

tierten Ethyldioxygruppen. Der Hohlraum wird durch die Acetalseitengruppen zweier diagonal (auf der gleichen Ringseite) angeordneter Arylgruppen ausgefüllt.

Die nah verwandten Strukturen von Dibenzo-[30]krone-10<sup>[13]</sup> und dessen Dinatriumkomplex<sup>[14]</sup> sind seit langem bekannt. Die Struktur des Grundkörpers [30]Krone-10 wurde erst kürzlich röntgenographisch bestimmt<sup>[15]</sup>. Von diesen Strukturen unterscheiden sich die von **4** und **4** · 2 NaClO<sub>4</sub> stark wegen der supramolekularen Beteiligung der Seitengruppen.

### Experimentelles

**1:** Das Natriumsalz des Salicylaldehyds [1] (35.0 g, 0.24 mmol) und Bromacet-aldehyddimethylacetal (40.0 g, 0.24 mol) werden in wasserfreiem DMF (400 mL) 48 h bei 70 °C gehürt. Nach Zugabe von 2 N NaOH (150 mL) wird mit Ether extrahiert und fraktionierend destilliert. Ausbeute: 14.9 g (30%), schwach gelbes Öl. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 3.48 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.13 (d, 2H, -CH<sub>2</sub>-, J = 5.2 Hz), 4.77 (t, 1H, -HC=), 6.99 (dd, 1H, H3), 7.05 (dt, 1H, H5), 7.54 (ddd, 1H, H4), 7.84 (dd, 1H, H6), 10.51 (s, 1H, CHO). Weitere Kopplungs- konstanten: J<sub>3,4</sub> = 8.4 Hz, J<sub>3,5</sub> = 0.8 Hz, J<sub>4,5</sub> = 7.6 Hz, J<sub>4,6</sub> = 1.8 Hz, J<sub>5,6</sub> = 7.6 Hz.

**2:** Aus **1** (7.80 g, 25.0 mmol) wird nach Lit. [10] das O-Trimethylsilylcyanhydrin hergestellt und ohne weitere Reinigung mit LDA in THF lithiert. Bei -78 °C tropft man nochmals die gleiche Menge **1** in THF zu und läßt auf Raumtemperatur (RT) erwärmen. Man versetzt (unter Stickstoff) mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und extrahiert mit Ether. Das nach Entfernen des Ethers erhaltene Öl (11.0 g) wird in Methanol gelöst und 48 h über Tetrabutylammoniumfluorid auf Kieselgel (Fluka Nr. 86876) bei RT gerüttelt. **2** erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 1/1) als farbloses Öl (8.01 g, 76%). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 3.45, 3.46, 3.47, 3.50 (4 s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 3.90, 3.92, 4.00, 4.03 (4d, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-, J = 5.2 Hz), 4.59 (d, 1H, CHO, J = 6.6 Hz), 4.65, 4.76 (2t, 2H, -CH-OMe), 6.05 (d, 1H, -CHOH) 6.70–7.57 (m, 8H) (die Signale der Seitenarme sind wegen der unterschiedlichen Verknüpfung und wegen Diastereotropie aufgespalten).

**4:** Das Benzoin **2** (1.26 g, 3 mmol), Tetraethylenglycoldimesylat (1.05 g, 3 mmol) und KOH-Pulver (1.70 g, 30 mmol) werden 24 h in wasserfreiem THF (20 mL) unter Rückfluß (unter Stickstoff) gekocht. Nach Einengen wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Aus der organischen Phase erhält man ein gelbliches Öl (1.14 g, 67%), das in THF (8 mL) gelöst und mit NaClO<sub>4</sub> (171 mg, 195 mmol) in THF (5 mL) versetzt wird. Nach Überschichten der Reaktionslösung mit Pentan kristallisiert der Komplex **4** · 2 NaClO<sub>4</sub>: 340 mg, 30% (Schmp. 153–155 °C). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 3.40 (s, 24H, OCH<sub>3</sub>), 3.75, 3.80, 3.96, 3.91 (m, 40H, 4 breite Signale, Kronen-H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-, ), 4.70 (t, 4H, -CH(O-Me)<sub>2</sub>), 6.75 (t, 4H, arom. H<sub>3</sub>), 6.76 (d, 4H, arom. H<sub>3</sub>), 7.07 (dd, arom. H<sub>6</sub>), 7.18 (ddd, arom. H<sub>4</sub>). Zur Isolierung des freien Liganden **4** löst man den Komplex in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wäscht gründlich mit Wasser. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Öl kristallisiert nach Zugabe von etwas Ether. **4:** 153 mg, 56% (Schmp. 84–86 °C). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 3.29 (s, 24H, OCH<sub>3</sub>), 3.65, 3.71 (m, 24H, innere Kronenether-H), 3.95 (m, 8H, =C-OCH<sub>2</sub>), 3.98 (d, 8H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-, ), 4.77 (t, 4H, -CH(OMe)<sub>2</sub>), 6.65 (dt, 4H, arom. H<sub>5</sub>), 6.76 (dd, 4H, arom. H<sub>3</sub>), 7.02 (dd, arom. H<sub>6</sub>), 7.11 (ddd, 4H, arom. H<sub>4</sub>).

Eingegangen am 6. Mai,  
veränderte Fassung am 5. Juli 1996 [Z 9099]

**Stichworte:** Cyclisierungen · Enolate · Kronenether · NMR-Spektroskopie · Templatssynthesen

- [1] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn in *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1992, S. 108.
- [2] J. J. Dale, K. Daasvatn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 295.
- [3] R. Chênevert, L. D'Astous, *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, 23, 1785.
- [4] A. Vitali, B. Masci, *Tetrahedron* **1989**, 22, 1319.
- [5] H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. Engen, Y. X. Shen, J. Sze, H. Zhang, M. D. Gibson, Y. Delaviz, S.-H. Lee, S. Liu, L. Wang, D. Nagkevar, J. Rancourt, L. T. Taylor, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2186.
- [6] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.
- [7] A. Merz, M. Rauschel, *Synthesis* **1993**, 797.
- [8] A. Merz, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 467.
- [9] G. W. Gokel, J. E. Trafton in *Cation Binding by Macrocycles*, Marcel Dekker, New York, 1990, S. 253; F. R. Fronczek, R. D. Gandour, *ibid.*, S. 311.
- [10] K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hüning, G. Wehner, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 2045; S. Hüning, G. Wehner, *ibid.* **1979**, 112, 2062.
- [11] A. Merz, A. Karl, T. Futterer, N. Stacherdinger, O. Schneider, J. Lex, E. Luboch, F. Biernat, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 1199.
- [12] Kristallstrukturanalysen: **4** und **4** · 2 NaClO<sub>4</sub> zeigten selbst bei 77 K nur geringe Streukraft. Die Daten für **4** wurden bei dieser Temperatur erfaßt.

**4** · 2 NaClO<sub>4</sub> unterlag beim Abkühlen einer reversiblen, unvollständigen Phasenumwandlung, weshalb die Datenerfassung bei Raumtemperatur erfolgte. Die Strukturen wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Turbo-Diffraktometer mit Mo<sub>Kα</sub>, λ = 0.71069 Å, ω/2θ-Abtastung mit Direkten Methoden (SHELXS 86) bestimmt, Verfeinerung gegen F<sup>2</sup> (SHELXL 93); die Wasserstoffatome wurden mit idealisierten Positionen berechnet. **4**: C<sub>60</sub>H<sub>84</sub>O<sub>22</sub> (M = 1157.3). Kristalldimensionen 0.30 × 0.20 × 0.15 mm, monoklin, P<sub>2</sub>1/c, a = 14.379(3), b = 15.180(3), c = 17.005(3) Å, β = 90.95(3), V = 3711.2(13) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.255 g cm<sup>-3</sup>, T = 128(2) K, μ = 0.178 mm<sup>-1</sup>; 4596 Reflexe, 4445 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 4392 mit I > 2σ(I), 482 Parameter wurden verfeinert, R<sub>1</sub> = 0.093, wR<sub>2</sub> = 0.231, max./min. Restelektronendichte 0.739/–0.613 e Å<sup>-3</sup>. Die Positionen der C-Atome im mittleren Bereich des Kronenethers sind in zwei statistisch besetzte aufgespalten. Der (C52, O53,..C56)-Strukturteil zeigt eine Rotationsfehlordnung und konnte nicht vollständig gelöst werden. **4** · 2NaClO<sub>4</sub>: C<sub>60</sub>H<sub>84</sub>O<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> (M = 1402.2), Kristalldimensionen 0.21 × 0.18 × 0.15 mm, monoklin, C<sub>2</sub>/c, a = 24.017(2), b = 10.101(1), c = 25.012(1) Å, β = 91.98(1)°, V = 6064.2(8) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.268 g cm<sup>-3</sup>, T = 145(2) K, μ = 0.096 mm<sup>-1</sup>; 13132 Reflexe, 6605 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 5525 mit I > 2σ(I), 466 Parameter wurden verfeinert, R<sub>1</sub> = 0.053, wR<sub>2</sub> = 0.162, max./min. Restelektronendichte 0.634/–0.361 e Å<sup>-3</sup>. Wegen des niedrigen Daten/Parameter-Verhältnisses konnte die Struktur nur durch folgende Festlegungen verfeinert werden: des Perchloratetraders, der C-C- und C-O-Bindungslängen in den Kronenether und in den Acetalseitengruppen und der Phenylgruppen als starre Gruppen. Fehl- ordnung: (O50, C51,..C56)-Gruppen in beiden *ortho*-Positionen mit dem Be- setzungsfaktor 0.5. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen **4** und **4** · 2 NaClO<sub>4</sub> wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-124 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@chemcryst.cam.ac.uk).

[13] M. A. Bush, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 345.

[14] J. D. Owen, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1831.

[15] M. C. Bheda, J. S. Merola, W. A. Woodward, V. J. Vaseduwan, H. W. Gibson, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1694.

### Durch einen $\mu$ -Oxodieisen(III)-Komplex katalysierte Hydroxylierung eines Arylliganden mit $\text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{O}_2$

Stéphane Ménage, Jean-Baptiste Galey, Georges Hüssler, Michel Seit   und Marc Fontecave\*

In jüngster Zeit tauchten Dieisen-Carboxylato-Proteine als Vertreter einer neuen Klasse von Enzymen auf, in denen das aktive Zentrum zwei Eisenionen enthält, die durch eine Oxo- oder Hydroxobr  cke sowie durch eine oder zwei von Glutamat- oder Aspartatresten gebildete Carboxylatbr  cken verbunden sind<sup>[1]</sup>. Die Methan-Monoxygenase setzt nicht nur Methan zu Methanol um, sondern auch eine große Zahl von Alkanen, Alkenen und aromatischen Verbindungen<sup>[2]</sup>. Die Ribonucleotid-Reduktase oxidiert endogenes Tyrosin zum Tyrosylradikal, das die Umwandlung des Ribonucleotids zum Desoxyribonucleotid einleitet<sup>[3]</sup>. Das Eisenzentrum der Ribonucleotid-Reduktase vermag außerdem Hydroxylierungen zu katalysieren, wie die Umsetzung eines Tyrosinrestes, der durch ortsgerechtete Mutagenese in die Nähe des aktiven Eisenzentrums dirigiert wird, zum 3,4-Dihydroxyphenylalanin (dopa) zeigt<sup>[4]</sup>.

Unter der Vielzahl der entwickelten Modelle sind nur wenige in der Lage, Enzymaktivitäten wie die Hydroxylierung von

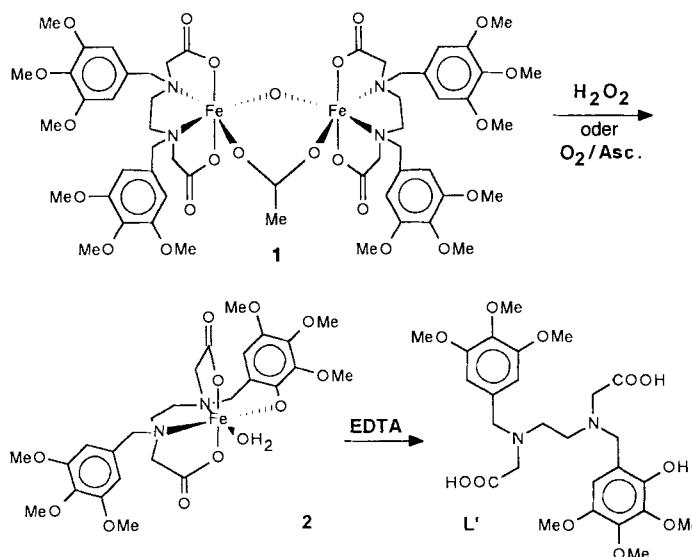
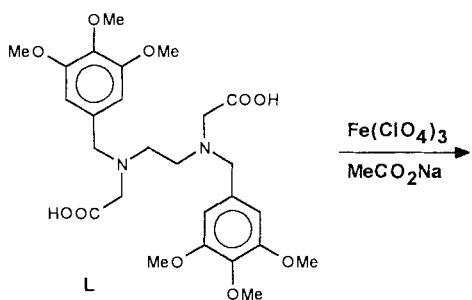
[\*] Prof. M. Fontecave, Dr. S. Ménage

L.E.D.S.S., UMR 5616, Universit   Fourier  
BP53X, F-38052 Grenoble Cedex 09 (Frankreich)  
Telefax: Int. +76514382

Dr. J.-B. Galey, Dr. G. Häussler, M. Seit    
L'Oréal Research Center  
1 avenue Eugène Schueller, F-93600 Aulnay sous bois (Frankreich)

C-H-Bindungen durch molekularen Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid zu imitieren<sup>[5, 6]</sup>. Unser Ansatz beruhte darauf, das aktive Zentrum der Methan-Monoxygenase sowohl hinsichtlich der carboxylatoreichen Umgebung des Eisenzentrums als auch die Nachbarschaft einer Bindungsstelle für das Substrat möglichst genau nachzuahmen. Dazu entwarfen wir ein Ethylenediamintetraessigsäure(EDTA)-Derivat, in dem zwei Carboxylateinheiten durch zwei Phenylgruppen als Substrate für die Oxidation ersetzt wurden.

Mischen des Liganden L, *N,N'*-Bis(3,4,5-trimethoxybenzyl)-ethylenediamin-*N,N'*-diessigsäure<sup>[7]</sup> (1 mM), mit vier Äquivalenten Triethylamin in einer Lösung aus Wasser und Acetonitril im Verhältnis 1:1 sowie mit einem Äquivalent  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und zehn Äquivalenten Natriumacetat gab den  $\mu$ -Acetato- $\mu$ -oxodieisen-Komplex  $[\text{Fe}_2\text{OL}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]^-$  **1**. Seine Charakteri-



sierung in Lösung stützt sich auf sein UV/Vis-Spektrum<sup>[8]</sup>, das tatsächlich für  $\mu$ -Acetato- $\mu$ -oxodieisen-Komplexe typisch ist<sup>[9]</sup>. Sein ESI-MS-Spektrum<sup>[10]</sup> zeigt einen Negativ-Ionen-Peak mit  $m/z$  1255.5 (100%), der dem Quasimolekülion  $[\text{Fe}_2\text{OL}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]^-$  entspricht<sup>[11]</sup>. Die Zuordnung wurde durch das Profil der berechneten Isotopenverteilungen bestätigt (Abb. 1). Das Fehlen von EPR-Signalen in Lösung deutet auf eine antiferromagnetische Kopplung der Eisenionen über die Oxo-brücke hin. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ ) von **1** zeigt wenige Signale. Interessant ist das bei  $\delta = 12.5$ , das den Methylprotonen der Acetatgruppe zugeschrieben wird, da eine solche chemische Verschiebung die verbrückende Koordination der Acetatgruppe beweist<sup>[12]</sup>. Mit einer Propionatgruppe als verbrückender Carboxylateinheit war das Signal der Methylenprotonen bei  $\delta = 11.3$ , während das der *m*-Ringprotonen einer

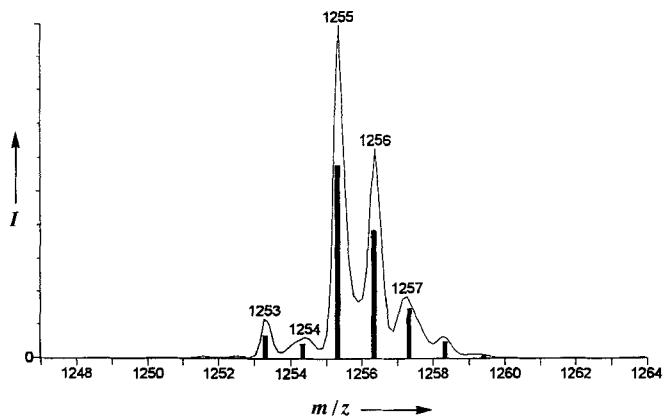


Abb. 1. Negativ-Ionen-Elektronenspray-Massenspektrum von **1**. Die berechnete Isotopenverteilung für  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_{11}\text{Fe}$  ist durch Balken unter den Peaks dargestellt.

Benzoatbrücke bei  $\delta = 9.03$  lag. Alle Versuche, **1** zu isolieren und zu kristallisieren, waren erfolglos. Anhand der diskutierten Daten schlagen wir jedoch vor, daß es sich um einen zweikernigen Eisenkomplex mit einer Acetato- und einer Oxo-brücke handelt. Die Koordinationssphäre jedes Eisenatoms wird durch zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatome aus den Carboxylato- bzw. tertiären Aminoeinheiten des Liganden vervollständigt.

Wurden zu einer 1 mM Lösung des Komplexes **1** entweder in wäßrigem Acetatpuffer (pH 5.4) oder in Acetonitril/Wasser (1/1) drei Äquivalente Wasserstoffperoxid zugegeben, wurde die Lösung durch das Auftreten eines neuen Chromophors mit einem Absorptionsmaximum bei 560 nm tief blau (Abb. 2). Die neue, als Komplex **2** bezeichnete Spezies konnte nach Sättigen der Lösung mit  $\text{NaCl}$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert werden. Es zeigte sich, daß es sich um einen monomeren Eisenkomplex handelte, in dem der Ligand L an einer der Phenylgruppen in Position 2 hydroxyliert worden war. Die Monohydroxylierung von L wur-

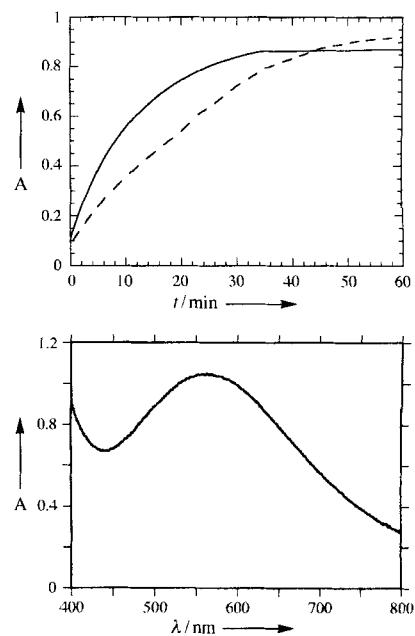


Abb. 2. Oben: Abhängigkeit der Absorption bei 560 nm von der Zeit für die Reaktion von **1** (0.75 mM) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 Äquiv.; durchgezogene Linie) sowie mit  $\text{O}_2$  (Diffusion in die UV-Meßzelle) und 15 Äquiv. Ascorbat (gestrichelte Linie). Unten: UV/Vis-Spektrum nach beendeter Reaktion.

de nach Reduktion von **2** mit Dithionit  ${}^1\text{H}$ - und  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das Positiv-Ionen-ESI-Massenpektrum von **2** zeigte nur das Signal für das Quasimolekülion  $[\text{Fe}(\text{L}') + \text{H}]^+$ . Das zugehörige Peakmuster bei  $m/z$  606 (90%) ist völlig im Einklang mit der berechneten Isotopenverteilung. Es wurde kein Beweis für ein Ion gefunden, das einer zweikernigen Spezies entsprechen würde. Nach Aufarbeitung und Behandeln der Reaktionsmischung mit EDTA im Überschuß zum Entfernen des Metallions wurde der modifizierte Ligand  $\text{L}'$  durch HPLC/ESI-MS als *N*-(2-Hydroxy-3,4,5-trimethoxybenzyl)-*N'*-(3,4,5-trimethoxybenzyl)ethylendiamin-*N,N'*-diessigsäure identifiziert<sup>[13]</sup>. Die umsatzbezogene Ausbeute der Oxidation lag bei etwa 80%. Versuche, das Produkt zu kristallisieren waren wegen seiner sehr guten Löslichkeit in allen untersuchten Lösungsmitteln auch hier erfolglos. Der sehr intensive Übergang bei 560 nm im sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums von **2** kann einer Phenolato  $\rightarrow$  Eisen-Charge-Transfer-Bande ( $\epsilon = 1500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet werden<sup>[14]</sup>. Das EPR-Spektrum von **2** bei 100 K zeigt einen bei  $g = 4.3$  zentrierten Übergang für ein einkerniges, hexakoordiniertes High-spin-Eisen(III)-Ion<sup>[15]</sup>. Es ist bemerkenswert, daß die Intensitäten des EPR-Signals bei  $g = 4.3$  und der Absorptionsbande bei 560 nm während der Umwandlung von **1** in **2** in gleichem Maße zunahmen. Wir schlagen daher vor, daß im Komplex **2** das Eisen(III)-Ion durch zwei Stickstoff- und vier Sauerstoffatome, zwei der Carboxylatoeinheiten, eines des Phenolatrestes und eines aus einem Wassermolekül, koordiniert wird<sup>[16]</sup>.

In Gegenwart von Acetat koordiniert also der Ligand  $\text{L}$  die Eisenionen unter Bildung eines zweikernigen Eisenkomplexes, in dem die Eisenionen durch eine Oxo- und eine Acetatogruppe doppelt verbrückt sind. Als Substrate für die Oxidation stellt  $\text{L}$  Phenylgruppen in Nachbarschaft zum Eisenzentrum zur Verfügung. Wegen der wohlbekannten Labilität von Acetatbrücken<sup>[17]</sup> ist eine Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  möglich und führt sogar zur aromatischen Hydroxylierung. Am Ende der Reaktion bildet sich der Zweikernkomplex nicht erneut. Statt dessen wird ein einkerniger Eisenkomplex mit einem Eisen-gebundenen Phenolatrest erhalten.  $\text{L}$  wird wahrscheinlich deswegen nur monohydroxyliert, weil der entstehende Phenolatoeisenkomplex **2**  $\text{H}_2\text{O}_2$  wegen der stark verminderten Acidität des Eisenions nicht binden und aktivieren kann.

Während Alkylhydroperoxyde, Natriumhypochlorit und *m*-Chlorperbenzoësäure den Komplex **1** unter den für  $\text{H}_2\text{O}_2$  angewandten Bedingungen nicht oxidieren, findet die Monohydroxylierung ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aber in Gegenwart von molekularem Sauerstoff und reduzierendem Ascorbat (Asc.) im Überschuß statt (Abb. 2). Die kinetischen Verhältnisse und die Ausbeute der Reaktion ähneln denen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -abhängiger Reaktionen. Ohne Ascorbat tritt die Reaktion nicht ein. Ließ man **1** mit Ascorbat unter anaeroben Bedingungen reagieren, war die Lösung nach einer halben Stunde merklich ausgebleicht. Durch Zugabe von  $\text{O}_2$  wurde dann der bei 560 nm absorbierende Komplex **2** regeneriert. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß Ascorbat zur Bildung eines Eisenkomplexes dient, der Disauerstoff binden und aktivieren kann. Es ist unwahrscheinlich, daß die Reaktion von der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  abhängt, da sie durch die Zugabe von Katalase nicht beeinflußt wird.

Soweit wir wissen, ist dies der erste Bericht über eine reduktive, durch einen zweikernigen Eisenkomplex katalysierte Aktivierung von molekularem Sauerstoff unter „aromatischer Hydroxylierung“ als Modell für Methan-Monoxygenase- oder Ribonucleotid-Reduktase-abhängige Reaktionen. Die Hydroxylierung eines Tyrosinrestes einer Mutante der Ribonucleotid-Reduktase wird hier auch insofern nachgeahmt, als daß wie im Enzym das hydroxylierte Reaktionsprodukt am Eisenzentrum gebunden ist<sup>[14]</sup>. Es ist anzumerken, daß eine derartige Chemie im Fall von Kupferenzymen und ihren Modellverbindungen gut bekannt ist<sup>[18]</sup>.

Eingegangen am 19. April 1996 [Z 9052]

**Stichworte:** Eisenverbindungen · Enzymmodelle · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Oxidationen · Zweikernkomplexe

- [1] a) A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Nordlund, *Nature* **1993**, 366, 537; b) P. Nordlund, H. Eklund, B.-M. Sjöberg, *ibid.* **1990**, 345, 593; c) L. Que, Jr., A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, 38, 97; d) J. Sanders-Loehr in *Iron Carriers and Iron Proteins* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH, New York, **1989**, S. 375.
- [2] J. Green, H. Dalton, *J. Biol. Chem.* **1989**, 264, 17698.
- [3] M. Fontecave, P. Nordlund, H. Eklund, P. Reichard, *Adv. Enzymol.* **1993**, 65, 147.
- [4] A. Åberg, M. Ormö, P. Nordlund, B.-M. Sjöberg, *Biochemistry* **1993**, 9845.
- [5] D. Kurtz, *Chem. Rev.* **1993**, 586.
- [6] L. Que, Jr. in *Bioinorganic catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk). Dekker, **1993**.
- [7] J. B. Galey, J. Dumats, S. Génard, O. Destrée, P. Pichaud, P. Catroux, L. Marrot, I. Beck, B. Fernandez, G. Barre, G. Hussler, M. Seitè, M. Hocquaux, *Biochem. Pharmacol.* **1996**, 51, 103.
- [8] UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 640 (160), 495 (530), 435 (1250) 350 (Schulter), 325 nm (10000). Diese Banden werden Oxo-Fe(III)-Ligand  $\rightarrow$  Metall-Charge-Transfer-Übergängen zugeschrieben.
- [9] S. Ménage und L. Que, Jr., *New. J. Chem.* **1991**, 431.
- [10] Die massenspektrometrische Analyse mit Elektronenspray-Ionisation hat sich zur Charakterisierung von mehrkernigen Eisen- und Mangankomplexen als sehr nützlich erwiesen: U. N. Andersen, C. J. Mackenzie, G. Bergesen, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1435.
- [11] Zwei weitere Positiv-Ionen-Peaks traten bei  $m/z$  (%) 1257.3 (100) und 1279.2 (10) für  $[\text{Fe}_2\text{OL}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2) + 2\text{H}]^+$  bzw.  $[\text{Fe}_2\text{OL}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2) + \text{H} + \text{Na}]^+$  mit den erwarteten Isotopenmustern auf.
- [12] D. Kurtz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6563.
- [13] Die blaue Lösung wurde mit 3 mM EDTA behandelt und 40 min auf 40 °C erwärmt. Die HPLC-Analyse wurde mit einer Waters-Pursil-C18-120-Säule durchgeführt [7].
- [14] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, New York, **1984**, S. 311.
- [15] Die EPR-Titration wurde bei 100 K mit  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}')(\text{H}_2\text{O})]$  als Standard durchgeführt.
- [16] Ein Analogon des Komplexes **2**,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}'(\text{H}_2\text{O}))]$  ( $\text{L}' = \text{N}-(2\text{-Hydroxybenzyl})-\text{N}'-(\text{benzyl})\text{ethylendiamin-}N,\text{N}'\text{-diessigsäure}$ ) wurde als Pulver mit ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften isoliert und gab eine korrekte Elementaranalyse. Ein High-spin-Eisen-EPR-Signal wurde beobachtet, und bei 520 nm (1500) trat im Elektronenspektrum eine Phenolato  $\rightarrow$  Fe<sup>III</sup>-Charge-Transfer-Bande auf. Elementaranalyse von  $[\text{Fe}(\text{L}')(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$  (%): ber. für  $\text{FeC}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{7.5}$  ( $M_r = 470.1$ ): 51.10, H 5.53, N 5.96, Fe 11.88; gef. 51.23, H 5.43, N 6.05, Fe 12.00.
- [17] S. Ménage, J.-M. Vincent, C. Lambeaux, G. Chottard, A. Grand, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4766.
- [18] a) S. Itoh, T. Kondo, M. Komatsu, Y. Ohshiro, C. Li, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4714, zit. Lit.; b) M. S. Nasir, K. D. Karlin, D. McGowty, J. Zubieta, *ibid.* **1991**, 113, 698.