensität 2 : 1) zerlegt werden. Die Isomerieverschiebung *IS* und die Quadrupolaufspaltung für das Dublett größerer Intensität betragen 0.37(2) bzw. 0.76 mm s⁻¹. Die entsprechenden Werte für das intensitätsärmere Dublett sind 0.46(2) bzw. 0.95 mm s⁻¹. Das Verhältnis 2 : 1, das der kristallographischen C_{2v}-Symmetrie entspricht, wurde bereits früher in Clustern mit [MoFe₃S₄]³⁺-Gerüsten beobachtet^[4]. Für tetraedrische FeS₄-Einheiten liegen die *IS*-Werte für Fe^{III} und Fe^{II} bei 0.25 bzw. 0.70 mm s⁻¹ und die Veränderung von *IS* bei einer Änderung der Oxidationsstufe von Eisen um 1 beträgt ca. 0.45 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^[9e]. Aufgrund dieses empirischen Gesetzes folgt aus dem durchschnittlichen *IS*-Wert von 0.40 mm s⁻¹ für **7** ein formaler Oxidationszustand der Fe-Atome von +2.67. Die Ähnlichkeit der formalen Oxidationsstufen des Eisens in dem [MoFe₃S₄]⁰-Gerüst von **7**