

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

Die nah verwandten Strukturen von Dibenzo-[30]kronen-10^[13] und dessen Dinatriumkomplex^[14] sind seit langem bekannt. Die Struktur des Grundkörpers [30]Krone-10 wurde erst kürzlich röntgenographisch bestimmt^[15]. Von diesen Strukturen unterscheiden sich die von **4** und **4** · 2 NaClO₄ stark wegen der supramolekularen Beteiligung der Seitengruppen.

Experimentelles

1: Das Natriumsalz des Salicylaldehyds [**11**] (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 gerührt. Nach Zugabe von 2 N NaOH (150 mL) wird mit Ether extrahiert und fraktionierend destilliert. Ausbeute: 14.9 g (30%), schwach gelbliches Öl. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.48 (s, 6 H, OCH₃), 4.13 (d, 2 H, -CH₂-, J = 5.2 Hz), 4.77 (t, 1 H, -HC=), 6.99 (dd, 1 H, H₃), 7.05 (dt, 1 H, H₅), 7.54 (ddd, 1 H, H₄), 7.84 (dd, 1 H, H₆), 10.51 (s, 1 H, CHO). Weitere Kopplungskonstanten: J_{3,4} = 8.4 Hz, J_{3,5} = 0.8 Hz, J_{4,5} = 7.6 Hz, J_{4,6} = 1.8 Hz, J_{5,6} = 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 Na₂CO₃-Lösung und extrahiert mit Ether. Das nach Entfernen des Ethers erhaltene Öl (11.0 g) wird in Methanol gelöst und 48 h über Tetraäthylammoniumfluorid auf Kieselgel (Fluka Nr. 86876) bei RT gerührt. **2** erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 1/1) als farbloses Öl (8.01 g, 76%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.45, 3.46, 3.47, 3.50 (4 s, 12 H, OCH₃), 3.90, 3.92, 4.00, 4.03 (4d, 4 H, Ar-O-CH₂-, J = 5.2 Hz), 4.59 (d, 1 H, CHO, J = 6.6 Hz), 4.65, 4.76 (2t, 2 H, -CH-OMe), 6.05 (d, 1 H, -CHOH) 6.70–7.57 (m, 8 H) (die Signale der Seitenarme sind wegen der unterschiedlichen Verknüpfung und wegen Diastereotopie aufgespalten).

4: Das Benzoin **2** (1.26 g, 3 mmol), Tetraäthylenglycoldimesylat (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 CH₂Cl₂ 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 NaClO₄ (171 mg, 195 mmol) in THF (5 mL) versetzt wird. Nach Übersichten der Reaktionslösung mit Pentan kristallisiert der Komplex **4** · 2 NaClO₄: 340 mg, 30% (Schmp. 153–155 °C), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.40 (s, 24 H, OCH₃), 3.75, 3.80, 3.96, 3.91 (m, 40 H, 4 breite Signale, Kronen-H, Ar-O-CH₂), 4.70 (t, 4 H, -CH(O-Me)₂), 6.75 (t, 4 H, arom. H₃), 6.76 (d, 4 H, arom. H₃), 7.07 (dd, arom. H₆), 7.18 (ddd, arom. H₄). Zur Isolierung des freien Liganden **4** löst man den Komplex in CH₂Cl₂ 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), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.29 (s, 24 H, OCH₃), 3.65, 3.71 (m, 24 H, innere Kronenether-H), 3.95 (m, 8 H, =C-OCH₂), 3.98 (d, 8 H, Ar-O-CH₂), 4.77 (t, 4 H, -CH(OMe)₂), 6.65 (dt, 4 H, arom. H₅), 6.76 (dd, 4 H, arom. H₃), 7.02 (dd, arom. H₆), 7.11 (ddd, 4 H, arom. H₄).

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

Stichworte: Cyclisierungen · Enolate · Kronenether · NMR-Spektroskopie · Templatsynthesen

- [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. Hünig, G. Wehner, *Chem. Ber.* 1979, 112, 2045; S. Hünig, 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 NaClO₄ zeigten selbst bei 77 K nur geringe Streukraft. Die Daten für **4** wurden bei dieser Temperatur erfaßt.

4 · 2 NaClO₄ unterlag beim Abkühlen einer reversiblen, unvollständigen Phasenumwandlung, weshalb die Datenerfassung bei Raumtemperatur erfolgte. Die Strukturen wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Turbo-Diffraktometer mit MoKα, λ = 0.71069 Å, ω/2θ-Abtastung mit Direkten Methoden (SHELXS 86) bestimmt, Verfeinerung gegen F² (SHELXL 93); die Wasserstoffatome wurden mit idealisierten Positionen berechnet. **4**: C₆₀H₈₄O₂₂ (M = 1157.3), Kristalldimensionen 0.30 × 0.20 × 0.15 mm, monoklin, P2₁/c, a = 14.379(3), b = 15.180(3), c = 17.005(3) Å, β = 90.95(3)°, V = 3711.2(13) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.255 g cm⁻³, T = 128(2) K, μ = 0.178 mm⁻¹; 4596 Reflexe, 4445 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 4392 mit I > 2σ(I), 482 Parameter wurden verfeinert, R₁ = 0.093, wR₂ = 0.231, max./min. Restelektronendichte 0.739/–0.613 e Å⁻³. Die Positionen der C-Atome im mittleren Bereich des Kronenethers sind in zwei statisch besetzte aufgespalten. Der (C52, O53...C56)-Strukturteil zeigt eine Rotationsfehlordnung und konnte nicht vollständig gelöst werden. **4** · 2 NaClO₄: C₆₀H₈₄O₃₀Cl₂Na₂ (M = 1402.2), Kristalldimensionen 0.21 × 0.18 × 0.15 mm, monoklin, C2/c, a = 24.017(2), b = 10.101(1), c = 25.012(1) Å, β = 91.98(1)°, V = 6064.2(8) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.268 g cm⁻³, T = 145(2) K, μ = 0.096 mm⁻¹; 13 132 Reflexe, 6605 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 5525 mit I > 2σ(I), 466 Parameter wurden verfeinert, R₁ = 0.053, wR₂ = 0.162, max./min. Restelektronendichte 0.634/–0.361 e Å⁻³. Wegen des niedrigen Daten/Parameter-Verhältnisses konnte die Struktur nur durch folgende Festlegungen verfeinert werden: des Perchlorattetraeders, der C-C- und C-O-Bindungslängen im Kronenether und in den Acetalseitengruppen und der Phenylgruppen als starre Gruppen. Fehlordnung: (O50, C51...C56)-Gruppen in beiden ortho-Positionen mit dem Besetzungsfaktor 0.5. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen **4** und **4** · 2 NaClO₄ 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: techd@chemcrs.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. Vaseduvan, H. W. Gibson, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 1694.

Durch einen μ-Oxodieisen(III)-Komplex katalysierte Hydroxylierung eines Arylliganden mit H₂O₂ und O₂

Stéphane Ménage, Jean-Baptiste Galey, Georges Hussler, Michel Seité 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 Hydroxobridge sowie durch eine oder zwei von Glutamat- oder Aspartatresten gebildete Carboxylatobrücken verbunden sind^[1]. Die Methan-Monooxygenase setzt nicht nur Methan zu Methanol um, sondern auch eine große Zahl von Alkanen, Alkenen und aromatischen Verbindungen^[2]. Die Ribonucleotid-Reduktase oxidiert endogenes Tyrosin zum Tyrosylradikal, das die Umwandlung des Ribonucleotids zum Desoxyribonucleotid einleitet^[3]. Das Eisenzentrum der Ribonucleotid-Reduktase vermag außerdem Hydroxylierungen zu katalysieren, wie die Umsetzung eines Tyrosinrestes, der durch ortsgerichtete Mutagenese in die Nähe des aktiven Eisenzentrums dirigiert wird, zum 3,4-Dihydroxyphenylalanin (dopa) zeigt^[4].

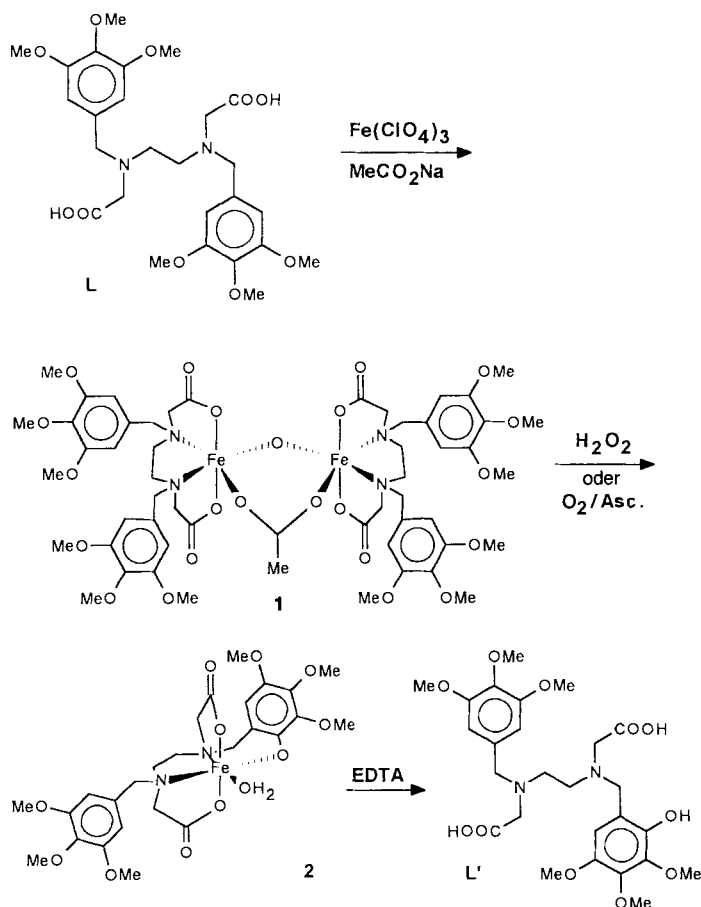
Unter der Vielzahl der entwickelten Modelle sind nur wenige in der Lage, Enzymaktivitäten wie die Hydroxylierung von

[*] Prof. M. Fontecave, Dr. S. Ménage
L.E.D.S.S., UMR 5616, Université J. Fourier
BP53X, F-38052 Grenoble Cedex 09 (Frankreich)
Telefax: Int. + 76514382

Dr. J.-B. Galey, Dr. G. Hussler, M. Seité
L'Oreal Research Center
1 avenue Eugène Schueller, F-93600 Aulnay sous bois (Frankreich)

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

Mischen des Liganden L, *N,N'*-Bis(3,4,5-trimethoxybenzyl)-ethylendiamin-*N,N'*-diessigsäure^[7] (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 μ -Acetato- μ -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^[8], das tatsächlich für μ -Acetato- μ -oxodieisen-Komplexe typisch ist^[9]. Sein ESI-MS-Spektrum^[10] 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^[11]. 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 Oxobrücke hin. Das ^1H -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^[12]. Mit einer Propionatgruppe als verbrückender Carboxylateinheit war das Signal der Methylprotonen bei $\delta = 11.3$, während das der *m*-Ringprotonen einer

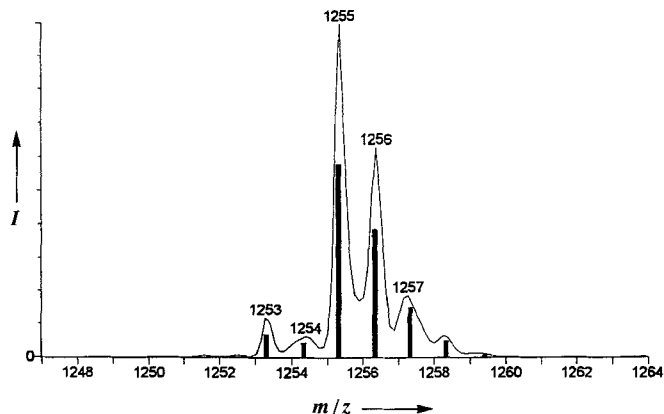


Abb. 1. Negativ-Ionen-Elektronenspray-Massenspektrum von **1**. Die berechnete Isotopenverteilung für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_{11}\text{Fe}$ ist durch Balken unter den Peaks dargestellt.

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 Oxobrücke handelt. Die Koordinationssphäre jedes Eisenzentrums wird durch zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatome aus den Carboxylato- bzw. tertiären Amino-einheiten des Liganden vervollständigt.

Wurden zu einer 1 mM Lösung des Komplexes **1** entweder in wäßrigem Acetattuffer (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 NaCl mit CH_2Cl_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-

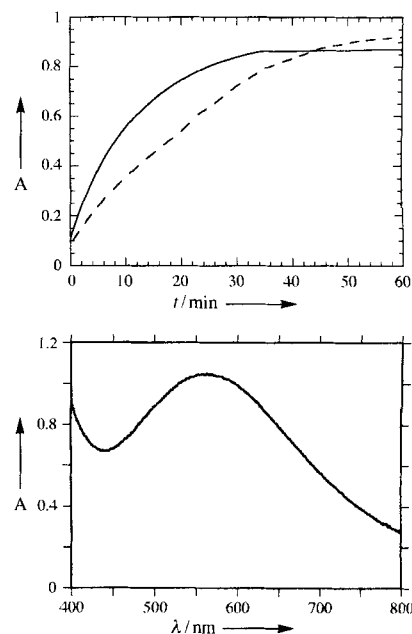


Abb. 2. Oben: Abhängigkeit der Absorption bei 560 nm von der Zeit für die Reaktion von **1** (0.75 mM) mit H_2O_2 (3 Äquiv.; durchgezogene Linie) sowie mit O_2 (Diffusion in die UV-Meßzelle) und 15 Äquiv. Ascorbat (gestrichelte Linie). Unten: UV/Vis-Spektrum nach beendeter Reaktion.

de nach Reduktion von **2** mit Dithionit ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das Positiv-Ionen-ESI-Massenspektrum 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 L' durch HPLC/ESI-MS als N -(2-Hydroxy-3,4,5-trimethoxybenzyl)- N' -(3,4,5-trimethoxybenzyl)ethyldiamin- N,N' -diessigsäure identifiziert^[13]. 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^[14]. 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^[15]. 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 zunehmen. Wir schlagen daher vor, daß im Komplex **2** das Eisen(III)-Ion durch zwei Stickstoff- und vier Sauerstoffatome, zwei der Carboxylat-einheiten, eines des Phenolatrestes und eines aus einem Wassermolekül, koordiniert wird^[16].

In Gegenwart von Acetat koordiniert also der Ligand **L** die Eisenionen unter Bildung eines zweikernigen Eisenkomplexes, in dem die Eisenionen durch eine Oxo- und eine Acetatgruppe doppelt verbrückt sind. Als Substrate für die Oxidation stellt **L** Phenylgruppen in Nachbarschaft zum Eisenzentrum zur Verfügung. Wegen der wohlbekannten Labilität von Acetatobrücken^[17] ist eine Reaktion mit H_2O_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. **L** wird wahrscheinlich deswegen nur monohydroxyliert, weil der entstehende Phenolato-eisenkomplex **2** H_2O_2 wegen der stark verminderten Acidität des Eisenions nicht binden und aktivieren kann.

Während Alkylhydroperoxide, Natriumhypochlorid und m -Chlorperbenzoesäure den Komplex **1** unter den für H_2O_2 angewendeten Bedingungen nicht oxidieren, findet die Monohydroxylierung ohne H_2O_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 H_2O_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 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 H_2O_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-Monooxygenase- 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 Eisenzen-

trum gebunden ist^[4]. Es ist anzumerken, daß eine derartige Chemie im Fall von Kupferenzymen und ihren Modellverbindungen gut bekannt ist^[18].

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. Seité, M. Hocquaux, *Biochem. Pharmacol.* **1996**, 51, 103.
- [8] UV/Vis ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): λ_{max} (ϵ) = 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 $[\text{Fe}_2\text{OL}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + 2\text{H}]^+$ bzw. $[\text{Fe}_2\text{OL}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + \text{H} + \text{Na}]^+$ 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**, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}')(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{L}' = N$ -(2-Hydroxybenzyl)- N' -(benzyl)ethyldiamin- N,N' -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^{III} -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. Zubietta, *ibid.* **1991**, 113, 698.