

Zur Interpretation der Bindungsverhältnisse kann man die Cluster **1** und **2** in die Fragmente $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ und $\text{V}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Mn}(\text{CO})_3$ zerlegen. Wenn man den $\text{M}(\text{CO})_y$ -Fragmenten sechs Elektronen für die Rückbindung zu den CO -Gruppen zuordnet, resultieren bei **1** ein $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6]^{2+}$ -Fragment mit vier Valenzelektronen für die Clusterbindung und eine $\text{d}^6\text{-}[\text{V}(\text{CO})_4]^-$ -Gruppe mit zwei unbesetzten Valenzorbitalen. Bei **2** verbleiben ein $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ -Fragment mit sechs Valenzelektronen und eine $\text{d}^6\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Gruppe mit drei leeren Valenzorbitalen. Letztere können mit den radial ausgerichteten sp-Hybridorbitalen der Ph_3PAu -Gruppen ein bindendes Cluster-MO mit σ -Symmetrie sowie zwei MOs mit π -Symmetrie bilden, während bei **1** neben einem Cluster-MO mit σ -Symmetrie nur ein MO mit π -Symmetrie resultiert (Abb. 3). Die Strukturen von **1** und **2** werden vermutlich durch die π -MOs beeinflusst. Durch die zwei zueinander senkrecht angeordneten π -MOs in **2** wird ein sphärischer Cluster begünstigt. Im Fall von nur einem π -MO, wie es in **1** vorliegt, führt die elliptische Clusterstruktur offenbar zu einer effektiveren Überlappung.

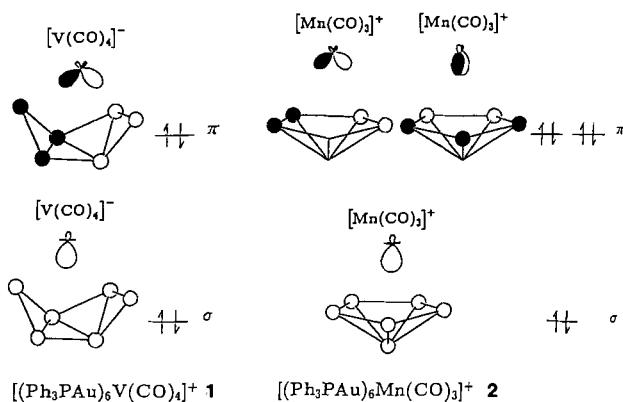


Abb. 3. Schematische Darstellung der Cluster-MOs in **1**[6] und **2**. Die radial ausgerichteten sp-Hybridorbitale der Ph_3PAu -Gruppen sind durch Kreise symbolisiert.

Eine alternative Zuordnung der Valenzelektronen von **1** zu einem $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ -Fragment mit sechs Valenzelektronen und einer $\text{d}^4\text{-}[\text{V}(\text{CO})_4]^+$ -Gruppe mit vier unbesetzten Valenzorbitalen könnte zu einer sphärischen Struktur analog der von $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ führen. Sie ist aber aus den dargelegten Gründen offensichtlich weniger begünstigt. Bei $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ wird die sphärische Struktur durch den starren Cyclopentadienylliganden festgelegt und durch seinen geringeren sterischen Anspruch toleriert. Das sterisch anspruchsvollere $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ -Gerüst ist wegen der nur schwachen Gold-Gold-Wechselwirkungen flexibel und daher in der Lage, seine Struktur optimal anzupassen.

Arbeitsvorschrift

Eine Mischung aus 300 mg (0.458 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_3]$ [7], 229.8 mg (0.458 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PAuNCO}]$ und 68.95 mg (0.138 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$ wird unter einem schwachen N_2 -Strom in 70 mL frisch destilliertem THF 30 min mit der UV-Strahlung einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Es entsteht eine tief rotbraune Lösung, die abgefiltert und im Vakuum zur Trockne eingedampft wird. Man nimmt mit wenig CH_2Cl_2 auf und chromatographiert an einer Al_2O_3 -Säule. Eine erste größere Fraktion enthält $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$. Als zweite Fraktion wird **2** eluiert, das nach Zugabe von KPF_6 als 2-PF_6 isoliert wird. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Diisopropylether erhält man orangefarbene Kristalle in etwa 15% Ausbeute. IR: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1894$ ($\text{C}=\text{O}$), 1838 ($\text{C}=\text{O}$); $^{31}\text{P-NMR}$: (CH_2Cl_2 , 32.44 MHz): $\delta = 40.1$; FAB-MS: m/z 2893.5 ($[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+ - \text{H} = (\text{M} - \text{H})^+$), 2630.7 ($(\text{M} - \text{PPH}_3 - 2\text{H})^+$), 1628.7 ($(\text{M} - 2\text{AuPPH}_3 - \text{PPH}_3 - \text{H})^+$).

Eingegangen am 29. Oktober 1991 [Z 4995]

CAS-Registry-Nummern:

2-PF₆, 139041-33-1; [Ph₃PAuMn(CO)₃], 14692-78-5; [Ph₃PAuNCO], 24169-91-3; [Ph₃PAuN₃], 20224-83-3; Au, 7440-57-5; Mn, 7439-96-5.

- [1] G. Beuter, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1099–1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1094–1095.
- [2] G. Beuter, J. Strähle, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 67–78.
- [3] G. Beuter, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 647–652.
- [4] G. Beuter, J. Strähle, *J. Less-Common. Met.* **1989**, *156*, 387–395.
- [5] G. Beuter, J. Mielcke, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 35–45.
- [6] K. Wurst, J. Strähle, G. Beuter, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 844–849.
- [7] C. E. Coffey, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1741–1749.
- [8] Kristalldaten für **2**-PF₆: $P2_1/c$, $a = 23.105(4)$, $b = 13.189(6)$, $c = 37.781(7)$ Å, $\beta = 98.67(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.086$ für 6118 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ und 527 verfeinerten Parametern (Enraf-Nonius CAD4, SDP-Plus, MoK_α , $\omega/2\theta$ -Scans, $3^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$). Empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturparameter für die Metall- und P-Atome, H-Atome teilweise mit berechneten Lagen berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55998, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] J. W. A. van der Velden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. M. Buskes, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 146–151.
- [10] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1983**, *16*, 114–124.
- [11] G. Beuter, S. Maier, J. Strähle, unveröffentlicht.
- [12] E. Keller, *SCHAKAL*, Fortranprogramm zur Darstellung von Kristallstrukturen, Freiburg, 1986.

Die erste strukturelle Charakterisierung eines Metall-Enterobactin-Komplexes: $[\text{V(enterobactin)}]^{2-}$ **

Von Timothy B. Karpishin und Kenneth N. Raymond*

Die Bedeutung der Siderophore^[1] – mikrobielle Eisenkomplexbildner – wurde um so klarer, je besser ihre Rolle bei vielen Krankheiten, die durch pathogene Bakterien oder Pilze verursacht werden, verstanden wurde. Die durch Siderophore vermittelte Eisenversorgung ist häufig der limitierende Faktor für das Wachstum dieser Organismen^[2]. Unter den ca. 200 charakterisierten Siderophoren ist das Enterobactin, das von Darmbakterien wie *E. coli* produziert wird und 1970 entdeckt wurde^[3], von besonderer Bedeutung; es ist der stärkste bekannte Eisen(III)-Chelatbildner (Gesamtstabilitätskonstante $K_f \approx 10^{49}$)^[4]. Synthese^[5], Biosynthese^[6] und intrazellulärer Transport des Enterobactins (Abb. 1) und sei-

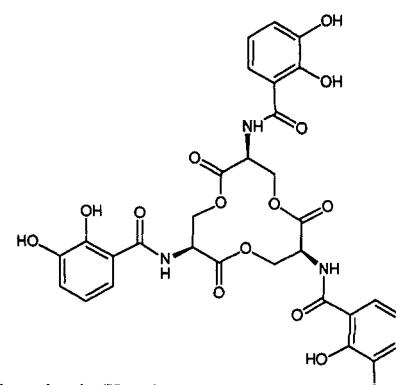


Abb. 1. Die Formel von Enterobactin (H_6ent).

[*] Prof. Dr. K. N. Raymond, T. B. Karpishin
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den U.S. National Institutes of Health (Grant AI 11744) gefördert.

nes Fe^{III} -Komplexes^[7] sind untersucht worden. Insbesondere suchte man nach einer Erklärung für die außergewöhnlich hohe Stabilität des Eisen(III)-Enterobactins, die typischerweise um den Faktor 10^6 größer ist als die von einfachen Modellverbindungen. Die Studien zu diesem Thema umfassen spektroskopische^[8] und thermodynamische Methoden^[4], die dreidimensionale Konformationsanalyse anhand von NMR-Spektren des diamagnetischen Ga^{III} -Komplexes^[9] sowie Molekülmechanikrechnungen für den freien Liganden und den Fe^{III} -Komplex^[10]. Die beiden zuletzt genannten Analysen unterscheiden sich deutlich in bestimmten Aspekten der vorhergesagten Struktur des Eisen(III)-Enterobactin-Komplexes und hinsichtlich der Art und Weise, wie diese Struktur die biologischen Eigenschaften des Siderophors beeinflußt. Obwohl Enterobactin statt Fe^{III} auch viele andere Metall-Ionen bindet^[7b, 11], wurden trotz jahrelanger Bemühungen in mehreren Laboratorien keine Kristalle für Strukturanalysen erhalten. Wir berichten hier über die erste strukturelle Charakterisierung eines Metall-Enterobactin-Komplexes, $[\text{V}(\text{enterobactin})]^{2-}$.

Die Reaktion von protoniertem Enterobactin, H_6ent ^[12], mit $\text{VO}(\text{acetylacetonat})_2$ und zwei Äquivalenten KOH führt zur Verdrängung des Vanadylsauerstoffs^[13] und Bildung der Vanadium(IV)-Komplexe $[\text{V}(\text{ent})]^{2-}$ ^[14]. Das Komplex-Anion ist in Abbildung 2 gezeigt^[15]. Das Molekül ist ein

stereomeres Komplex-Ion. Nach Circulardichroismus(CD)-Spektren zeigen die Fe^{III} -, Cr^{III} - und Rh^{III} -Enterobactinkomplexe zu 100% Δ -Chiralität (entsprechend einem „rechts-händigen“ Propeller)^[11a, 16]. Wie der Blick entlang der angehert dreizligen Molekülachse (Abb. 3) zeigt, hat auch $[\text{V}(\text{ent})]^{2-}$ Δ -Konfiguration^[17].

Die Δ -Konfiguration von $[\text{Fe}(\text{ent})]^{3-}$ ist biologisch von großer Bedeutung. Da das spiegelbildliche Λ -Eisen(III)-*enantiomer*-Enterobactin (das aus D -Serin-Einheiten besteht) das Wachstum weniger gut fördert als das natürlich vorkommende Δ - $[\text{Fe}(\text{ent})]^{3-}$ ^[17e] und man weiß, daß der Tris(catechol)-Teil des Moleküls für die Erkennung durch ein Außenmembranprotein von *E. coli* essentiell ist^[17b], ist es vernünftig, anzunehmen, daß die Δ -Chiralität am Fe-Zentrum der entscheidende Faktor bei der Erkennung von $[\text{Fe}(\text{ent})]^{3-}$ ist. Es ist daher wünschenswert, die Wechselwirkungen, die das Δ -Isomer in Metall-Enterobactin-Komplexen stabilisieren, zu verstehen. Shanzer et al. haben postuliert, daß die Bevorzugung der Δ -Konformation von $[\text{Fe}(\text{ent})]^{3-}$ die Folge einer vor der Bindung an das Eisen im freien Liganden vorliegenden Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Amidprotonen und den Ester-Sauerstoffatomen des Serin-Rückgrats ist^[10]. Diese Analyse ließ jedoch darauf schließen, daß diese Bindungen gelöst werden, sobald der Eisen(III)-Komplex gebildet wird. Wir kommen zu dem Schluß, daß die Bevorzu-

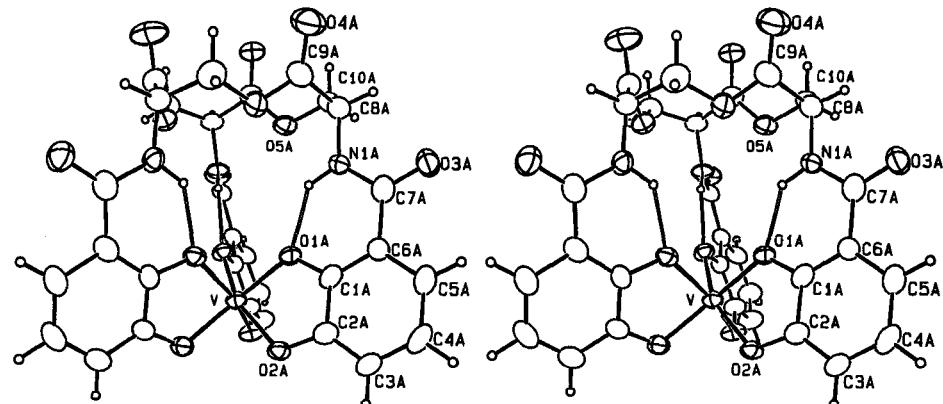


Abb. 2. Stereobild (ORTEP) der Struktur von $[\text{V}(\text{ent})]^{2-}$. Die Atome in der Struktur werden mit A, B und C bezeichnet, um die dreizlige Symmetrie des Moleküls zu verdeutlichen. Mittlere Bindungslgen und -winkel: V-O1 1.946(7) Å, V-O2 1.939(5) Å; O1-V-O2: 79.8(6)°.

Tris-Chelatkomplex (drei Catecholat-Gruppen) und hat an nähernd C_3 -Punktsymmetrie. Da das Rückgrat des Enterobactins aus drei L -Serin-Einheiten zusammengesetzt ist, ergibt die Chiralität am Metallzentrum (Δ oder Λ) ein dia-

gung des Δ -Isomers in Metall-Enterobactin-Komplexen das Ergebnis von Konformationserfordernissen des zwlfgliedrigen Ringes ist, und dies lässt sich in unserer Struktur von $[\text{V}(\text{ent})]^{2-}$ beobachten. Wenn eine Kleinst-Quadrat-Ebene durch die Atome des zwlfgliedrigen Ringes von Enterobactin definiert wird, liegen sechs Atome (C9A, B, C; C10A, B, C) oberhalb und sechs (O5A, B, C; C8A, B, C) unterhalb der Ebene. Am Chiralitätszentrum C8 bestimmen die Bindungen

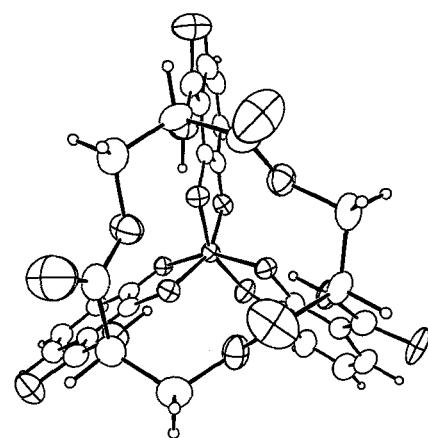
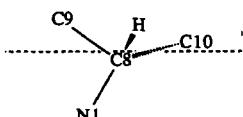


Abb. 3. Struktur von $[\text{V}(\text{ent})]^{2-}$; Blick entlang der näherungsweise dreizligen Molekülachse (ORTEP).



Schema 1. Position der an C8 gebundenen Atome (siehe Text). Die gestrichelte Linie gibt die Kleinst-Quadrat-Ebene an.

innerhalb des zwlfgliedrigen Ringes (zu C9 und C10) den Kippwinkel der C8-N1-Bindung. Da die Catecholamid-Arme sämtlich planar bleiben (siehe unten), legt dieser Kippwinkel relativ zur obengenannten Ebene die Händigkeit des

Propellers am Metallzentrum fest. Aufgrund von nicht-bindenden Wechselwirkungen im konformativ gespannten zwölfgliedrigen Ring liegt C9 im Mittel 0.27(4) Å höher oberhalb der Ebene als C10 (Schema 1). Dies wiederum führt dazu, daß die drei Bindungen von C8 zu N1 unter Bildung eines rechtshändigen Propellers (betrachtet entlang der dreizähligen Achse) gekippt werden, damit an C8 normale Tetraederwinkel erhalten bleiben.

Bei den Molekülmechanikrechnungen zu $[Fe(ent)]^{3-}$ wurde zwar eine ideale Oktaederkoordination am Eisenzentrum mit einem trigonalen Verdrillungswinkel^[18] von 60° angenommen, jedoch beträgt dieser Winkel bei $[V(ent)]^{2-}$ 28°; bei $[Fe(ent)]^{3-}$ beträgt er wahrscheinlich ca. 33°^[19]. Für ein genaueres Modell der Struktur von $[Fe(ent)]^{3-}$ wird eine zwischen oktaedrisch und trigonal-prismatisch liegende Koordinationsgeometrie berücksichtigt werden müssen^[20].

Ein wichtiges Strukturmerkmal von $[V(ent)]^{2-}$ ist die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Amidprotonen (an N1) und den Catechol-Sauerstoffatomen (O1) (Abb. 2), was zur Bildung stabiler sechsgliedriger Ringe und Planarität der Catecholamid-Arme führt. Der mittlere NH ··· O-Abstand beträgt 1.857(6) Å^[21]. Diese Wasserstoffbrückenbindung zwischen Amidprotonen und Catechol-Sauerstoffatomen von Metalltris(catecholamid)-Komplexen wurde bei allen derartigen kristallographisch charakterisierten Modellverbindungen gefunden^[22]. Zwar wurde aus NMR-Untersuchungen an $[Ga(ent)]^{3-}$ gefolgert, daß diese H-Bindung in dessen Struktur nicht von Bedeutung ist^[19], doch weisen die Strukturen von $[V(ent)]^{2-}$ und den Modellverbindungen darauf hin, daß eine solche Wasserstoffbrückenbindung im Eisen(III)-Enterobactin-Komplex eine entscheidende Rolle spielt.

Obwohl das Metall-Ion etwas kleiner ist ($V^{IV} = 0.58$ Å; $Fe^{III} = 0.65$ Å^[23]), müssen die Grundzüge der Struktur von $[V(ent)]^{2-}$ auch für den $[Fe(ent)]^{3-}$ -Komplex zutreffen^[24]. Wie aus Abbildung 2 ersichtlich ist, eignet sich der zwölfgliedrige Ring ideal als Träger für die drei bindenden Catecholamid-Gruppen. Die mittlere V-O1-Bindungslänge (1.946(7) Å) unterscheidet sich praktisch nicht von der mittleren V-O2-Bindungslänge (1.939(5) Å), was darauf hindeutet, daß die bindenden Untereinheiten durch den darüberliegenden Ring in eine perfekte Position für eine Koordination an ein Metall gebracht werden. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die beiden M-O-Bindungslängen in den V^{III} -^[22a] und den Fe^{III} -Strukturen^[16] von trencam (einem tripodalen Enterobactin-Analgon^[25], dessen Fe^{III} -Komplex eine Gesamtstabilitätskonstante von $10^{43.6}$ hat) um 0.022 Å bzw. 0.038 Å, was darauf hinweist, daß der Träger zu klein ist, um eine korrekte Anordnung der drei Catecholat-Gruppen um das Metallzentrum zu ermöglichen. Wir halten dieses Baumerkmal von Enterobactin für eine der Hauptursachen der hohen Stabilität des Eisen(III)-Komplexes.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß $[V(ent)]^{2-}$ nach vielen Spekulationen über die detaillierte Struktur von Eisen(III)-Enterobactin die Hauptmerkmale dieser wichtigen Verbindung offenbart. Für die Erforschung der Beziehung zwischen der Struktur des Eisen(III)-Enterobactin-Komplexes und seiner Vermittlung des Eisentransports in die Zelle liefern diese Ergebnisse nun endlich die definitive Antwort hinsichtlich der entscheidenden Merkmale der Molekülstruktur.

Eingegangen am 30. Oktober 1991 [Z. 4999]

CAS-Registry-Nummern:

$K_2[V(ent)]$, 139131-20-7; $VO(acac)_3$, 3153-26-2; $K_2[V(ent)] \cdot 3DMF$, 139238-76-9.

[1] a) B. F. Matzkanke, G. Matzkanke, K. N. Raymond in *Iron Carriers and Iron Proteins* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH Publishers, New York, 1989, S. 1; b) R. C. Hider, *Struct. Bonding (Berlin)* 1984, 58, 25; c) K. N. Raymond,

G. Müller, B. F. Matzkanke, *Top. Curr. Chem.* 1984, 123, 49; d) J. B. Neilands, *Annu. Rev. Biochem.* 1981, 50, 715.

[2] a) S. K. Guterman, P. M. Morris, W. J. K. Tannenberg, *Gen. Pharmacol.* 1978, 9, 123; b) *Microbial Iron Metabolism* (Hrsg.: J. B. Neilands), Academic Press, New York, 1974.

[3] a) J. R. Pollack, J. B. Neilands, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1970, 38, 989; b) I. G. O'Brien, F. Gibson, *Biochim. Biophys. Acta* 1970, 215, 393.

[4] L. D. Loomis, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 906.

[5] a) A. Shanzer, J. Libman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 846; b) W. H. Rastetter, T. J. Erickson, M. C. Venuti, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 3579; c) E. J. Corey, S. Bhattacharyya, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3919.

[6] F. Rusnak, M. Sakaitani, D. Drueckhammer, J. Reichert, C. T. Walsh, *Biochemistry* 1991, 30, 2916, zit. Lit.

[7] a) K. Poole, L. Young, S. Neshat, *J. Bacteriol.* 1990, 172, 6991; b) D. J. Ecker, L. D. Loomis, M. E. Cass, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2457; c) D. J. Ecker, B. F. Matzkanke, K. N. Raymond, *J. Bacteriol.* 1986, 167, 666; d) J. S. Lodge, T. Emery, *ibid.* 1984, 160, 801; e) J. B. Neilands, T. J. Erickson, W. H. Rastetter, *J. Biol. Chem.* 1981, 256, 3831.

[8] T. B. Karpishin, M. S. Gebhard, E. I. Solomon, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2977.

[9] M. Llinás, D. M. Wilson, J. B. Neilands, *Biochemistry* 1973, 12, 3836.

[10] A. Shanzer, J. Libman, S. Lifson, C. E. Felder, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7609.

[11] a) J. V. McArdle, S. R. Sofen, S. R. Cooper, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 3075; b) S. S. Isied, G. Kuo, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 1763.

[12] $H_{ent} \cdot H_2O$ wurde wie beschrieben (I. G. Young, F. Gibson, *Methods Enzymol.* 1979, 56, 394) aus Kulturen von *E. coli* AN311 isoliert.

[13] Der Vanadium(IV)-tris(catecholat)-Komplex wurde schon früher aus $VO(acac)_3$ dargestellt: S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 5092.

[14] Zu 25 mg $H_{ent} \cdot H_2O$ (0.036 mmol) in entgastem MeOH wurden 9.5 mg $VO(acac)_3$ (0.036 mmol) gegeben. Über eine Kanüle wurde eine Lösung von KOH in entgastem MeOH (0.072 mmol) zugegeben. Die erhaltene tiefblaue Lösung wurde zur Trockne eingeengt und lieferte einen blau-schwarzen Feststoff, $K_2[V(ent)]$, welcher unbegrenzt luftstabil ist; MS (Negativ-Ionen-FAB): m/z 715 ($[V(ent)]H^-$).

[15] Kristalle von $K_2[V(ent)] \cdot 3DMF$ wurden aus einer Dimethylformamid (DMF)-Lösung des Komplexes durch Dampfdiffusion von Et_2O im Verlauf von sechs Wochen gezogen: $K_2VC_9H_{22}N_4O_{18}$, $M_r = 1011.95$; monoklin. Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4); $a = 13.164(3)$, $b = 10.001(1)$, $c = 16.600(2)$ Å; $\beta = 93.96(1)$ °, $V = 2180(1)$ Å³; $Z = 2$, $\rho_{ber} = 1.54$ g cm⁻³. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit Hilfe von SHELXS gelöst. Die Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Verfeinerung (unter Verwendung des Programms MOLEN) ergab $R = 0.049$ und $R_w = 0.062$ für 600 Parameter und 5551 absorptionskorrigierte Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$. Sämtliche Nichtwasserstoffatome in dem Komplexanion wurden anisotrop verfeinert. Die Datensammlung (+ h , + k , $\pm l$ und die Friedel-Paare - h , - k , $\pm l$) erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer von $3 \leq 2\theta \leq 45$ mit $Mo_K\alpha$ -Strahlung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56008, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[16] T. D. P. Stack, T. B. Karpishin, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 1512.

[17] Die Chiralität der drei C8-Atome, die sich von L-Serin (*S*) ableitet, definiert das korrekte Enantiomorph in der Kristallstrukturlösung; trotzdem wurde die enantiomorphe *R*-Struktur zur Sicherheit ebenfalls verfeinert, was $R = 0.054$ und $R_w = 0.067$ ergab.

[18] Der Verdrillungswinkel (θ) in Trischelat-Komplexen als Projektion des O-M-O-Winkels auf eine zur idealisierten dreizähligen Achse senkrecht stehende Ebene definiert; bei O_h ist $\theta = 60$ °, bei D_{3h} ist $\theta = 0$ °.

[19] Der Verdrillungswinkel bei Eisen(III)-tris(catecholat)-Komplexen ist allgemein 4–6° größer als in V^{IV} -Komplexen mit den gleichen Liganden (vgl. [22c, d, 24]). Dies liegt an der geringeren Größe des V^{IV} -Metall-Ions [20].

[20] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Heidelberg, 1982.

[21] Der Abstand des Amidprotons zum Sauerstoffatom wurde ausgehend von einer idealisierten N-H-Bindung (1.009 Å) berechnet: F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, S1.

[22] a) A. R. Bulls, C. G. Pippin, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2627; b) T. J. McMurry, M. W. Hosseini, T. M. Garrett, F. E. Hahn, Z. E. Reyes, K. N. Raymond, *ibid.* 1987, 109, 7196; c) T. B. Karpishin, K. N. Raymond, unveröffentlicht; d) T. M. Dewey, K. N. Raymond, unveröffentlicht.

[23] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1976, 32, 751.

[24] Beide Komplexe $[V^{IV}(\text{catecholat})_3]^{2-}$ und $[Fe^{III}(\text{catecholat})_3]^{3-}$ wurden bereits strukturell charakterisiert (vgl. [13] und K. N. Raymond, S. S. Isied, L. D. Brown, F. R. Froncsek, J. H. Nibert, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 1767); die signifikantesten Unterschiede bestehen hinsichtlich der M-O-Bindungslängen (V: 1.942(8) Å; Fe: 2.015(6) Å).

[25] S. J. Rodgers, C.-W. Lee, C. Y. Ng, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 1622.