

Durch Vorgabe eines Bindungsmusters (H-Brücken) ist es also gelungen, Kristallkomponenten selektiv und gezielt in einen hochgeordneten Zustand zu zwingen. Einer unabhängigen Studie zufolge ist davon auszugehen, daß eine derartig geordnete Struktur auch in Lösung vorliegt^[21]. Der gezielte Aufbau von exakt selbstorganisierten, noch komplexeren Überstrukturen aus präparativ anspruchsvoller Bausteinen mit höherem Informationsgehalt ist abzusehen. Derzeit befassen wir uns mit dem Einschluß komplementärer Spezies in die Kanäle von **3**, sowie mit der Variation der Peripherie, um diese effiziente Möglichkeit zur Bildung von hexagonal geordneten Strukturen weiter auszuschöpfen.

Eingegangen am 12. April 1996 [Z 9023]

Stichworte: Kanalstrukturen · Selbstorganisation · Wasserstoffbrücken

- [1] a) M. Mascal, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, 1, 31; b) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levitt, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229; c) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311; d) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995, zit. Lit.
- [2] a) M. C. Eiter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120; b) *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4601; c) C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397; d) J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2383; e) J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1555, zit. Lit.
- [3] a) O. Ermer, L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 825; b) X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12119.
- [4] S. C. Zimmerman, F. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Koltotchin, *Science* **1996**, 271, 1095.
- [5] a) D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 5; b) F. Garcia-Tellado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9265; c) Y.-L. Chang, M.-A. West, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *ibid.* **1993**, 115, 5991; d) D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, 371, 591; e) S. V. Koltotchin, E. F. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2564.
- [6] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479.
- [7] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9025.
- [8] a) C. Fouquey, J.-M. Lehn, A. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 254; b) S. J. Geib, C. Vincent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 119.
- [9] J. D. Hartgerink, J. R. Granja, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 43, zit. Lit.
- [10] a) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1992**, 254, 1312; b) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Maminen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37.
- [11] a) J. Yang, E. Fan, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5314, zit. Lit.; b) J. Yang, J.-L. Marendaz, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3665.
- [12] a) R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1699; b) C. Valdés, U. P. Spitz, L. M. Toledo, S. W. Kubik, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12733.
- [13] Ein ähnliches System wurde beschrieben: N. Kimizuka, T. Kawasaki, K. Hiraishi, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6360.
- [14] a) J. A. Zerkowski, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4298; b) J. A. Zerkowski, J. P. Mathias, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, 116, 4305; c) J. P. Mathias, E. E. Simanek, J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, 116, 4316; d) J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1992**, 114, 5473.
- [15] Fehlt die Alkylkette, ist der Bicyclus in keinem gängigen Lösungsmittel ausreichend löslich.
- [16] Verbindung **3** wurde in Form von Kristallen mit ähnlichem Habitus auch aus DMF und DMF/DMSO-Mischungen erhalten. Die Möglichkeit, daß diese sehr gut H-Brücken-bildende Lösungsmittel die Selbstorganisation beeinflussen könnten, wurde in Erwägung gezogen; experimentell wurde allerdings festgestellt, daß die H-Brücken zwischen den Nucleinsäurebasen stärker sind als die zwischen einer Base und einem Lösungsmittelmolekül: J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 461.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **3**: $C_{13.42}H_{14}N_2O_{2.71}S_{0.71}$ ($M_r = 311.34$), Kristallgröße $0.7 \times 0.4 \times 0.3$ mm; kubisch, Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ (Nr. 230), $a = 46.980(5)$ Å, $V = 103691(19)$ Å³, $Z = 96$, $\rho_{net} = 0.479$ g cm⁻³, $\lambda = 0.8700$ Å, $T = 293$ K, $F(000) = 15600$. Insgesamt wurden 72292 Reflexe gemessen (im Bereich $10-0.9$ Å, $0 \leq h \leq 27$, $4 \leq k \leq 50$, $0 \leq l \leq 35$, CCLRC-Daresbury-Laboratory-Synchrotron-Strahlungsquelle, Station 9.6, MAR-Abbildungsplatten-
- detektor), davon 5725 unabhängige ($R_{int} = 0.057$). Es wurde keine Absorptions- oder Zerfallskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden mit dem Programm SHELXS-86 gelöst. In die Verfeinerung gegen F^2 mit dem Programm SHELXS-93 wurden alle 5725 Reflexe einbezogen. Wasserstoffatome wurden an die berechneten Positionen der entsprechenden N-Atome und der ersten vier C-Atome der Alkylketten plaziert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop und alle Wasserstoffatome mit einem Riding-Modell (C-H 0.97, N-H 0.86 Å) mit $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C, N)$ verfeinert. Die Verfeinerung von 247 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrixverfahren lieferte $R_F = 0.1701$ ($R_i = 0.1523$ mit $I \geq 2\sigma(I)$) und $S = 1.723$. Dieses Ergebnis ist zwar zufriedenstellend, doch untersuchen wir derzeit die Verteilung der übrigen Lösungsmittelmoleküle. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-90“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [18] Dies ist das erste Beispiel für eine vollkommen organische Verbindung, die in dieser Raumgruppe kristallisiert. Bei einer Recherche in der Cambridge Crystallographic Database wurden nur zwei weitere Verbindungen gefunden, die in der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ kristallisierten (F. H. Allen, J. E. Davies, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Info. Comput. Sci.* **1991**, 31, 187).
- [19] J. Pranata, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2810.
- [20] Die tatsächliche Dichte der Kristalle ist größer als die von DMSO (1.1 g cm⁻³).
- [21] A. Marsh, M. Silvestri, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 1527.

Ein neutraler, tripelhelicaler, gemischtvalenter μ_3 -Oxotrieisen-Komplex **

Rolf W. Saalfrank*, Stefan Trummer, Harald Krautscheid, Volker Schünemann, Alfred X. Trautwein, Stefan Hien, Christian Stadler und Jörg Daub

In memoriam Gerrit L'abbé

Programmierung und Selbstorganisation sind die Basis einer effektiven Strategie zum Aufbau supramolekularer Systeme^[1]. Im Mittelpunkt des Interesses stand bisher die Synthese von Helicaten^[2], Catenanen^[3], Knoten^[3] und Käfigen^[4] sowie von Koordinationspolymeren^[5]. Prinzipiell ist es jedoch möglich, durch geeignete Wahl des Liganden und Metallions zielgerichtet eine noch größere Vielfalt an Strukturen zu erzeugen^[4, 6].

Unser Interesse an mehrkernigen, supramolekularen Eisenkomplexen wurde im wesentlichen durch die Bedeutung μ_3 -Oxo-verbrückter Polyeisenaggregate als Modellverbindungen für Eisen-Oxo-Proteine, Oxidationskatalysatoren und Korrosionsinhibitoren geweckt^[7].

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. S. Trummer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. +9131/85-6864

Dr. H. Krautscheid^[+]
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

Prof. Dr. A. X. Trautwein, Dr. V. Schünemann^[++]

Institut für Physik der Medizinischen Universität Lübeck

Prof. Dr. J. Daub, Dr. S. Hien, Dipl.-Chem. C. Stadler^[++]
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

[+] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

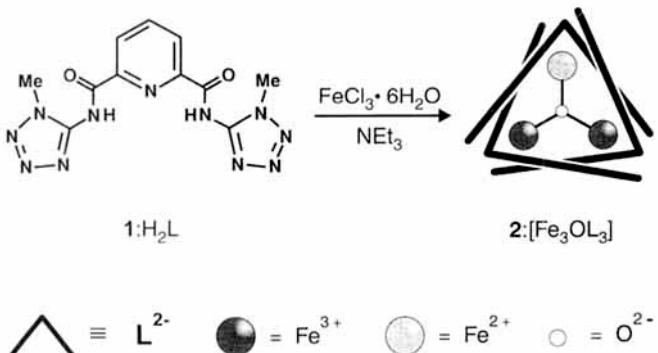
[+++] Mößbauer-Spektrum

[+++] Elektrochemie

[**] Chelatkomplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. K.-P. Zeller, Universität Tübingen, danken wir für die Aufnahme von FAB-Massenspektren. Teile dieser Arbeit entstanden während einer Lehrstuhlvorlesung von R. W. S. an der Ludwig-Maximilians-Universität München. – 6. Mitteilung: R. W. Saalfrank, R. Harbig, J. Nachtrab, W. Bauer, K.-P. Zeller, D. Stalke, M. Teichert, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, Nr. 11.

Prinzipiell sollten μ_3 -Oxo-zentrierte Komplexe wie $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ ^[17] auch mit zweifach negativ geladenen, fünfzähligen tritopen Liganden L aufzubauen sein. Diese Hypothese wird für $[\text{Fe}_3\text{OL}_3]$ durch ein Molekülmodell gestützt.

Wir haben daher H_2L **1**^[8] bei 20 °C mit Triethylamin zweifach deprotoniert, das korrespondierende Dianion L^{2-} mit Eisen(III)-chlorid-Lösung umgesetzt und nach Aufarbeitung schwarzgrüne Kristalle erhalten. Der Mikroanalyse und den FAB-MS-Daten (FAB = Fast Atom Bombardment) zufolge handelt es sich bei dem erhaltenen Produkt um einen dreikernigen Eisen-Chelatkomplex der Zusammensetzung $[\text{Fe}_3\text{OL}_3]$ **2**.



Das zusätzlich eingebaute Sauerstoffatom stammt offensichtlich von deprotoniertem Kristallwasser. Folglich führt ein Überschuß an Triethylamin zu einer Ausbeutesteigerung. Unter diesen Bedingungen gelingt es zudem, die Ausbeute des in einer Konkurrenzreaktion anfallenden wasserlöslichen, einkernigen Anions $[\text{FeL}_2]^-$ zu senken^[19].

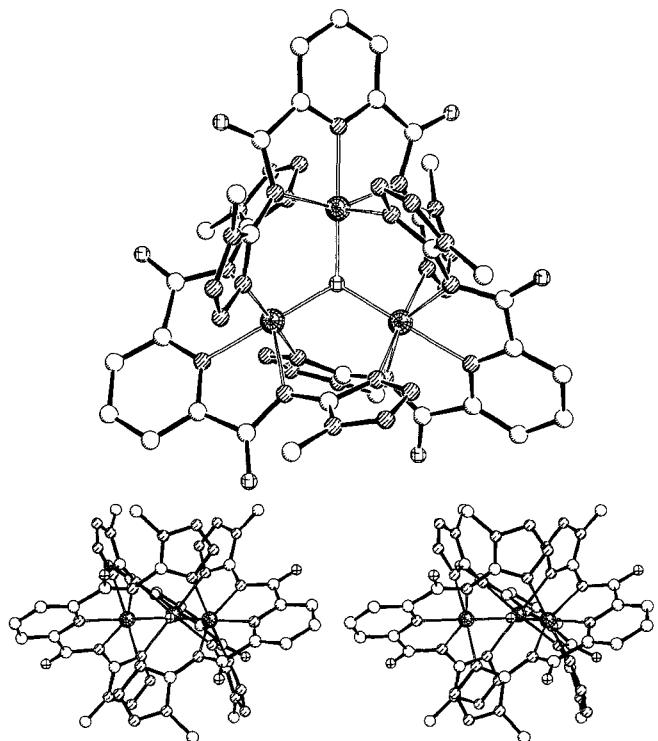


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung). Oben: Sicht entlang der kristallographischen C_3 -Achse auf die Dreiecksfläche von **2**. Unten: Stereodarstellung, Seitenansicht (aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen; C-Atome: schattiert, N-Atome: schraffiert, O-Atome: kariert, Fe-Atome: sphärisch). Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: $\mu_3\text{-O-Fe}$ 1.886(1), Pyridin-N-Fe 2.070(3), Amid-N-Fe 2.105(3), Tetrazol-N-Fe: 2.176(4). Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: Fe- $\mu_3\text{-O-Fe}$ 120.0, $\mu_3\text{-O-Fe-Pyridin-N}$: 180.0.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{Fe}_3\text{OL}_3]$ **2** ermöglichen keine eindeutige Aussage über die Struktur des Komplexes. Wir haben deshalb von **2** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt^[10]. Demnach liegt **2** im Kristall als neutraler, dreikerniger Eisen-Chelatkomplex vor (Abb. 1).

Das Zentrum des Komplexes **2** bildet ein gleichseitiges Dreieck mit einem $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Ion in der Mitte sowie drei Eisenionen in den Ecken. Jeder der drei zweifach negativ geladenen, fünfzähligen Liganden L ($\text{H}_2\text{L} = \mathbf{1}$) verknüpft dabei drei Metallzentren. Ein Eisenion ist somit von fünf N-Donoren und den allen drei Eisenionen gemeinsamen $\mu_3\text{-O}$ -Ligand verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Eisenzentren des racemisch anfallenden Komplexes $[\text{Fe}_3\text{OL}_3]$ **2** sind homochiral. Da die Tetrazolyl-donoren des tritopen Liganden L an die benachbarten Eisenionen auf entgegengesetzten Seiten der (Fe,Fe,Fe)-Dreiecks-ebene angreifen, resultiert eine tripelhelicale, D_3 -symmetrische Anordnung (Abb. 2)^[11].

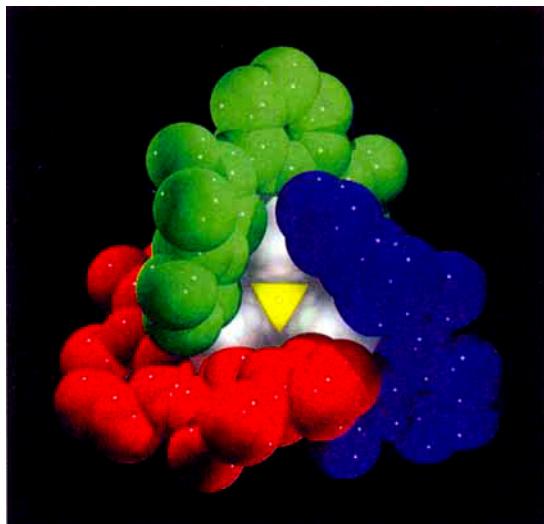


Abb. 2. Kalottenmodell von **2**. Sicht entlang der C_3 -Achse auf die Fe,Fe,Fe-Dreiecksfläche. Die einzelnen Liganden (ohne H-Atome) sind zur Verdeutlichung der Tripelhelix in unterschiedlichen Farben dargestellt. Sauerstoff: gelb, Eisen: hellgrau.

Das Fehlen eines Gegenions setzt intramolekulare Ladungskompensation und somit einen gemischtvalenten Charakter für $[\text{Fe}_3\text{OL}_3]$ **2** voraus. Dies wird eindeutig durch ein Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe von **2** bestätigt, das bei 4.2 K aufgenommen wurde. Das Spektrum zeigt zwei Quadrupoldoublets mit einem Peakflächenverhältnis von 1:2 (Abb. 3). Hierbei

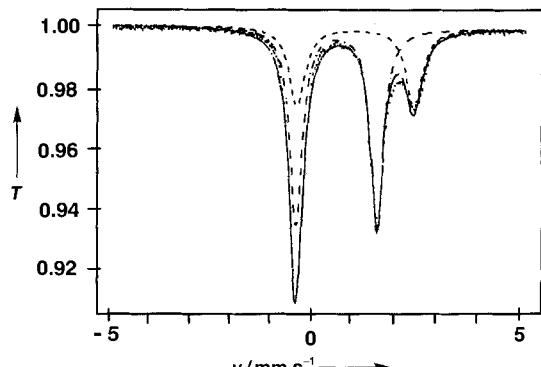


Abb. 3. Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe von **2** aufgenommen bei 4.2 K. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Anpassung mit zwei Doublets von Lorentz-Linien. T = relative Transmission, v = Relativgeschwindigkeit.

ist das Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.64(1) \text{ mm s}^{-1}$ und einer Isomerieverziehung von $\delta = 0.95(1) \text{ mm s}^{-1}$ eindeutig einer High-Spin-Eisen(II)-Spezies zuzuordnen (relativer prozentualer Anteil: 33.7%), während das Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.83(1) \text{ mm s}^{-1}$ und einer Isomerieverziehung von $\delta = 0.53(1) \text{ mm s}^{-1}$ eindeutig einer High-Spin-Eisen(III)-Spezies zuzuordnen ist (relativer prozentualer Anteil: 66.3%). Somit setzt sich der gemischtvalerente Dreikernkomplex **2** aus zwei Fe^{III}-Ionen und einem Fe^{II}-Ion zusammen.

Die redoxaktiven Eisenzentren von neutralem $[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{OL}_3]$ **2** zeigen unter aprotischen Bedingungen^[1,2] im Cyclovoltammogramm (Vorschubgeschwindigkeit 250 mV s⁻¹) zwei reversible Ein-Elektronen-Übertragungsprozesse (Abb. 4). Hier-

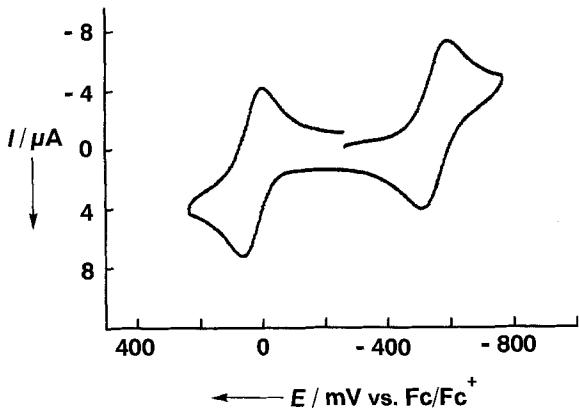


Abb. 4. Cyclovoltammogramm von **2** in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat. Vorschubgeschwindigkeit 250 mV s⁻¹.

bei ist dem Halbstufenpotential $E_{1/2} = -550 \text{ mV}$ der Redoxprozess $[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{OL}_3]/[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{OL}_3]^-$ zuzuordnen, während die Oxidation von $[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{OL}_3]$ **2** zu $[(\text{Fe}^{\text{III}})_3\text{OL}_3]^+$ bei $E_{1/2} = +30 \text{ mV}$ erfolgt. Im reduktiven Bereich wird ein weiteres, quasireversibles Signalpaar bei $E_{1/2} = -1120 \text{ mV}$ beobachtet, das der Reduktion zur all-Eisen(II)-Spezies zuzuordnen ist. Dieses Signal ist im Multisweep-Experiment jedoch nicht stabil, so daß von einer allmählichen Zerstörung der Struktur auf der Dianionstufe ausgegangen werden muß.

Über das Katalysepotential von $[\text{Fe}_3\text{OL}_3]$ **2** zur Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid oder molekularem Sauerstoff werden wir an anderer Stelle berichten.

Experimentelles

2: Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 988 mg (3 mmol) **1** in 300 mL THF gibt man 911 mg (1.2 mL, 9 mmol) Triethylamin und eine Lösung von 811 mg (3 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL THF, führt das Reaktionsgemisch 12 h bei 20 °C, erhitzt die schwarzgrüne Lösung 3 d bei 66 °C, kühl auf 20 °C, filtriert, verdampft das Lösungsmittel (Rotationsverdampfer, Wasserstrahlvakuum) und löst den festen Rückstand in 150 mL Trichlormethan. Zur Abtrennung von $[\text{FeL}_2]^-$ wäscht man die organische Phase achtmal mit je 150 mL warmem Wasser (40 °C), trocknet über Natriumsulfat, filtriert, engt das Lösungsmittel auf ca. 30 mL ein, überschichtet mit ca. 50 mL Hexan, sammelt die schwarzen Kristalle auf einer Fritte, wäscht mit 20 mL Hexan und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 502 mg (43%), korrekte Elementaranalyse; Zers. ab 250 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1657, 1528, 1448 \text{ cm}^{-1}$ (C=O, C=N, C=C, N=N); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): m/z (%) 1167.2 (100) [$M^+ + 2\text{H}$].

Eingegangen am 28. März 1996 [Z 8981]

- [1] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1243–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9, S. 139–197.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; *ibid.* **1990**, *102*, 1347–1362 bzw. **1990**, *29*, 1304–1319; E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *ibid.* **1995**, *107*, 1082–1084 bzw. **1995**, *34*, 996–1000; E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *ibid.* **1993**, *105*, 1486–1486 bzw. **1993**, *32*, 1465–1467; G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, *ibid.* **1992**, *104*, 1626–1628 bzw. **1992**, *31*, 1622–1624; R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *ibid.* **1993**, *105*, 764–767 bzw. **1993**, *32*, 703–706; K. T. Potts, C. P. Horwitz, A. Fessak, M. Keshavarz-K., K. E. Nash, P. J. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10444–10445; C. Piguet, G. Hopfgartner, A. F. Williams, J.-C. G. Bünzli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 491–493; A. L. Airey, G. F. Swiegers, A. C. Willis, S. B. Wild, *ibid.* **1995**, 695–696.
- [3] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bioorganic Chemistry Frontiers*, Vol. 2, Springer, Berlin, **1991**, S. 195–248; C. O. Dietrich-Buchecker, B. Frommberger, I. Lüer, J.-P. Sauvage, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1526–1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1434–1437.
- [4] R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihls, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 993–995; R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *ibid.* **1994**, *106*, 1697–1699 bzw. **1994**, *33*, 1621–1623; R. W. Saalfrank, B. Hörmann, D. Stalke, J. Salbeck, *ibid.* **1993**, *105*, 1223–1225 bzw. **1993**, *32*, 1179–1182; P. Baxter, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *ibid.* **1993**, *105*, 92–95 bzw. **1993**, *32*, 69–72.
- [5] G. Denti, S. Serroni, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), VHCA, Basel und VCH, Weinheim, **1992**, S. 153; S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127–2129; R. W. Saalfrank, C.-J. Lurz, K. Schobert, O. Struck, E. Bill, A. X. Trautwein, *ibid.* **1991**, *103*, 1499–1501 bzw. **1991**, *30*, 1494–1496; R. W. Saalfrank, O. Struck, M. G. Davidson, R. Snaith, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2489–2492; R. W. Saalfrank, O. Struck, K. Peters, H. G. Schnering, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 5–11; R. W. Saalfrank, K. Schobert, S. Trummer, A. Wolski, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 642–648.
- [6] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432–2434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284–2287; S. Rüttimann, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *ibid.* **1993**, *105*, 432–434 bzw. **1993**, *32*, 392–394.
- [7] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg **1995**, Kap. 5, S. 136ff.; S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4244–4255; S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 353–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344–361; K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *ibid.* **1984**, *96*, 66–67 bzw. **1984**, *23*, 77–78.
- [8] Synthese von H_2L **1** in Anlehnung an: A. G. Oertli, W. R. Meyer, U. W. Suter, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 184–189.
- [9] Über Einzelheiten zur Struktur von Anion $[\text{FeL}_2]^-$ werden wir an anderer Stelle berichten.
- [10] Kristallstrukturanalyse **2** · 6 CHCl_3 : $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{Cl}_{18}\text{Fe}_3\text{N}_{33}\text{O}_7$, $M = 1881.63$. Kristallabmessungen: $0.30 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}$, trigonal, Raumgruppe $\bar{R}\bar{3}c$ (Nr. 167), $a = 2341.8(9)$, $c = 2273.6(7) \text{ pm}$, $V = 10798(7) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber}} = 1.736 \text{ g cm}^{-3}$. Diffraktometer: STOE STADI IV. Strahlung: $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.07109 \text{ pm}$, $T = 200 \text{ K}$. Programme: SHELXS-86, SHELXL-93 [13]; Monochromator: Graphit. – Meßmethode: ω -Scan; Meßbereich: $1.5^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$; Ausschnitt des Reziproken Gitters: $h = -27$ bis 13, $k = 0$ bis 27, $l = 0$ bis 23. Zahl der gemessenen Intensitäten: 3954; Zahl der unabhängigen Reflexe: 2067; Zahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$: 1583. Linearer Absorptionskoeffizient: 1.335 mm^{-1} . Absorptionskorrektur: ψ -Scans. Verfeinerte Parameter: 160; $R_1 = 0.056$ (beobachtete Reflexe); $wR_2 = 0.163$ (alle Daten). Aufgrund der Raumgruppensymmetrie sind alle Fe-Atome in **2** äquivalent. Das CHCl_3 -Molekül ist fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-106“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcryst.cam.ac.uk).
- [11] Zur Thematik cyclischer, chiraler supramolekulare Systeme durch Verknüpfung von drei Metallionen durch eine Liganden vgl.: B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840.
- [12] Amel System 5000. Ungeteilte Zelle mit Pt-Scheibenelektrode und Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode. Potentialangaben vs. Fc/Fc^+ .
- [13] SHELXS-86: G. M. Sheldrick, C. Krüger, P. Goddard, *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford, **1985**, S. 175; G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Strukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.

Stichworte: Chelatkomplexe · Eisenverbindungen · Helices · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Supramolekulare Chemie