

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 410.4, 538.5, 573.7 \text{ nm}$ . C,H,N-Analyse: gef.(ber.): C 74.0(74.5), H 8.4(8.3), N 2.7(2.8). FAB-MS (positive Ionen):  $m/z$ : 1999 [ $(M - 1)^+$ ] (ber.: 2000.09).

Porphyrin **5b**:  $\delta = 0.33$  (m, Protonen der Methylgruppen der lateralen Seitenketten), 0.36–1.08 (m, 42H,  $6\text{CH}_3 + 12\text{CH}_2$  in den lateralen Seitenketten), 1.27 (m, 96H,  $48\text{CH}_2$ ), 1.51 (m, 12H,  $6\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 12H,  $6\text{CH}_2$ ), 3.91 (t, 4H,  $2\text{OCH}_2$  in den lateralen Seitenketten), 4.07 (m, 12H,  $6\text{OCH}_2$ ), 7.26 (m, überlappend mit dem  $\text{CHCl}_3$ -Signal, 2H), 7.31 (d, 2H,  $J = 1.9 \text{ Hz}$ ), 7.43 (s, 4H), 7.41, 7.51, 8.36, 8.51 (m, 16H, vier mittlere Benzolringe, zwei AA'XX'-Systeme,  $J = 8.9 \text{ Hz}$ ), 8.12 und 8.15 (d in zwei Sätzen, 2H,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ ), 9.14 (d in zwei Sätzen, 4H,  $4\beta\text{H}, \text{AB}, J = 4.6 \text{ Hz}$ ), 9.42 (d, 4H,  $4\beta\text{H}, \text{AB}, J = 4.6 \text{ Hz}$ ), 10.28 (s, 2H,  $2\text{meso-H}$ ). Ausbeute 55%. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 410.9, 539.2, 574.4 \text{ nm}$ . C,H,N-Analyse: gef.(ber.): C 74.1(74.6), H 8.5(8.5), N 2.4(2.2). FAB-MS (positive Ionen):  $m/z$ : 2609 [ $M^+$ ] (ber.: 2608.95).

Eingegangen am 30. April,  
veränderte Fassung am 2. Oktober 1996 [Z9083]

**Stichworte:** Flüssigkristalle · Nematische Phasen · Porphyrinoide

- [1] J. W. Goodby, P. S. Robinson, B.-K Teo, P. E. Cladis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, *56*, 303; B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1134; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3024; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4227; *ibid.* **1990**, *94*, 1586.
- [2] Y. Shimizu, J.-Y. Matsuno, K. Nakao, K. Ohta, M. Miya, A. Nagata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *260*, 491, zit. Lit.
- [3] D. W. Bruce, D. A. Dunmur, L. S. Santa, M. A. Wali, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 363.
- [4] D. W. Bruce, M. A. Wali, Q. M. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2089.
- [5] a) Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Chem. Commun.* **1996**, 2505; b) Q. M. Wang, PhD Thesis, University of Sheffield, **1996**.
- [6] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- [7] Einen Überblick über vielfältige Systeme findet man bei J. Malthéte, H. T. Nguyen, C. Destraade, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 171.
- [8] Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Synlett* **1995**, 1267.
- [9] A. M. Levelut, J. Malthéte, C. Destraade, N. H. Tinh, *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 877.
- [10] K. Praefcke, B. Kohne, B. Gündoğan, D. Singer, D. Demus, S. Diele, G. Pelzl, U. Bakowsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *198*, 393.

## Enantioselektive Synthese von Homoallylaminen durch nucleophile Addition von chiralen Allylborreagentien an Imine\*\*

Shinichi Itsuno,\* Katsuhiro Watanabe, Koichi Ito,  
Ashraf A. El-Shehawy und Ali A. Sarhan

Reaktionen von Allylborreagentien mit Iminen sind für die stereoselektive Synthese acyclischer Amine von beträchtlichem Interesse.<sup>[1]</sup> So sind in den letzten Jahren einige diastereoselektive Allylborierungen enantiomerenreiner Iminen unter Bildung chiraler Amine entwickelt worden.<sup>[2]</sup> Während die enantioselektive Addition chiral modifizierter Allylmetallverbindungen an Aldehyde ausgiebig untersucht worden ist,<sup>[3]</sup> gibt es bisher nur wenige Berichte über die analoge Reaktion mit Iminen. Bei unseren Untersuchungen zur asymmetrischen Synthese optisch aktiver Amine<sup>[4]</sup> durch asymmetrische Addition an die C-N-Dop-

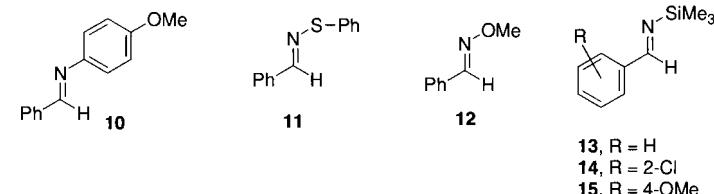
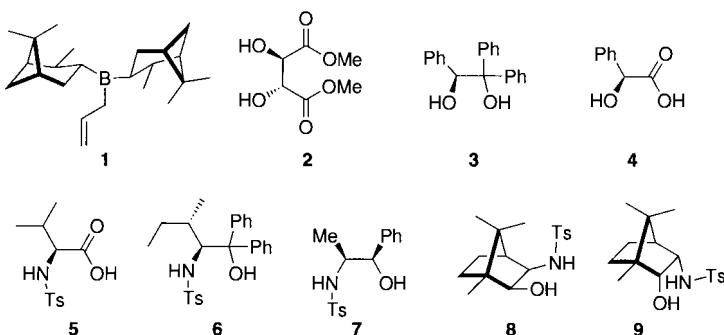
[\*] Prof. Dr. S. Itsuno, K. Watanabe, Prof. Dr. K. Ito, A. A. El-Shehawy  
Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology  
Tempaku-cho, Toyohashi 441 (Japan)  
Telefax: Int. + 532/48-5833  
E-mail: itsuno@tutms.tut.ac.jp

Prof. Dr. A. A. Sarhan  
Chemistry Department, Faculty of Science, Mansoura University, Mansoura (Ägypten)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert (Grant-in-Aid for Scientific Research 08651027). S. I. dankt für einen Yamanouchi Award in Synthetic Organic Chemistry (Japan).

pelbindung prochiraler Imine interessierten wir uns unter anderem für die Herstellung optisch aktiver Homoallylamine durch enantioselektive Allylborierung von Iminen. Die dabei entstehenden enantiomerenangereichten Homoallylamine sind als Teilstrukturen vieler biologisch aktiver Naturstoffe und als Bausteine für die Synthese von  $\beta$ -Lactamen von besonderer Bedeutung.<sup>[2c, 5]</sup> Wir konnten jetzt zeigen, daß derartige Allylborierungen möglich sind und mit chiralen *B*-Allyloxazaborolidinen als Allylborierungsreagentien zu guten Enantiomerenüberschüssen führen.

Für unsere Untersuchungen wählten wir N-geschützte Imine mit einer labilen N-X-Bindung wie Oximether, Sulfenimine und *N*-Trimethylsilylimine, da die Reaktion von N-unsubstituierten Aldiminien wegen deren Instabilität nicht praktikabel ist. Zunächst untersuchten wir die Reaktion von Triallylboran mit dem *N*-Arylsulfenimin **10**; sie lieferte nach 16 h bei Raumtemperatur das entsprechende sekundäre Homoallylamin in 55% Ausbeute. Mit dem chiral modifizierten Allylboran **1**<sup>[6]</sup> erhielten wir



aus **10** das chirale Amin mit 22% ee. Die Ergebnisse der Umsetzungen von **1** mit einigen repräsentativen prochiralen Iminen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Wuts und Jung berichteten, daß die Addition von Allylboranen an Arylsulfenimine in siedendem Toluol zu Sulfenamiden führt.<sup>[7]</sup> Wir konnten feststellen, daß das Sulfenimin **11** bei Raumtemperatur von **1** asymmetrisch allyliert wird und so das

Tabelle 1. Asymmetrische Allylierung von Iminen mit **1** in THF.

| Imin      | $T [\text{ }^\circ\text{C}]$ | Homoallylamin     |            |              |
|-----------|------------------------------|-------------------|------------|--------------|
|           |                              | Ausb. [%] (t [h]) | ee [%] [a] | Konfig. [b]  |
| <b>10</b> | RT                           | 22 (3)            | 22         | —            |
| <b>11</b> | RT                           | 92 (30)           | 32         | <i>S</i>     |
| <b>11</b> | −78                          | 36 (30)           | 79         | <i>S</i>     |
| <b>12</b> | 70                           | 36 (32) [c]       | 26         | <i>S</i> [d] |
| <b>12</b> | 0                            | 46 (120) [c]      | 63         | <i>S</i> [d] |
| <b>13</b> | −78                          | 70 (3)            | 73 [e]     | <i>S</i>     |

[a] HPL-chromatographisch bestimmt (Daicel-Chiralcel-OD-H; Hexan/iPrOH/Et<sub>2</sub>NH, 90/10/0.1). [b] Durch Vergleich des gemessenen Drehwerts mit Literaturangaben [2b] ermittelt. [c] Es wurde das entsprechende Methoxyamin erhalten.

[d] Konfiguration des freigesetzten Amins. [e] Lösungsmittel: Diethylether.

entsprechende primäre Homoallylamin in 92% Ausbeute und mit 32% ee entsteht. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  war die mit diesem Reagens erhaltene Enantioselektivität wesentlich höher (79% ee), wobei gleich die Reaktion langsamer ist.

Oximether reagieren bekanntermaßen ebenfalls mit Allylboronaten zu N-Alkoxyaminen.<sup>[8]</sup> So wird aus **1** und **12** das entsprechende Methoxyamin nach 32 h bei  $70^{\circ}\text{C}$  in 36% Ausbeute mit 26% ee und nach 120 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  in 46% Ausbeute mit 63% ee gebildet. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde auch nach drei Tagen kein Umsatz festgestellt.

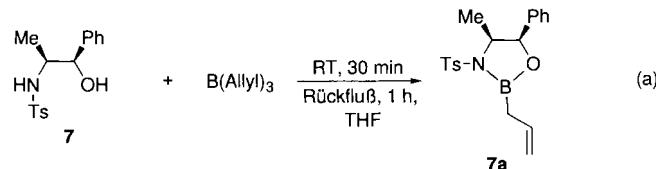
Um die Reaktivität der Aldimine bei der Allylborierung zu erhöhen, wurden sie N-trimethylsilyliert. Diese Derivate sind gegenüber Triallylboran recht reaktiv, so daß die Homoallylamine bereits nach 1 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  quantitativ erhalten werden. Dies ermutigte uns, diese Substrate in der asymmetrischen Allylborierung einzusetzen. So wurde das Imin **13** mit **1** sogar bei  $-78^{\circ}\text{C}$  glatt zum entsprechenden Homoallylamin mit 73% ee umgesetzt. Die Ergebnisse der enantioselektiven Allylborierung von **13** und von weiteren N-Trimethylsilyliminen<sup>[9]</sup> mit chiral modifizierten Allylborreagentien sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Asymmetrische Allylierung der N-Trimethylsilylimine **13–15** mit chiral modifizierten Allylborreagentien in THF [a].

| Allylbor-reagens | Imin      | Ausb. [%] | Homoallylamin ee [%] [b] | Konfig. [c] |
|------------------|-----------|-----------|--------------------------|-------------|
| <b>1</b>         | <b>13</b> | 70        | 73 [d]                   | <i>S</i>    |
| <b>1</b>         | <b>14</b> | 62        | 46                       | —           |
| <b>1</b>         | <b>15</b> | 65        | 52                       | <i>S</i>    |
| <b>2a</b>        | <b>13</b> | 89        | 39                       | <i>R</i>    |
| <b>3a</b>        | <b>13</b> | 92        | 32                       | <i>R</i>    |
| <b>4a</b>        | <b>13</b> | 26        | 28                       | <i>R</i>    |
| <b>5a</b>        | <b>13</b> | 14        | 14                       | <i>S</i>    |
| <b>6a</b>        | <b>13</b> | 90        | 40                       | <i>S</i>    |
| <b>7a</b>        | <b>13</b> | 89        | 92 [d]                   | <i>S</i>    |
| <b>8a</b>        | <b>13</b> | 90        | 89 [d]                   | <i>S</i>    |
| <b>9a</b>        | <b>13</b> | 93        | 72 [d]                   | <i>R</i>    |
| <b>8a</b>        | <b>14</b> | 95        | 64 [d]                   | —           |
| <b>9a</b>        | <b>15</b> | 88        | 77 [d]                   | <i>S</i>    |

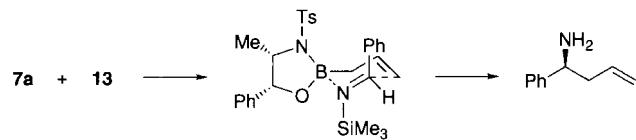
[a] Die Reaktionen wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in 3 h durchgeführt. [b] HPL-chromatographisch bestimmt (Daicel-Chiralc-OD-H; Hexan/iPrOH/Et<sub>2</sub>NH, 90/10/0.1). [c] Durch Vergleich des gemessenen Drehwerts mit Literaturangaben [2b] ermittelt. [d] Lösungsmittel: Diethylether.

Unterschiedliche chirale Modifizierungsreagentien, unter anderem die Diole **2** und **3**, die Hydroxsäure **4**, die N-sulfonierte Aminosäure **5** (*Ts* = *p*-Toluolsulfonyl) und die *N*-Sulfonylaminoalkohole **6**, **7**, **8**<sup>[10]</sup> und **9** wurden hinsichtlich ihrer Effizienz in der enantioselektiven Allylborierung untersucht. Die Allylborierungsreagentien **2a–9a** wurden *in situ* aus Triallylboran<sup>[11]</sup> (1 Äquiv.) und dem jeweiligen chiralen Modifizierungsreagens in THF hergestellt [siehe z. B. Gl. (a)]. Bei der enantio-



selektiven Allylborierung wurden 1.25 Äquivalente des chiral modifizierten, in THF gelösten Allylborreagens bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einem Silylimin umgesetzt, und nach üblicher Aufarbeitung wurden die gewünschten Homoallylamine isoliert. Die enantioselektiven Allylborierungen mit **1** sowie mit **8a** wurden mit eini-

gen *N*-Trimethylsilyliminen untersucht, und für die Allylierung von **13** wurden auch andere Reagentien verwendet. Das beste Ergebnis (92% ee) wurde mit dem *B*-Allyloxazaborolidin **7a** erhalten, das aus (–)-Norephedrin hergestellt wird (Tabelle 2). Unseres Wissens ist dies die höchste bisher erzielte Selektivität bei der enantioselektiven Allylierung von Iminen. Der chirale Ligand **7** ließ sich leicht und effizient in großem Maßstab aus Norephedrin herstellen. Die absolute Konfiguration des aus **7a** bevorzugt entstehenden Homoallylaminenantiomers lässt sich anhand des in Schema 1 gezeigten Übergangszustands erklären,



Schema 1. Asymmetrische Allylierung von **13** mit dem *B*-Allyloxazaborolidin **7a**.

bei dem die stereoelektronischen Verhältnisse optimal und die sterische Abstoßung minimal ist. Die sterische Abstoßung zwischen den großen Trimethylsilyl- und den Toluolsulfonylgruppen scheint hierbei entscheidend zu sein. Der von D-Campher abgeleitete *N*-Sulfonylaminoalkohol **8** ist ebenfalls ein effizienter chiraler Ligand für Allylboran, und **8a** liefert das (*S*)-Amin mit hohem ee-Wert. Mit dem ebenfalls hergestellten *endo*-Isomer **9a** wurde das (*R*)-Amin erhalten, wie nach den Ergebnissen anderer mit *endo*- und *exo*-Campherderivaten als asymmetrischen Auxiliaren durchgeföhrten Reaktionen erwartet werden konnte.<sup>[12]</sup> Die chiralen Modifizierungsreagentien **2–9** ließen sich leicht wiedergewinnen und konnten erneut eingesetzt werden.

Das *B*-Allyloxazaborolidin **7a** ist das Reagens, mit dem die bisher besten ee-Werte bei der Allylierung von Iminen erhalten wurden. Es kann leicht hergestellt werden und ist daher für eine breite Anwendung in der organischen Synthese sehr gut geeignet.

#### Experimentelles

Asymmetrische Allylborierung von **13** mit **8a**: Zu einer Lösung von 0.61 mL (5 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O in 5 mL THF wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff eine THF-Lösung von Allylmagnesiumchlorid (15 mmol, 1.2 M) gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die so hergestellte Triallylboranlösung tropfenweise zu einer Lösung von 1.62 g (5 mmol) **8** sowie 50 µL Triethylamin in 20 mL THF gegeben und zunächst 30 min bei Raumtemperatur und dann – um die Bildung des chiral modifizierten Allylborreagens zu vervollständigen – 1 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand in 20 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.71 g (4 mmol) **13** in 2 mL Diethylether gegeben, und das Gemisch wurde 3 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  geföhrt. Anschließend wurde 1 N Salzsäure zugegeben und die organische Phase abgetrennt, aus der **8** nach Umkristallisation in 85% Ausbeute erhalten wurde. Die wäßrige Phase wurde neutralisiert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und nach Verdampfen des Lösungsmittels und Chromatographieren des Rückstands erhielt man 1-Phenyl-3-butenanin als farblose Flüssigkeit (0.53 g, 90% Ausbeute, 89% ee (*S*)) [13]. Der ee-Wert wurde HPL-chromatographisch an einer Chiralc-OD-H-Säule und die Konfiguration des Amins durch Vergleich des gemessenen Drehwerts mit Literaturangaben [2b] bestimmt.

Eingegangen am 12. August 1996 [Z 9443]

**Stichworte:** Amine · Asymmetrische Allylierungen · Bor · Imine

[1] Übersichtsartikel zur Reaktion von Allylmetallverbindungen mit Iminen: E. F. Kleinman, R. A. Volkmann in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, S. 975.

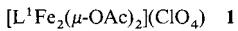
[2] a) Y. Yamamoto, S. Nishii, K. Maruyama, T. Komatsu, W. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7778; b) T. Basile, A. Bocoum, D. Savoia, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7766; c) D. Enders, J. Schankat, M. Klatt, *Synlett* **1994**, 795; d) Y. Hashimoto, K. Takaoki, A. Sudo, T. Ogasawara, K. Saigo, *Chem. Lett.* **1995**, 235.

- [3] Übersichtsartikel zu selektiven Reaktionen mit Allylmetallverbindungen: a) Y. Yamamoto, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 243; b) Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2207.
- [4] Asymmetrische Alkylierung von Iminen: a) S. Itsuno, M. Sasaki, S. Kuroda, K. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1507; b) S. Itsuno, H. Yanaka, C. Hachisuka, K. Ito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 1341; c) S. Itsuno, C. Hachisuka, K. Kitano, K. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 627; asymmetrische Reduktion von Iminen: d) S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Shimizu, K. Ito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1859; e) S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Shimizu, K. Ito, *ibid.* **1989**, 1548; f) S. Itsuno, M. Nakano, K. Miyazaki, H. Masuda, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *ibid.* **1985**, 2039; g) S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *Polymer* **1987**, *28*, 1005.
- [5] D. J. Hart, D.-C. Ha, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1447.
- [6] Das chirale Allylboran **1** wurde von Brown et al. entwickelt und zur enantioselektiven Allylborierung von Aldehyden eingesetzt: a) H. C. Brown, P. K. Jadav, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2092; b) U. S. Racherla, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 401.
- [7] P. G. M. Wuts, Y.-W. Jung, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2079.
- [8] Y. Yamamoto, W. Ito, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5415.
- [9] *N*-Trimethylsilylimine wurden nach der Methode von Hart et al. synthetisiert, die nur mit nichtenolisierbaren Carbonylverbindungen gelingt: D. J. Hart, K. Kanai, D. G. Thomas, T.-K. Yang, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 289.
- [10] Methansulfonylderivate von **8** wurden als chirale Liganden von Reagentien für die asymmetrische Allylierung von Aldehyden verwendet: M. T. Reetz, T. Zierke, *Chem. Ind.* **1988**, 663.
- [11] S. Schröder, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 225.
- [12] a) W. Oppolzer, C. Chapuis, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5383; b) K. Tanaka, H. Ushio, H. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1700.
- [13] Die gemessenen spektroskopischen Daten dieser Verbindung stimmen gut mit den in Lit. [2b] angegebenen überein.

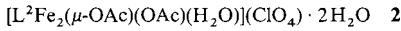
Doppelaustauschs<sup>[4]</sup> – des Zusammenspiels von Elektronentransfer und Elektronenkopplung – auf elektronische und magnetische Eigenschaften von Verbindungen mit variablen Wertigkeiten ist in vielen theoretischen Studien unterstrichen worden.<sup>[5]</sup>

Obwohl einige zweikernige Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>II</sup>-Komplexe, in denen die Eisenzentren feste Wertigkeiten aufweisen, strukturell charakterisiert worden sind,<sup>[6]</sup> gibt es kaum Verbindungen mit Metallzentren, deren Oxidationsstufen vollständig wechseln.<sup>[7]</sup> Die zum Robin-Day-Klasse-III-System gehörende Verbindung [ $L_2\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[8]</sup> ( $L = N,N',N''\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan}$ ) scheint die einzige zu sein, die einen Doppel austausch mit einem Spingrundzustand von  $S = 9/2$  zeigt.

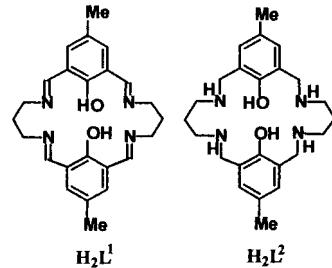
Wir berichten hier über die Synthese des neuartigen Dieisenkomplexes **1**, dessen Eisenzentren die Oxidationsstufen wechseln.



seln und der mit dem makrocyclischen Tetraaminodiphenol-liganden  $H_2L^1$  erhalten werden kann. Weiterhin stellen wir die Synthese des dissymmetrischen Komplexes **2** vor, der mit dem



ähnlichen makrocyclischen Tetraaminodiphenol-liganden  $H_2L^2$  erhalten wurde und in dem die Eisenzentren in festen Oxidationsstufen vorliegen.



Das Elektronenspektrum von **1** weist auf einen Phenolat →  $[\text{Fe}_2]^{\text{V}}$ -Ladungsübergang (Charge Transfer, CT) bei 480 nm ( $\epsilon = 2300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in MeCN) und auf einen Intervalenz-Transfer (Intervalence Transfer, IT) bei 1060 nm hin. Die Lage der IT-Bande ( $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 9430 \text{ cm}^{-1}$ ), die Halbwertsbreite ( $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 3980 \text{ cm}^{-1}$ ) und die Intensität ( $\epsilon = 1250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) bleiben in einer Reihe von Lösungsmitteln (MeCN,  $\text{MeNO}_2$ ,  $\text{EtNO}_2$ ,  $\text{PhNO}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$ ) unverändert, was darauf hinweist, daß **1** dem Klasse-III-System angehört. Der Wert von  $\tilde{\nu}_{1/2}$ , vorhergesagt mit der Hush-Beziehung,<sup>[9]</sup> ist mit  $4670 \text{ cm}^{-1}$  deutlich größer. Danach läßt sich der Grad der Elektronenkopplung ( $H_{AB} = \tilde{\nu}_{\text{max}}/2$ )<sup>[9]</sup> und der Doppelaustauschparameter  $|B| = \tilde{\nu}_{\text{max}}/10$ <sup>[8]</sup> für **1** zu 4715 bzw.  $943 \text{ cm}^{-1}$  abschätzen. Auch **2** weist einen Phenolat →  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -CT-Übergang und eine IT-Bande auf, die bei 510 nm ( $\epsilon = 2600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in MeCN) bzw. zwischen 1100 und 1160 nm liegen; Signallage und -intensität ( $\epsilon = 560$ – $640 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) hängen jedoch stark vom verwendeten Lösungsmittel ab (MeOH, EtOH, MeCN,  $\text{MeNO}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}$ ).<sup>[10]</sup> In Übereinstimmung mit dem Klasse-II-Charakter<sup>[9]</sup> ähnelt die Breite der entsprechenden Bande von **2** ( $4620 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{MeNO}_2$ ) dem vorausgesagten Wert von  $4560 \text{ cm}^{-1}$  stark. Der Grad der Elektronenkopplung  $H_{AB}$  in **2**, der nach Gleichung (a) unter der

$$H_{AB} = [2.06 \times 10^{-2} (\epsilon \Delta\tilde{\nu}_{1/2} \tilde{\nu}_{\text{max}})^{1/2}] / r \quad (a)$$

Annahme abgeschätzt wurde, daß der intramolekulare Metall-Metall-Abstand  $r$  ca. 3.03 Å beträgt, liegt zwischen 1050 und  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . So ist  $H_{AB}$  in **1** beträchtlich größer als in **2**, und es scheint, daß der Unterschied zwischen beiden Verbindungen hauptsächlich von einer Modulation von  $H_{AB}$  herrührt.

Aus den Infrarotspektren von **1** und **2** konnten Informationen hinsichtlich der Bindungsweise der Acetatoliganden erhalten

## Valenzdelokalisierte und valenzdefinierte $\text{Fe}^{\text{II}}$ - $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe: der drastische Einfluß der Liganden

Sujit K. Dutta, Jürgen Ensling, Rüdiger Werner, Ulrich Flörke, Wolfgang Haase, Philipp Gütlich und Kamalaksha Nag\*

Metallionen in gemischten Oxidationsstufen spielen in der Materialwissenschaft und der Biologie eine wichtige Rolle.<sup>[1]</sup>  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Einheiten, in denen sich die Wertigkeiten der Eisenionen nicht ändern, sind von den Dieisenproteinen Hämythrin, Methan-Monomooxygenase und der violetten sauren Phosphatase bekannt, in denen die beiden High-spin-Metallzentren antiferromagnetisch gekoppelt sind und einen  $S = 1/2$  Grundzustand aufweisen.<sup>[2]</sup> Im Gegensatz dazu soll in Eisen-Schwefel-Proteinen, die  $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^-$ ,  $[\text{Fe}_3\text{S}_4]^-$  und  $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{3-}$ -Zentralgerüste enthalten, eine  $[\text{Fe}_2]^{\text{V}}$ -Einheit vorliegen, die einen Grundzustand von  $S = 9/2$  aufweist<sup>[3]</sup> und in der die beiden Eisenzentren die Oxidationsstufen wechseln. Der dominierende Einfluß des

\* Prof. Dr. K. Nag, S. K. Dutta  
Department of Inorganic Chemistry  
Indian Association for the Cultivation of Science  
Jadavpur, Calcutta 700 032 (Indien)  
Telefax: Int. + 33/473-2805  
E-mail: iekn@iacs.ernet.in

Dr. J. Ensling, Prof. Dr. P. Gütlich  
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz  
Dipl.-Chem. R. Werner, Prof. Dr. W. Haase  
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
Dr. U. Flörke  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universitäts-Gesamt-hochschule Paderborn