

- J. Meijer, O. Radmark, *J. Biol. Chem.* 261 (1986) 6332; J. F. Medina, J. Haeggström, A. Wetterholm, A. Wallin, O. Radmark, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 143 (1987) 697; J. Haeggström, A. Wetterholm, M. Hamberg, J. Meijer, R. Zipkin, O. Radmark, *Biochim. Biophys. Acta* 958 (1988) 469; N. Ueda, S. Yamamoto, *J. Biol. Chem.* 263 (1988) 1937.

[2] Lipoxin A<sub>4</sub> (Biosynthese und biologische Eigenschaften): C. N. Serhan, M. Hamberg, B. Samuelsson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81 (1984) 5335; J. Palmblad, H. Gyllen-Hammar, B. Ringertz, C. N. Serhan, B. Samuelsson, K. C. Nicolaou, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 145 (1987) 168; K. F. Badr, C. N. Serhan, K. C. Nicolaou, B. Samuelsson, *ibid.* 145 (1987) 408; B. Samuelsson, S. E. Dahlén, J. A. Lindgren, C. A. Rouzer, C. N. Serhan, *Science (Washington)* 237 (1987) 1171; G. Feuerstein, A. L. Siren, *FEBS Lett.* 232 (1988) 51.

[3] J. Adams, B. J. Fitzsimmons, Y. Girard, Y. Leblanc, J. F. Evans, J. Rakach, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 464.

[4] Die Synthese von **4** aus einem anderen Komplex (*Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1961) wird an anderer Stelle beschrieben werden.

[5] Für ein früheres Beispiel siehe B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. G. Parker, S. R. Postle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 794; auch die Osmolylierung einer Doppelbindung in größerem Abstand zur (Dienyl)Fe(CO)<sub>3</sub>-Einheit ist beschrieben: A. J. Pearson: *Metallo-Organic Chemistry*, Wiley, New York 1985, S. 269.

[6] **5** und **6** wurden durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (Merck-Kieselgel 60, Hexan:Ether = 9:1) getrennt. Die Konfiguration an der nichtkomplexierten Doppelbindung der Triene ist durch die Größe der Kopplungskonstante <sup>3</sup>J(H5, H6) gesichert (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): **5**: 10.5 Hz; **6**: 15.1 Hz.

[7] L. Toupet, A. Gigou, J.-P. Lellouche, J.-P. Beaucourt, R. Grée, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.

[8] M. Franck-Neumann, D. Martina, M. P. Heitz, *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) 61.

[9] P. Mangeney, A. Alexakis, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2677.

[10] Die spektroskopischen Daten von **3c** und **3d** als Racematen stimmen gut mit den angenommenen Strukturen überein. Die *erythro/threo*-Konfigurationen wurden durch Vergleich der spektroskopischen (<sup>1</sup>H-NMR, 300 MHz; MS) und physikochemischen Daten (TLC, HPLC) mit denen auf anderem Wege hergestellter Proben (5S,6R)-**3c** und (5R,6R)-**3d** [11] bestimmt.

[11] C. Kugel, J.-P. Lellouche, J.-P. Beaucourt, G. Niel, J.-P. Girard, J.-C. Rossi, unveröffentlicht.

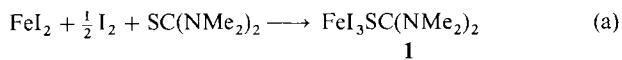
[12] Erste Versuche ergaben beispielsweise, daß **7** und **8** selektiv in 5-Position tosyliert werden können.

## Fel<sub>3</sub>SC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, ein neutraler Thioharnstoff-Komplex von Eisen(III)-iodid \*\*

Von Siegfried Pohl\*, Ulrich Bierbach und Wolfgang Saak

Verbindungen von Eisen(III) mit Iodid werden in Lehrbüchern als instabil oder nicht existent beschrieben<sup>[1]</sup>. Kürzlich wurde über die Synthese von  $\text{FeI}_3$  aus  $\text{FeI}_2(\text{CO})_4$  und Iod berichtet<sup>[2]</sup>, das sich in Lösung zu  $\text{FeI}_2$  und Iod zersetzt, in festem Zustand dagegen monatelang haltbar sein soll. Eine Charakterisierung des Festkörpers war allerdings bisher nicht möglich, da stets nur geringe Mengen isoliert werden konnten.

In einer einfachen Reaktion konnten wir nun aus Eisen(II)-iodid, Iod und Tetramethylthioharnstoff in Dichlormethan nach Gleichung (a) Triiodo(1,1,3,3-tetramethylthioharn-



stoff-S)eisen(III) **1** nahezu quantitativ erhalten<sup>[3]</sup>. Die Verbindung wurde durch IR- und UV/VIS-Spektren, Elementaranalysen sowie eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert<sup>[4]</sup>.

[\*] Prof. Dr. S. Pohl, U. Bierbach, Dipl.-Chem. W. Saak  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Das Eisen(III)-Zentrum ist in 1 tetraedrisch von drei Iod- und einem Schwefelatom koordiniert (Abb. 1). Die Fe-I-Abstände entsprechen Werten, wie sie auch in Tetraiodoferrat(III)-Ionen gefunden wurden<sup>[5, 6]</sup>. Der Fe-S-Abstand liegt mit 231.1 pm nur geringfügig über den Fe-S-Bindungslängen in  $\text{Et}_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SPh})_4]$  (Mittelwert 229.6 pm)<sup>[7]</sup>.

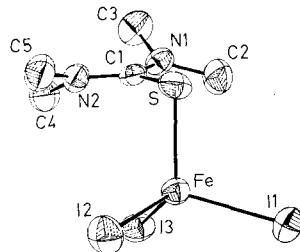
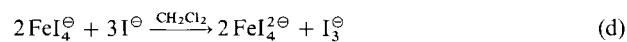
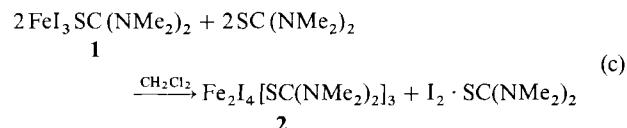


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: Fe-I1 255.3(1), Fe-I2 253.0(1), Fe-I3 253.7(1), Fe-S 231.1(2), C1-S 174.6(7), C1-N1 133.8(9), C1-N2 133.2(9); I1-Fe-I2 111.6(1), I1-Fe-I3 110.3(1), I2-Fe-I3 108.6(1), S-Fe-I1 106.2(1), S-Fe-I2 110.7(1), S-Fe-I3 109.3(1), C1-S-Fe 101.4(2). Die Ebenen durch N1-C2-C3 und N2-C4-C5 sind um 27.4 bzw.  $-24.9^{\circ}$  gegen die Ebene durch S-C1-N1-N2 gedreht.

Die Synthese von **1** entspricht der von Tetraiodoferrat(III) [Gl. (b)]<sup>[8, 9]</sup>. **1** ist wie  $\text{FeI}_4^{\ominus}$  (z. B. als  $\text{Et}_4\text{NFeI}_4$ ) gegenüber

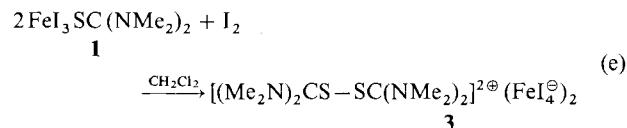


Eigenzersetzung unter Normalbedingungen thermodynamisch stabil. Auch mit zusätzlichen Liganden reagieren **1** und  $\text{FeI}_4^{\ominus}$  analog, Eisen wird jeweils reduziert [Gl. (c) bzw. (d)<sup>[8]</sup>]. Diese Reduktion von Eisen bei Ligandenüberschuss



ist wahrscheinlich die Ursache dafür, daß Eisen(III)-Iod-Verbindungen für instabil gehalten werden.

Im Gegensatz zu  $\text{FeI}_4^{\ominus}$ <sup>[6]</sup> reagiert **1** jedoch mit Iod, und zwar unter Oxidation von Tetramethylthioharnstoff [Gl. (e)]. (Die Verbindungen **2** und **3** wurden ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert<sup>[10]</sup>).



Eine mit (e) vergleichbare Reaktion mit einem Oxidationsmittel, das in reduzierter Form nicht wie Iodid an Eisen(III) koordiniert, ist möglicherweise der günstigste Weg zu FeI<sub>3</sub>.

Eingegangen am 30. Januar 1989 [Z 3146]

[1] Siehe beispielsweise: N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford 1985, S. 1266; *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 1388.

[2] K. B. Yoon, J. K. Kochi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 561 (1988) 174.

[3] Arbeitsvorschrift: Eine Mischung von 1.55 g (5 mmol) sublimiertem  $\text{FeI}_2$ , 0.66 g (5 mmol) Tetramethylthiobarnstoff und 0.64 g (2.5 mmol) Iod wird in 50 mL Dichlormethan bis zum vollständigen Lösen von  $\text{FeI}_2$  (ca. 6 h) gerührt. Nach Einengen der Lösung auf 20 mL und Zugabe von 50 mL Toluol setzt Kristallisation ein. Die erste Kristallfraktion sind 1.81 g (64%) 1. Nach Aufarbeiten der Mutterlauge ist die Ausbeute nahezu quantitativ; befridigende C,H,N-Analysen. 1 bildet schwarze, plättchenförmige, an Luft hygroskopische Kristalle.

- [4] Röntgenstrukturanalyse: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 794.6(1)$ ,  $b = 1356.5(1)$ ,  $c = 1335.2(1)$  pm,  $\beta = 95.00(1)^\circ$ ,  $V = 1433.74 \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.635 \text{ g cm}^{-3}$ , 2419 unabhängige Reflexe, beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ) 2113, Zahl der Variablen 109, empirische Absorptionskorrektur,  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.038$ . – Programm: G. M. Sheldrick, *SHELX-76* (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge, England 1976; *SHELXS-86*, Göttingen 1986; Zeichnung: C. K. Johnson, *ORTEP-II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, USA 1976. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53831, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. – IR-Spektren:  $\nu$  der asymmetrischen CN-Valenzschwingung [cm $^{-1}$ ]: Tetramethylthioharnstoff (L): 1508;  $\mathbf{I}$ : 1558;  $\mathbf{FeI}_2$ [10]: 1548. – Elektronenübergangsspektrum:  $\lambda$  [nm] = 261, 340, 390 (sh), 425 (sh), 524, 645, 720 (sh). Die Bande bei 261 nm entspricht einem Elektronenübergang innerhalb des Thioharnstoff-Liganden.
- [5] S. Pohl, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 523 (1985) 25.
- [6] W. Saak, S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 552 (1987) 186.
- [7] S. A. Koch, L. E. Maelia, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5944.
- [8] S. Pohl, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1236.
- [9] Zur Synthese von  $\mathbf{FeI}_4^{\ominus}$  aus  $\mathbf{FeCl}_4^{\ominus}$  siehe J. L. Ryan, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2058. Die dort beobachtete schnelle Zersetzung von  $\mathbf{FeI}_4^{\ominus}$  bei Normaltemperatur führte zu Synthesever suchen bei tieferen Temperaturen. Nach unseren Ergebnissen ist diese Zersetzung aber nicht in einer thermodynamischen Instabilität gegenüber Eigenzersetzung, sondern ausschließlich im Verhalten von  $\mathbf{FeI}_4^{\ominus}$  bei Ligandenüberschuss begründet (siehe Text).
- [10] U. Bierbach, W. Saak, S. Pohl, unveröffentlicht.

## Lückenlose Erkennung der C-C-Konnektivitäten durch zweidimensionale INADEQUATE-NMR-Spektroskopie mit zusammengesetzten Pulsen

Von Jörg Lambert, Hans Jochen Kuhn und Joachim Buddrus\*

Zweidimensionale INADEQUATE-NMR-Spektren (*Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment*)<sup>[1, 2]</sup> ermöglichen eine direkte und eindeutige Aufklärung des C-C-Verknüpfungsmusters organischer Moleküle und sind zu einem wichtigen Hilfsmittel bei der Konstitutionsermittlung geworden<sup>[3]</sup>. Der wünschenswerten weiten Verbreitung dieser Technik steht jedoch neben ihrer geringen Empfindlichkeit die Tatsache entgegen, daß Satellitensignale, die zu großen Doppelquantenfrequenzen gehören, oft sehr wenig intensiv sind („off-resonance“-Effekte). Wir berichten hier über ein modifiziertes 2D-INADEQUATE, das diese Intensitätseinbußen nicht aufweist.

Off-resonance-Effekte sind die Folge einer Hochfrequenz-Feldstärke  $B_1$ , die im Verhältnis zur Größe des  $^{13}\text{C}$ -Frequenzbereiches  $f$  zu klein ist ( $\gamma B_1/2\pi \leq f$ , vgl. [4]), und treten bei INADEQUATE besonders auffällig in Erscheinung, da hier die Doppelquantenübergänge in einem AB-System (A, B =  $^{13}\text{C}$ ) angeregt werden<sup>[5, 6]</sup>. Zur Eliminierung der off-resonance-Effekte sind zusammengesetzte („composite“) Pulse vorgeschlagen und auf die *eindimensionale* Version von INADEQUATE angewendet worden<sup>[5, 7]</sup>. Diese Sequenzen kompensieren auch Inhomogenitäten des  $B_1$ -Feldes, die insbesondere bei konzentrierten Lösungen ionischer Verbindungen auftreten<sup>[8]</sup>.

Zweidimensionale INADEQUATE-NMR-Spektren, die für die Konstitutionsermittlung von ungleich größerer Bedeutung sind, können mit Quadraturdetektion in der  $f_1$ -Dimension entweder nach Bax et al.<sup>[11]</sup> durch Einfügen eines  $45^\circ_z$ -Pulses in die Inkrementierungszeit  $t_1$  oder nach Mareci und Freeman<sup>[21]</sup> durch Verwendung eines Lesepulses  $\alpha \neq 90^\circ$ , z. B.  $135^\circ$ , erhalten werden. Die zweite Methode ist zwar um ca. 20% empfindlicher, ihre Ausführung mit zusammengesetzten

setzten Pulsen wegen des erforderlichen  $135^\circ$ -Pulses aber schwierig<sup>[9]</sup>. Wir haben daher die erste Methode für die Aufstellung einer Pulsfolge mit zusammengesetzten Pulsen gewählt – allerdings unter Ersatz des ebenfalls off-resonance-empfindlichen  $45^\circ_z$ -Pulses durch eine  $45^\circ$ -Phasenverschiebung der ersten drei Pulse des Experiments (Abb. 1).

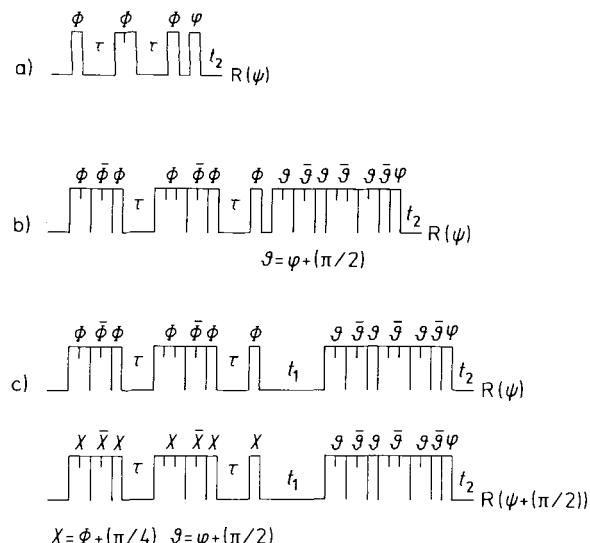


Abb. 1. INADEQUATE-Pulsfolgen. Rechtecke mit keinem, einem und zwei Einschnitten symbolisieren  $90^\circ$ -,  $180^\circ$ - bzw.  $270^\circ$ -Pulse.  $\Phi$ ,  $\varphi$ ,  $\vartheta$ ,  $\chi$  und  $\psi$  geben die Phasen des Senders und des Empfängers R an; Striche über den Phasenbezeichnungen (z. B.  $\bar{\Phi}$ ) kennzeichnen invertierte Phasen. Die Phasen haben feste Beziehungen zueinander.  $\tau = 1/(4J_{\text{C},\text{C}})$ ;  $t_2$  = Aquisitionszeit. a) Eindimensionales Experiment, einfache Pulse; zur Phasenbeziehung siehe [3]. b) Eindimensionales Experiment, zusammengesetzte Pulse. c) Zweidimensionales Experiment, zusammengesetzte Pulse. Die FIDs beider Pulsfolgen werden addiert.

In Abbildung 2 sind die experimentellen Offsetabhängigkeiten der Signalintensitäten von 2-Butanol als Modellsubstanz über einen Bereich von 10 000 Hz für 2D-INADEQUATE mit und ohne zusammengesetzte Pulse gegenüber-

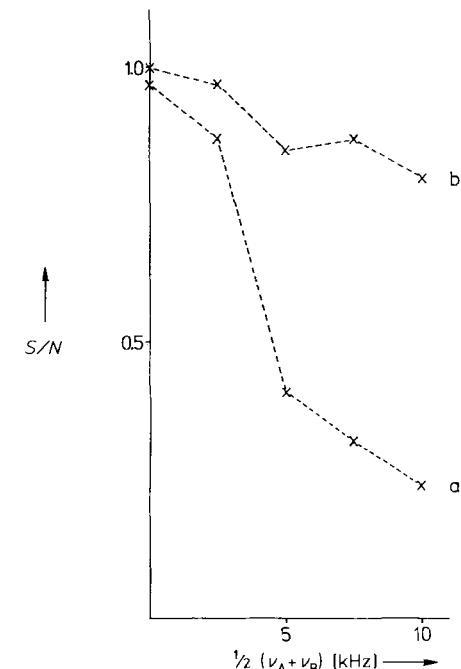


Abb. 2. Signal/Rausch-Verhältnis  $S/N$  der durch 2D-INADEQUATE erzeugten Satellitensignale von 2-Butanol als Funktion des Offsetparameters  $(\nu_A + \nu_B)/2$  [12]. Länge des  $90^\circ$ -Pulses 25  $\mu\text{s}$  (10-mm-Probenkopf). Kurve a durch Pulsfolge nach [1] mit einfachen Pulsen, Kurve b durch Pulsfolge nach Abbildung 1c mit zusammengesetzten Pulsen erhalten.

[\*] Prof. Dr. J. Buddrus, Dr. J. Lambert

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie  
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1

Dr. H. J. Kuhn  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim an der Ruhr