

- [10] T. Haag, F. Lingens, K.-H. van Pée, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1550–1552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1487–1488.
- [11] H. J. Hecht, H. Sobek, T. Haag, O. Pfeifer, K.-H. van Pée, *Nat. Struct. Biol.* **1994**, *1*, 532–537. Die katalytische Triade ist in allen bekannten metallfreien Haloperoxidasen konserviert.
- [12] A. Warshel, G. Naray-Szabo, F. Sussman, J.-K. Hwang, *Biochemistry* **1989**, *28*, 3629–3637.
- [13] Y. Sawaki in *Organic Peroxides* (Hrsg.: W. Ando), Wiley, New York, **1992**, S. 443–445.
- [14] a) P. Turini, S. Kurooka, M. Steer, A. N. Corbascio, T. P. Singer, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1969**, *167*, 98–104; b) zur Inhibierung der Bromoperoxidase-Aktivität von CPO-P durch PMSF siehe auch I. Pelletier, J. Altenbuchner, R. Mattes, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, *1250*, 149–157.
- [15] Die Inhibierungsgeschwindigkeiten in Acetatpuffern der Konzentrationen 0.5, 0.1 und 0.05 M liegen in der erwarteten Reihenfolge zwischen den in Abbildung 2 gezeigten Kurven (nicht abgebildet).
- [16] I. Pelletier, J. Altenbuchner, *Microbiology* **1995**, *141*, 459–468.
- [17] a) M. Rüsch gen. Klaas, S. Warwel, *Lipid Technol.* **1996**, 77–80; b) S. Warwel, M. Rüsch gen. Klaas, *J. Mol. Catal. B* **1995**, *1*, 29–35; c) M. C. de Zoete, F. van Rantwijk, L. Maat, R. A. Sheldon, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, *112*, 462–463; d) F. Björklund, H. Frykman, S. E. Godtfredsen, O. Kirk, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4587–4592.
- [18] K.-H. van Pée, *J. Bacteriol.* **1988**, *170*, 5890–5894.
- [19] C. Wolframm, F. Lingens, R. Mutzel, K.-H. van Pée, *Gene* **1993**, *130*, 131–135.
- [20] V. N. Ipatieff, H. Pines, B. S. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2731–2734.
- [21] G. Kresze, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. E11, S. 719–729.

Rotaxansynthese durch kurzes Zusammenschmelzen von Rad und Achse

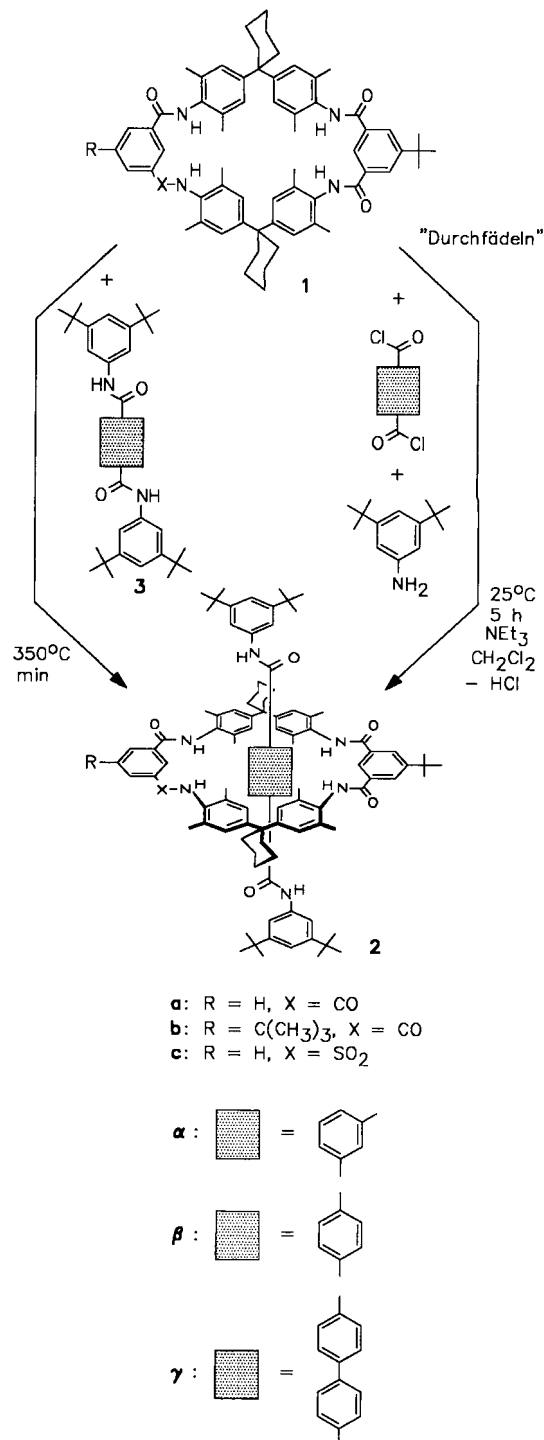
Mirko Händel, Marcus Plevoets, Sven Gestermann und Fritz Vögtle*

Professor Sigrid D. Peyerimhoff zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor zwei Jahren haben wir die ersten Rotaxane des Amidtyps durch Knüpfung von Amidbindungen in der Achse in Gegenwart des Rads hergestellt.^[1] Die verwendeten (Triphenylmethyl-)Sperrgruppen waren so voluminös, daß Räder vom Typ **1**^[2] nicht von der Achse herabgleiten konnten. Wir suchten nun nach Möglichkeiten, einen derartigen Makromonocyclus auf die vollständig gebildete Achse aufzufädeln, wie es bei anderen Rotaxantypen über einen „Slipping“-Prozeß stattfindet.^[3] So gelang uns die erste Synthese von Amidrotaxanen **2** aus den vorgefertigten Rad- und Achsenkomponenten durch einfaches, etwa einminütiges Zusammenschmelzen.

Um Amidrotaxane auf diese Weise synthetisieren zu können (Schema 1), müssen die Verhältnisse von Raumbedarf des Stoppers und Innendurchmesser des Rads so aufeinander abgestimmt werden, daß das Rad bei höherer Temperatur über die Sperrgruppen hinweg auf die Achse auffädeln kann; bei niedriger Temperatur sollte die Barriere für das „Abfädeln“ aber so hoch sein, daß eine stabile mechanische Bindung vorliegt. Eine Synthese via Slipping über die Triphenylmethyl-Sperrgruppen hinweg schien uns allerdings nicht erfolgversprechend, da selbst bei mehrtägigem Erhitzen von entsprechenden Rotaxanen bei 100 °C in Tetrachlorethan kein Abgleiten des Rads von der Achse und damit eine Zerlegung in die Bestandteile festzustellen

[*] Dr. M. Händel, Dipl.-Chem. M. Plevoets, Dipl.-Chem. S. Gestermann, Prof. Dr. F. Vögtle
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735662
E-mail: voegtlet@snchemie1.chemie.uni-bonn.de



Schema 1. Synthese von Amidrotaxanen **2** aus den vorgefertigten Rad- und Achsenkomponenten.

war.^[4] Um ein Auffädeln zu ermöglichen, synthetisierten wir daher die Achsen **3** mit etwas kleineren Di-*tert*-butylbenzol-Stoppfern, die in Kalottenmodellen leichter durch den Hohlraum von Rädern wie **1** hindurchpassen.^[5] Versuche, Tetralactame wie **1** durch Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln (Tetrachlorethan) auf die Achse **3a** aufzufädeln, waren allerdings nicht erfolgreich: Die Ausgangssubstanzen **1a** und **3a** wurden größtenteils zurückerhalten, das Rotaxan **2aa** konnte nicht nachgewiesen werden.

Es schien uns daher sinnvoll, in der Schmelze statt in Lösung zu arbeiten, da hier höhere Konzentrationen vorliegen und hö-

here Temperaturen erreicht werden können. Darüber hinaus setzten wir die gegenüber **3a** etwas längere Achse **3b** ein, um die sterische Hinderung zwischen Rad und Achse zu verringern.^[13b] Die pulverisierten Komponenten **1a** und **3b** wurden etwa eine Minute mit dem Heißluftfön auf ca. 350 °C erhitzt, bis sie schmolzen. Nach dem Erstarren durch Abschrecken des Reaktionsgefäßes in kaltem Wasser ergaben Massenspektrometrie und Dünnschichtchromatographie unter Einsatz einer auf dem üblichen Weg^[1] hergestellten Referenzsubstanz, daß das gewünschte Rotaxan **2aβ** entstanden war. Auf die Trennung des Produktgemischs wurde verzichtet, da der Slipping-Prozeß durch Verwendung der noch längeren Achse **3γ** mit Biphenyl-Mittelstück verbessert werden konnte. Tatsächlich konnten 3 % des Rotaxans **2bγ** nach Zusammenschmelzen dieser Achse mit dem Tetralactam-Cyclus **1b** isoliert werden; von den Ausgangssubstanzen wurden dabei über 50 % zurückerhalten. Durch FAB-Massenspektren und ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektren wurde die Substanz eindeutig charakterisiert; insbesondere die im ¹H-NMR-Spektrum stark hochfeldverschobenen Biphenylsignale des Rotaxans **2bγ** (Dubletts bei δ = 7.12 und 7.55 im Unterschied zu δ = 7.98 und 8.23 der freien Achse **3γ**) sind typisch (Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von **2cγ** und **2bγ**.

2cγ: FAB-MS: $m/z = 1614.9 [M^+ + H]$, C₁₀₅H₁₂₄N₆O₇·2H₂O (1650.27); Elementaranalyse ber.: C 76.42, H 7.82, N 5.09; gef.: C 76.63, H 7.66, N 5.03; ¹H-NMR (250 MHz, [D₇]DMF, 25 °C): δ = 1.28 (s, 36H, C(CH₃)₃), 1.41 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.49 (br., 8H, aliph. CH₂), 1.63 (br., 4H, aliph. CH₂), 1.90 (s, 6H, ArCH₃), 2.01 (s, 6H, ArCH₃), 2.06 (s, 6H, ArCH₃), 2.15 (s, 6H, ArCH₃), 2.20–2.60 (br., 8H, aliph. CH₂), 6.99 (s, 2H, arom. H), 7.13 (s, 2H, arom. H), 7.14 (s, 2H, arom. H), 7.26 (s, 2H, arom. H), 7.31 (s, 2H, arom. H), 7.45 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H, arom. H), 7.61 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H, arom. H), 7.64 (s, 4H, arom. H), 7.88 (dd, ³J = 7.8 Hz, ³J = 7.8 Hz, 1H, arom. H), 8.18 (s, 1H, arom. H), 8.20 (s, 1H, arom. H), 8.25 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, arom. H), 8.30 (s, 1H, arom. H), 8.40 (s, 1H, arom. H), 8.42 (s, 1H, arom. H), 8.43 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, arom. H), 8.90 (s, 1H, NH), 9.22 (br., 1H, NH), 9.35 (s, 1H, NH), 9.93 (s, 2H, NH), 10.27 (s, 1H, NH).

2bγ: Schmp. > 300 °C; R_f 0.65 (Dichlormethan:Essigsäureethylester 20:1, Kieselgel 40–63 µm); Ausbeute 19 mg (3%); FAB-MS: $m/z = 1634.9 [M^+ + H]$; ¹H-NMR (250 MHz, [D₇]DMF, 25 °C): δ = 1.29 (s, 36H, C(CH₃)₃), 1.38 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.54 (br., 4H, aliph. CH₂), 1.63 (br., 8H, aliph. CH₂), 2.04 (s, 24H, ArCH₃), 2.45 (br., 8H, aliph. CH₂), 7.12 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H, arom. H), 7.24 (s, 8H, arom. H), 7.26 (s, 2H, arom. H), 7.55 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H, arom. H), 7.67 (s, 4H, arom. H), 8.12 (s, 4H, arom. H), 8.31 (s, 2H, arom. H), 9.00 (s, 4H, NH), 9.73 (s, 2H, NH); ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₇]DMF, 25 °C): δ = 19.03, 31.38, 31.60, (CH₃); 23.65, 26.90, 35.89 (CH₂); 115.47, 118.74, 126.33, 126.85, 127.22, 128.07, 128.66 (CH); 35.37, 45.76, 133.57, 134.94, 135.59, 135.77, 139.47, 142.74, 147.96, 151.70, 153.04, 166.25, 166.77, (Cq); ein weiteres Cq fällt mit dem Signal bei δ = 35.89 zusammen oder liegt unter dem Signal des Lösungsmittels DMF.

Eine weitere Ausbeutesteigerung gelang nach folgender Überlegung: Sollte es sich bei der Bildung des Rotaxans, wie wir vermuteten, um einen Slipping-Prozeß handeln,^[6] müßte nicht nur durch Verlängerung der Achse, sondern auch durch Vergrößerung des Radhohlraums mehr Rotaxan gebildet werden.^[13c] Die Veränderung sollte allerdings nicht so gravierend sein, daß dadurch die Rotaxanstabilität wegen eines zu schnellen Abfädelns in Frage gestellt wäre. Der eine Sulfonamid-Einheit enthaltende Cyclus **1c** schien erfolgversprechend,^[7] da dieses Rad wegen der im Vergleich zur C-C(O)-N- größeren C-S(O₂)-N-Bindungslänge einen geringfügig größeren Innenraum aufweisen sollte. Tatsächlich konnten 8 % des reinen Rotaxans **2cγ** isoliert werden. Zu unserer Überraschung zerlegte sich **2cγ** (in DMF) in wenigen Tagen zum Großteil in seine Komponenten Rad und Achse. Das Auftragen der jeweiligen Konzentrationen gegen die Zeit ergab, daß es sich erwartungsgemäß um eine Reaktion erster Ordnung handelt: Die Halbwertszeit beträgt bei Raumtemperatur etwa 80 h.

Anders als beim Rotaxan **2cγ** findet beim (engeren) Rotaxan **2bγ** auch nach einwöchigem Stehenlassen bei Raumtemperatur (ebenfalls in DMF) keine nennenswerte Veränderung statt. Beim Erwärmen der Probe auf 50 °C war bereits nach 24 h ein merklicher Teil des Rades (15%) von der Achse abgefädel. Abgesehen von der Erweiterung des Rads durch Methylengruppen^[3a, b] ist also auch durch Einführen von Sulfonamidgruppen eine Feinabstimmung der sterischen Effekte an der Rotaxan/Pseudorotaxan-Grenze möglich.^[8]

Anhand unserer Ergebnisse sollten auch für andere^[9] und neue Rotaxantypen, z. B. solche ohne Amidbindungen, schnelle und einfache Schmelzsynthesen entwickelt werden können. Der Vergleich mit den über Donor/Acceptor-Komplexe^[13c] und zuvor statistisch über den Slipping-Prozeß hergestellten Rotaxanen anderer Typen^[3a, b] kann dazu dienen, effektive Hohlraumdurchmesser und Stoppervolumina zu ermitteln,^[10] was für das Design künftiger Rotaxansynthesen nützlich ist. Durch die Abstimmung von Hohlraum- und Stoppergröße über kleine Variationen der Struktur sollte es möglich sein, mechanische Barrieren für Synthese und Zerfall von Rotaxanen einzustellen. Dies könnte für mechanische Bindungen in Polymeren wichtig sein, die bei Temperaturänderung Struktur-/Eigenschaftsänderungen eingehen sollen.^[11]

Experimentelles

Allgemeines Verfahren zur Synthese von Rotaxanen durch Zusammenschmelzen von Rad und Achse am Beispiel von **2cγ**: 200 mg (0.2 mmol) **1c** wurden mit 123 mg (0.2 mmol) **3γ** gründlich durchmischt. Die Mischung wurde in Portionen von 20–30 mg in ein Glasröhrchen überführt, mit dem Heißluftfön bei ca. 350 °C kurz aufgeschmolzen und im Wasserbad abgeschreckt. [12] Die erstarrte Schmelze wurde mit einem Chloroform:Methanol-Gemisch (5:1) aus dem Röhrchen herausgelöst und die vereinigten Rohprodukte säulenchromatographisch getrennt. Schmp. 240 °C; R_f 0.6 (Dichlormethan:Essigsäureethylester 20:1, Kieselgel 40–63 µm); Ausbeute 25 mg (8 %).

Eingegangen am 12. Dezember 1996,
veränderte Fassung am 14. Februar 1997 [Z9879]

Stichworte: Makrocyclen • Mechanische Bindung • Pseudorotaxane • Rotaxane • Synthesemethoden

- [1] F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1995**, 739; L. F. Lindoy, *Nature* **1995**, 376, 293; A. G. Johnston, D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, M. D. Deegan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10662; F. Vögtle, R. Jäger, M. Händel, S. Ottens-Hildebrandt, W. Schmidt, *Synthesis* **1996**, 353; F. Vögtle, T. Dünwald, M. Händel, R. Jäger, S. Meier, G. Harder, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 640; F. Vögtle, F. Ahuis, S. Baumann, J. L. Sessler, *Liebigs. Ann.* **1996**, 921; R. Jäger, M. Händel, J. Harren, K. Rissanen, F. Vögtle, *ibid.* **1996**, 1201; Übersichtsartikel über Synthesen von Molekülen mit mechanischen Bindungen: R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 930.
- [2] C. A. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 749; F. J. Carver, C. A. Hunter, R. J. Shannon, *ibid.* **1994**, 1277; F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1619; F. Vögtle, R. Jäger, M. Händel, S. Ottens-Hildebrandt, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 225.
- [3] a) I. T. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 231; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 301; b) G. Schill, W. Beckmann, N. Schweickert, H. Fritz, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2647; c) M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradsky, M. T. Gandolfi, O. Kocian, L. Prodi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 302.
- [4] Wir danken Dipl.-Chem. R. Jäger für das Überlassen von Substanzen und für fruchtbare Diskussionen.
- [5] Stuart/Briegleb-Modelle geben große Moleküle erfahrungsgemäß eher zu flexibel, CPK-Modelle dagegen zu starr wieder.
- [6] Bei hoher Temperatur ist eine Rotaxanbildung auch durch eine Bindungsspaltung (z. B. CO–NH) mit anschließender Durchfädelung und Wiederverknüpfung möglich. Dagegen spricht die Tatsache, daß sich dann aus dem Rad ein Catenan bilden sollte, zumal das Rad doppelt so viele (allerdings sterisch abgeschirmte) C(O)NH-Gruppen wie die Achse enthält. Präparative thermische/pyrolytische Amidspaltungen/Rekombinationen sind in der Literatur nicht beschrieben, lediglich Umamidierungen über einen Additions-/Eliminierungs-Mechanismus bei 200 °C: H. R. Kricheldorf, E. Leppert, G. Schilling, *Makromol. Chem.* **1975**, 176, 1629.
- [7] S. Ottens-Hildebrandt, T. Schmidt, J. Harren, F. Vögtle, *Liebigs. Ann.* **1995**, 1855.

- [8] Pseudorotaxane sind Verbindungen, in denen Rad und Achse zwar mechanisch miteinander verbunden, die Sperrgruppen allerdings nicht voluminös genug sind, um das Rad auf der Achse festzuhalten.
- [9] G. Schill, H. Zollenkopf, *Nachr. Chem. Tech.* **1967**, *15*, 149; I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723; C. Wu, P. R. Lecavalier, Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 569; J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1131; D. J. Cardenas, P. Gavina, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1996**, 1915; H. Sleiman, P. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 715; B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1987**, 1064; P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 729; A. C. Benniston, A. Harriman, V. Lynch, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1473; H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1303; T. V. S. Rao, D. D. Lawrence, *ibid.* **1990**, *112*, 3614; R. Isnin, A. E. Kaifer, *ibid.* **1991**, *113*, 8188; G. Wenz, E. van der Bey, L. Schmidt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 783; S. Anderson, H. L. Anderson, *ibid.* **1996**, *108*, 2075 bzw. **1996**, *35*, 1956; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, *364*, 516; G. Wenz, B. Keller, *GIT Fachz. Lab.* **1994**, 608; M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 309; H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 852; P. E. Mason, I. W. Parsons, M. S. Tolley, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2238; Y.-M. Jeon, D. Whang, J. Kim, K. Kim, *Chem. Lett.* **1996**, 503; Z.-T. Li, P. C. Stein, J. Becher, D. Jensen, P. Moerk, N. Svenstrup, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 624; neuere Übersichtsartikel: H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725.
- [10] Wir danken Prof. Dr. P. von Ragué Schleyer, Prof. Dr. J. Gasteiger und C. Schwab, Universität Erlangen-Nürnberg, sowie Dr. B. Schürmann, Humboldt-Universität Berlin, für die Kooperation bei der Berechnung dieser Größen.
- [11] Y. Geerts, D. Muscat, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1995**, *196*, 3425.
- [12] Wir haben auch versucht, die Rotaxane durch langsames Erwärmen der Rad/Achse-Mischung im Ölbad (bis 320 °C) zu synthetisieren. Dabei wurde allerdings eine geringere Rotaxanausbeute und ein höherer Anteil an Zersetzungsprodukten festgestellt.

Ein leichter Zugang zu Eisen(IV)-Komplexen mit gemischten N/S/P-Koordinationssphären und „unschuldigen“ Liganden**

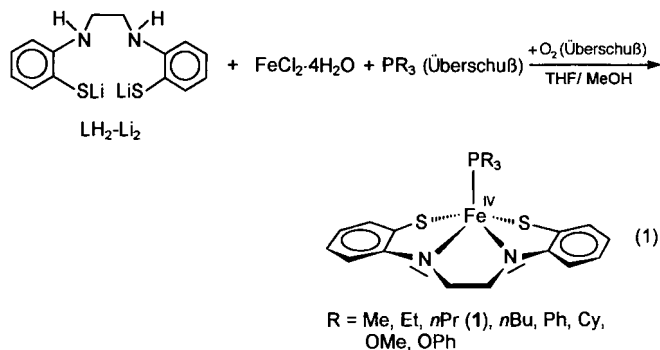
Dieter Sellmann,* Susanne Emig, Frank W. Heinemann und Falk Knoch

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Eisenkomplexe mit Fe^{IV}-Zentren werden als reaktive Intermediate in zahlreichen enzymatischen Prozessen diskutiert, die z. B. von Häm-Peroxidase, Cytochrom P450, Methan-Monooxygenase, Ribonucleotid-Reduktase, Isopenicillin-N-Synthase und anderen Enzymen katalysiert werden.^[1] Da sich diese Reaktionen stark unterscheiden, sollte auch eine reichhaltige nicht-biologische Fe^{IV}-Chemie zugänglich sein.^[2] Nur wenige Liganden sind allerdings hinreichend oxidationsresistent und gleichzeitig fähig, Fe^{IV}-Zentren zu stabilisieren. Dies sind hauptsächlich Tetrapyrrol-^[3] und andere N₄-Donorliganden^[2, 4] oder Schwefeldonorliganden.^[5] Wir haben Fe^{IV}-Komplexe mit gemischter N/S/P-Koordinationssphäre hergestellt, die sich aus leicht zugänglichen Vorstufen auf erstaunlich einfache Weise bilden. Die Eintopfreaktion nach Gleichung (1) liefert in Ausbeuten von > 85 % die Fe^{IV}-Komplexe [Fe^{IV}(PR₃)(L)].

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. S. Emig, Dr. F. W. Heinemann, Dr. F. Knoch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-7367
E-mail: sellmann@anorganik.chemie.uni-erlangen.de

[**] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 122. Mitteilung. Wir danken Prof. Dr. G. Ritter† und Frau Dipl.-Phys. E. Giese für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren. – 121. Mitteilung: D. Sellmann, A. Hennige, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 270–271; *Angew. Chem.* **1997**, *36*, 276–278.



Gemäß Gleichung (1) geht die Oxidation Fe^{II} → Fe^{IV} mit einer Deprotonierung der Amingruppen des LH₂²⁻-Liganden und der Bildung des L⁴⁻-Liganden einher (LH₄ = 1,2-Ethandiamin-N,N'-bis(2-benzolthiol)). Während der Reaktionen nach Gleichung (1) bilden sich zunächst Suspensionen von [Fe^{II}(LH₂)]-Komplexen. Bei Luftzutritt ändert sich die Farbe dieser Suspensionen von braun nach blaugrün, und die entsprechenden Fe^{IV}-Komplexe fallen als rotviolette Mikrokristalle aus. Die primäre Bildung der Fe^{II}-Komplexe wurde unter anderem durch Isolierung und Charakterisierung von [Fe^{II}(PMe₃)₂(LH₂)] **2** bewiesen.^[6]

Die gemäß Gleichung (1) erhaltenen Komplexe weisen weitgehend ähnliche Eigenschaften auf. [Fe(PnPr₃)(L)] **1** ist umfassend charakterisiert worden; es löst sich gut in Lösungsmitteln wie THF und CH₂Cl₂ mit intensiv blaugrüner Farbe. Die Farbe ist auf einen Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergang zurückzuführen, der eine starke Bande im UV/Vis-Spektrum bei 684 nm (in CH₂Cl₂) liefert. Der Komplex **1** ist paramagnetisch ($\mu_{\text{eff}} = 2.76 \mu_{\text{B}}$, 295 K, Feststoff). Gemäß dem Magnetismus liegt ein „Intermediate-spin“-d⁴-Fe^{IV}-Zentrum ($S = 1$) mit zwei ungepaarten Elektronen vor,^[4b, c, 5a] so daß die Signale im ¹H-NMR-Spektrum von **1** paramagnetisch verschoben sind. Laut ¹H-NMR- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist **1** in Lösung spiegelsymmetrisch und hat somit die gleiche Struktur, die durch Kristallstrukturanalyse des Feststoffs ermittelt wurde (Abb. 1).^[7]

Der Komplex **1** weist C_s-Symmetrie und ein verzerrt tetragonal-pyramidal koordiniertes Eisenzentrum auf. Die Fe-N-Abstände von 184.0(6) pm sind ähnlich denen in Fe^{IV}-Amid-Komplexen mit 186 bis 192 pm^[4b, c, 8] und deutlich kürzer als die der verwandten [Fe^{II}(L¹)(L²)(LH₂)]-Komplexe mit 206 bis 209 pm

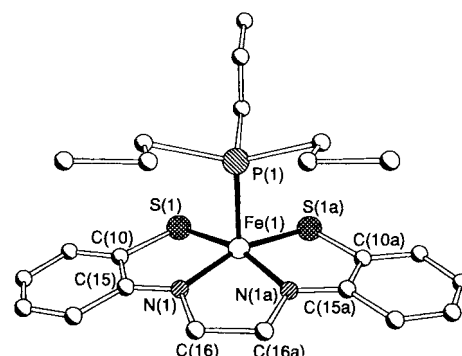


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm]: Fe(1)-P(1) 220.2(3), Fe(1)-S(1) 218.5(2), Fe(1)-N(1) 184.0(6), N(1)-C(15) 134.8(8), N(1)-C(16) 147.2(7), C(16)-C(16a) 154.2(13), S(1)-C(10) 171.1(7).