

(400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.35$ (s, 18H), 1.03 (m, 2H), 1.13 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 2.14 (m, 2H), 4.34 (s, 1H); ^{13}C -NMR und DEPT (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.34$ (6 CH_3), 22.81 (2 CH_2), 24.92 (2 CH_2), 75.65 (2C), 102.15 (2C), 147.74 (C), 216.57 (2CO); C,H-Analyse (%): ber. für $C_{17}H_{27}FeIO_3Si_2$: C 39.39, H 5.25; gef. C 39.54, H 5.10. **4a**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2000, 1967, 1943, 1859, 1836, 1819\text{ cm}^{-1}$; IR (CH_3OH): $\tilde{\nu} = 1997, 1970, 1937, 1904\text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD): $\delta = -13.05$ (s, 1H), 0.25 (s, 18H), 1.56 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 2.30 (m, 2H), 2.52 (m, 2H); ^{13}C -NMR und DEPT (125 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.56$ (6 CH_3), 24.60 (2 CH_2), 27.49 (2 CH_2), 68.47 (2C), 102.53 (2C), 170.13 (C=O), 221.06 (CO), 221.18 (CO). **5a**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1993, 1957, 1911, 1492\text{ cm}^{-1}$; IR (CH_3OH): $\tilde{\nu} = 1992, 1937\text{ cm}^{-1}$; ^{13}C -NMR und DEPT (125 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.11$ (6 CH_3), 23.93 (2 CH_2), 26.67 (2 CH_2), 65.41 (2C), 106.29 (2C), 176.05 (C=O), 219.17 (2CO); C,H-Analyse (%): ber. für $C_{21}H_{34}FeNaO_4Si_2$: C 41.19, H 5.60; gef. C 41.14, H 5.52.

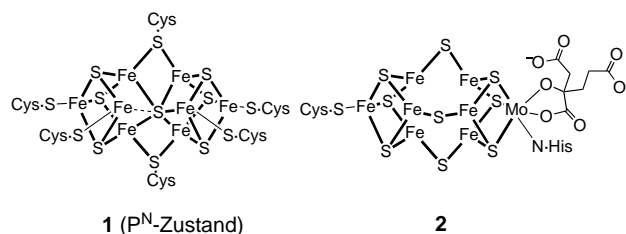
- [8] Kristallstrukturanalysen: **2a**: gelbe Nadeln, $C_{17}H_{28}FeO_3Si_2$; $M = 392.42\text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, $a = 6.7797(4)$, $b = 11.2561(8)$, $c = 13.9334(12)\text{ \AA}$, $\alpha = 104.343(5)^\circ$, $\beta = 92.265(5)^\circ$, $\gamma = 97.624(4)^\circ$, $V = 1018.14(13)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\mu = 0.868\text{ mm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.280\text{ g cm}^{-3}$, $T = 200(2)\text{ K}$, θ -Bereich: $2.70 - 27.50^\circ$; 4598 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung; $R_1 = 0.0272$, $wR_2 = 0.0710$ [$I > 2\sigma(I)$]; max. Restelektronendichte 0.620 e \AA^{-3} . Alle Wasserstoffatome wurden durch Fourier-Differenz-Berechnung bestimmt und isotrop verfeinert. **5a**: braune Würfel, $C_{17}H_{26}FeIO_3Si_2 \cdot C_4H_8O$; $M = 612.40\text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, $a = 11.254(2)$, $b = 15.508(3)$, $c = 15.254(3)\text{ \AA}$, $\beta = 93.52(3)^\circ$, $V = 2657.2(9)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.531\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.859\text{ mm}^{-1}$, $T = 200(2)\text{ K}$, θ -Bereich: $1.87 - 25.50^\circ$; 4950 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung; $R_1 = 0.0390$, $wR_2 = 0.0712$ [$I > 2\sigma(I)$]; max. Restelektronendichte 0.565 e \AA^{-3} . Programme: G. M. Sheldrick, SHELXS-86 (Göttingen, 1986), SHELXL-93 (Göttingen, 1993); E. Keller, SCHAKAL-97 (Freiburg im Breisgau, 1997). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114303 (**5a**) und CCDC-114304 (**2a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] Vergleiche: a) E. Weiss, W. Hübner, R. Merényi, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1155; b) E. Weiss, R. Merényi, W. Hübner, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1170.
- [10] Zu Natrium in verzerrt-tetraedrischer oder quadratisch-pyramidalen Koordination siehe z.B.: S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1709; M. Veith, J. Böhnlein, V. Huch, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 841; M. Hong, F. Jiang, X. Huang, W. Su, W. Li, R. Cao, H. Liu, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 137; E. Gallo, E. Solari, N. Re, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5144.
- [11] a) N. A. Bailey, R. Mason, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 652; b) K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128, 237; c) G. G. Cash, R. C. Pettersen, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 650; d) D. Fornals, M. A. Pericàs, F. Serratos, J. Vinaixa, M. Font-Altaba, X. Solans, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2749.
- [12] D. G. Alway, K. W. Barnett, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2826; X. Pan, C. E. Philbin, M. P. Castellani, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 671.

Ein Molybdän-Eisen-Schwefel-Cluster mit Strukturelementen des Nitrogenase-P-Clusters**

Frank Osterloh, Yiannis Sanakis, Richard J. Staples, Eckard Münck* und Richard H. Holm*

Die Synthese und Untersuchung von Analoga der häufig auftretenden Eisen-Schwefel-Cluster – Fe_2S_2 , Fe_3S_4 und Fe_4S_4 – hat zu einem Verständnis der Bildung, Struktur und Funktion dieser Cluster in der Biologie beigetragen.^[1] Unsere gegenwärtige Forschung ist auf die Synthese komplizierterer Koordinationsverbindungen ausgerichtet, die als verbrückte Cluster beschrieben wurden^[2] und die die beiden im MoFe-Protein von Nitrogenase vorkommenden Clustertypen beinhalten.^[3] Der P-Cluster **1** enthält einen Fe_8S_7 -Kern, bestehend aus zwei kuboiden Fe_4S_3 -Fragmenten, die durch ein zentrales S-Atom und durch zwei Cysteinyl-S-Atome verbrückt werden.^[4] Der FeMo-Cofaktor(FeMoco)-Cluster **2** hat einen



$MoFe_7S_9$ -Kern, der sich aus kuboiden Fe_4S_3 - und $MoFe_3S_4$ -Fragmenten aufbaut, die durch drei S-Atome μ_2 -artig verbrückt sind. Der P-Cluster scheint den Elektronentransfer vom Fe-Protein zu FeMoco, dem katalytischen Zentrum, zu vermitteln.^[5]

Kürzlich haben wir mit dem sulfidverbrückten Doppelcubancuster [Fe_4S_4 -S- $MoFe_3S_4$] eine Verbindung beschrieben, deren Mo/Fe/S-Zusammensetzung der von FeMoco entspricht.^[6] Das symmetrische Doppelcuban [$MoFe_3S_4$ -S- $MoFe_3S_4$] wurde ebenfalls hergestellt. In diesen Verbindungen sind die individuellen Cubancuster über μ_2 -Sulfid-Einheiten verbrückt, und die [Fe_4S_4] $^{2+}$ - und [$MoFe_3S_4$] $^{3+}$ -Fragmente liegen als oxidierte Spezies vor. Demgegenüber sind die Fe-Zentren des isolierten FeMoco ($S = 3/2$) und des P-Clusters (P^N-Zustand) deutlich elektronenärmer. Die für den Cofaktor beobachtete ^{57}Fe -Isomerieverschiebung von 0.47 mm s^{-1} bei 4.2 K ^[7] ist in Übereinstimmung mit einer

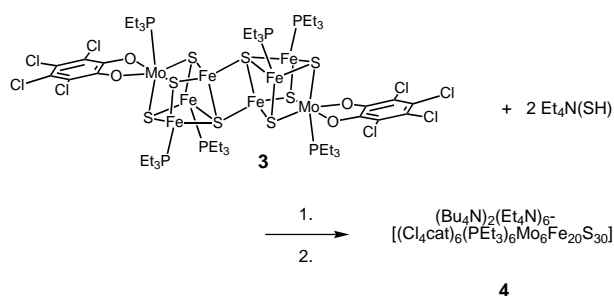
[*] Prof. Dr. E. Münck, Dr. Y. Sanakis
Department of Chemistry
Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213 (USA)
Fax: (+1) 412-268-1061
E-mail: em40@andrew.cmu.edu

Prof. Dr. R. H. Holm, Dr. F. Osterloh, Dr. R. J. Staples
Department of Chemistry and Chemical Biology
Harvard University, Cambridge, MA 02138 (USA)
Fax: (+1) 617-496-9289
E-mail: holm@chemistry.harvard.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch Mittel der National Institutes of Health (GM 28856 Harvard University) und der National Science Foundation (MCB 94-06224 Carnegie Mellon University) gefördert. F.O. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktoranden-Stipendium.

trigonalen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_3$ -Koordination,^[8] und eine kürzlich durchgeführte ^{57}Fe -ENDOR-Analyse führt zur Valenzbeschreibung $\text{Mo}^{\text{IV}} + \text{Fe}^{\text{III}} + 6\text{Fe}^{\text{II}}$.^[9] Die Isomerieverschiebung des P-Clusters (0.64 mm s^{-1} bei 4.2 K im P^{N} -Zustand) weist auf einen $+ \text{II}$ -Oxidationszustand aller Fe-Zentren hin.^[10] Daher schließen unsere gegenwärtigen Bemühungen der Synthese Nitrogenase-relevanter Cluster entsprechend reduzierte Cluster vom Cubantyp als Vorstufen ein.

Der verbrückte Doppelcubancluster $[(\text{Cl}_4\text{cat})_2\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]$ ^[11] **3** ist eine von mehreren Spezies, deren reduzierte Kerne ($[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{1+}$, $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{2+}$) durch Phosphanliganden stabilisiert werden.^[12] Wird eine Suspension von **3** in Acetonitril mit zwei Äquivalenten $(\text{Et}_4\text{N})(\text{SH})$ versetzt, entsteht innerhalb von Minuten eine dunkle Lösung (Schema 1). Nach



Schema 1. Synthese von $(\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{Et}_4\text{N})_6[\text{4}]$. 1. Rühren in CH_3CN bei Raumtemperatur (12 h); Entfernen der flüchtigen Bestandteile (CH_3CN , PEt_3 , H_2S) im Vakuum. 2. Extraktion des festen Rückstands mit NMF, Zufügen von $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ und Kristallisation aus $\text{NMF}/\text{Et}_2\text{O}$, NMF = *N*-Methylformamid.

Zugabe von $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ zum Rohprodukt und Eindiffundieren von Et_2O scheiden sich schwarze Kristalle der Verbindung $(\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{Et}_4\text{N})_6[(\text{Cl}_4\text{cat})_6(\text{PEt}_3)_6\text{Mo}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{30}] \cdot 9\text{NMF}$ ab, die nach drei Tagen in 33 % Ausbeute isoliert werden können. Das Salz, das den Cluster **4** als isoliertes Oktaanion enthält, wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifiziert. **4** ist der größte zur Zeit bekannte Fe-S- oder heterometallische Fe-S-Cluster. Die Verbindung ist aus Fragmenten aufgebaut, deren Strukturen in bezug auf den P-Cluster in Nitrogenase von Interesse sind.

Zwei Darstellungen des $[\text{Mo}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{30}]^{8-}$ -Ions, die die Zentrosymmetrie und angenäherte C_{2h} -Symmetrie des Clusters erkennen lassen, sind in Abbildung 1 gezeigt. Aufbrechen und Umlagerung der Doppelcubanstruktur in **3** gehen mit einem Verlust der terminalen Liganden an den Fe-Zentren einher; in diesem Sinne ähnelt **4** dem cyclischen Cluster $[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8-}$.^[13] Der Ligandenmangel wird durch einen hohen Grad an S-Verbrückung ($2 \times \mu_2 + 24 \times \mu_3 + 2 \times \mu_5 + 2 \times \mu_6$) kompensiert. Die Struktur von **4** lässt sich in drei Fragmente zerlegen: Die oberen und unteren $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$ -Fragmente sind symmetrieäquivalent und weisen die in Abbildung 2 dargestellte Struktur auf. Das zentrale $\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_{14}$ -Fragment (siehe Abbildung 3) ist mit den oberen und unteren Fragmenten über sechs μ_3 -S-Fe-Brücken ($223.0(4) - 227.3(5) \text{ pm}$) verbunden, die die S-Atome $\text{S}(8,14,15)$ sowie ihre Symmetrieäquivalente beinhalten. In beiden Fragmenttypen nehmen die Fe-S-Abstände in der Reihe $\text{Fe}-\mu_2\text{-S} < \text{Fe}-\mu_3\text{-S} < \text{Fe}-\mu_5\text{-S} \lesssim \text{Fe}-\mu_6\text{-S}$ zu.

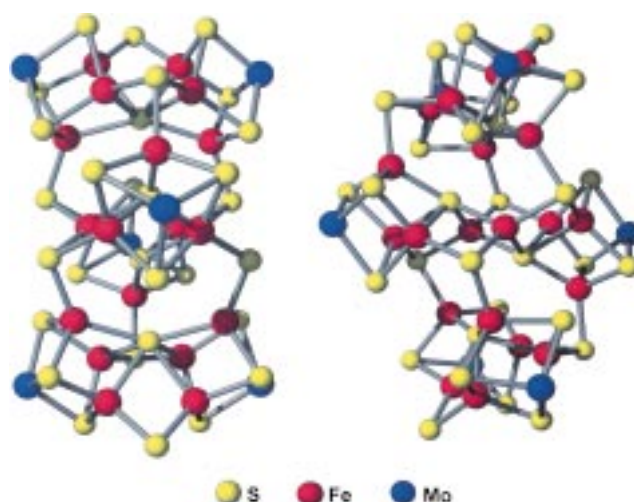


Abbildung 1. Vorder- (links) und Seitenansicht (rechts) des $\text{Mo}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{30}$ -Käfigs **4**, der kristallographische C_i - und angenäherte C_{2h} -Symmetrie aufweist. Die oberen und unteren $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$ -Fragmente (Abbildung 2) sind mit dem zentralen $\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_{12}$ -Fragment (Abbildung 3) durch sechs μ_3 -Fe-S-Brücken verbunden. Die terminalen Liganden des Molybdäns sind der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt. Ausgewählte mittlere Bindungslängen [pm] für die verzerrt oktaedrische $\text{Mo}(\text{Cl}_4\text{cat})(\text{PEt}_3)_3\text{S}_3$ -Koordinationsumgebung: Mo-O $212.6(8)$, Mo-P $263(3)$, Mo-S $237(3)$.

Das $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$ -Fragment (Abbildung 2) ist angenähert C_s -symmetrisch und enthält, genau wie **3**, zwei MoFe_3S_4 -Cuban-Einheiten. Ein S-Atom ist beiden Cubanfragmenten gemeinsam, was zu einer $\text{S}(9)\text{Fe}_6(1-6)$ -Anordnung führt, die die μ_6 -Brückenfunktion von $\text{S}(9)$ bedingt. Die Atome $\text{Fe}(2,5)$ und

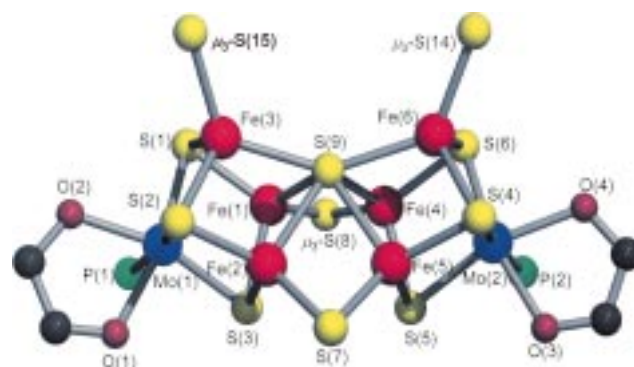


Abbildung 2. Struktur des oberen und des unteren $\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_9$ -Fragments von **4** mit angenäherter C_s -Symmetrie. μ_3 -S(8) ist die Brücke zu $\text{Fe}(7a)$ des zentralen Fragments (Abbildung 3), und die Atome μ_3 -S(14,15), die zu $\text{Fe}(3,6)$ verbrücken, gehören zum $\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_{12}$ -Fragment (Abbildung 3); $\text{S}(7)$ ist μ_2 -artig mit zwei Fe-Zentren verknüpft. Die an $\text{Mo}(1,2)$ koordinierten Chelatringe und die P-Atome der PEt_3 -Liganden sind links und rechts zu sehen. Ausgewählte (mittlere) Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$: Mo-Fe $274(1)$, Fe-Fe (innerhalb der Cuban-Einheit) $274(2)$, $\text{Fe}(1)$ - $\text{Fe}(4)$ $263.5(3)$, $\text{Fe}(2)$ - $\text{Fe}(5)$ $268.1(3)$, Fe-S(9) $240(2)$, $\text{Fe}(1,2,4,5)$ -S(9) $239(1)$, Fe-S(1-6) $224(2)$, $\text{Fe}(2,5)$ -S(7) $219.0(8)$; $\text{Fe}(3)$ -S(9)- $\text{Fe}(6)$ $145.3(2)$, $\text{Fe}(2)$ -S(7)- $\text{Fe}(5)$ $75.5(1)$, $\text{Fe}(1)$ -S(8)- $\text{Fe}(4)$ $71.9(1)$, Fe-S(9)-Fe $69.0(6)$. Die Atome (*n*) und (*na*) sind symmetrieäquivalent.

$\text{Fe}(1,4)$ sind zusätzlich durch μ_2 -S(7) und μ_3 -S(8) verbrückt. Infolgedessen ist $\text{S}(9)$ acht nichtplanaren, rhomboiden Fe_2S_2 -Einheiten zugehörig, von denen $\text{Fe}_2(1,2)\text{S}_2(3,9)$ und $\text{Fe}_2(4,5)\text{S}_2(5,9)$ Seiten von MoFe_3S_4 -Cuban-Einheiten sind. Die $\text{S}(7,8)$ -Verbrückung bedingt einen großen $\text{Fe}(3)$ - $\text{S}(9)$ - $\text{Fe}(6)$ -Winkel

($\delta = 0.47 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.8 \text{ mm s}^{-1}$) mit einer Linienbreite von 0.45 mm s^{-1} (keine Lorentz-Form des Signals). Die breiten Linien implizieren, daß sich die ΔE_Q -Werte der sechs nichtäquivalenten Fe-Zentren unterscheiden und im Bereich von 0.75 – 1.1 mm s^{-1} auftreten. Die Linien im Spektrum bei 4.2 K sind sogar noch breiter und haben ansonsten für paramagnetische Relaxation typische Ausläufer. Um zu bestimmen, ob **4** diamagnetisch oder paramagnetisch ist, wurde der Cluster in Magnetfeldern von bis zu 8.0 T untersucht. Das in Abbildung 4B dargestellte Spektrum sieht recht ungewöhnlich aus. Während die beobachtete Aufspaltung der eines Diamagneten entspricht, kann das Auftreten zusätzlicher Intensität in der Spektrenmitte nicht unter Annahme von z. B. nichtäquivalenten Fe-Zentren erklärt werden.

Die Intensität im Zentrum des Spektrums bei 8.0 T läßt sich aber wie folgt erklären: Wenn der Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradientensors, $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, 1.0 beträgt, dann verschwindet die Komponente des Feldgradienten entlang x . Unter der Annahme eines zusätzlichen inneren Magnetfeldes $H_{\text{int}} = -4 \text{ T}$ entlang x ergibt sich ein effektives Feld $H_{\text{eff}} = H_{\text{int}} + H_{\text{ext}}$ mit $H_{\text{eff}} = +4 \text{ T}$. Da keine Quadrupolaufspaltung entlang x auftritt, ergibt sich eine einzige Linie in der Spektrenmitte, die unter der Einwirkung von H_{eff} verbreitert wird. Die durchgezogene Linie durch die Meßpunkte (Abbildung 4B) berechnet sich unter Annahme eines Fe-Zentrums mit $\eta = 1$ und $H_{\text{int}}(x) = -4.0 \text{ T}$. Das Spektrum von **4** spricht für Magnetismus bei 4.2 K , aber es ist nicht eindeutig, ob das System der 20 Fe -Atome als isolierter Paramagnet mit unbekanntem Grundzustand S aufgefaßt werden soll, oder ob das Einsetzen einer spontanen Magnetisierung für das bei 4.2 K beobachtete innere Magnetfeld verantwortlich ist.

Wir haben demonstriert, daß sich **3** unter der Einwirkung von HS^- in den Cluster **4** umwandelt, dessen Strukturbestandteile unterschiedlichen Stadien der Reaktion zugeordnet werden können. Mit den Isomerieverschiebungen von Fe^{III} (0.25 mm s^{-1}) und Fe^{II} -Rubredoxin (0.70 mm s^{-1}) als Kriterium ist der Oxidationszustand der Fe-Zentren in **4** ($\delta = 0.52 \text{ mm s}^{-1}$ bei 4.2 K) als $+2.4$ anzusehen.^[17] **4** ist der einzige bekannte synthetische Cluster, der Strukturmerkmale des Nitrogenase-P-Clusters aufweist. Das Mößbauer-Spektrum des P-Clusters im P^{N} -Zustand ergibt sich aus Subspektren mit $\Delta E_Q \approx 3.0 \text{ mm s}^{-1}$ (zwei Fe-Atome), 1.3 mm s^{-1} (ein Fe-Atom) und 0.9 mm s^{-1} (fünf Fe-Atome). Der Cluster **4** enthält Fe-Zentren mit den für den P-Cluster charakteristisch kleinen ΔE_Q -Werten, doch ihm fehlen die Fe-Zentren, die den großen ΔE_Q -Werten entsprechen. Abschließend weisen wir darauf hin, daß die Bildung vielkerniger Fe-S- und Mo-Fe-S-Cluster (Fe_nS_n , $n = 8, 16$,^[12b] **3**,^[11] **4**) mit deren dominierendem Fe^{II} -Charakter assoziiert ist.

Experimentelles

Alle Operationen, an denen sauerstoffempfindliche Verbindungen beteiligt waren, wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt; die Lösungsmittel wurden im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt. NMF (Aldrich) wurde über NaHCO_3 getrocknet und im Vakuum destilliert.

Eine Lösung von 99 mg (0.61 mmol) $(\text{Et}_4\text{N})(\text{SH})$ (Aldrich, umkristallisiert aus Acetonitril/Diethylether) in 20 mL Acetonitril wurde unter Rühren zu 600 mg (0.30 mmol) **3**^[11] gegeben. Die braune Suspension wurde über

Nacht gerührt, wobei fast alle Feststoffe in Lösung gingen. Die Mischung wurde zur Entfernung von H_2S und PEt_3 zur Trockene eingedampft und der feste Rückstand anschließend in 10 mL Acetonitril aufgelöst; die Lösung wurde 2 h gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 mL Acetonitril extrahiert, die Lösung filtriert und das Filtrat mit 80 mg (0.21 mmol) $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ versetzt. Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum und Extraktion des Rückstands mit der minimalen Menge (4 mL) eines NMF/ Et_2O -Gemisches ($1:1$), gefolgt von Dampfdiffusion von Et_2O in den Extrakt, ergab das Produkt als schwarzen kristallinen Feststoff, der nach drei Tagen abfiltriert, mit NMF/ Et_2O ($1:1$) und nachfolgend mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurden 200 mg (33% bezogen auf Fe) des Solvats $(\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{Et}_4\text{N})_6[(\text{Cl}_4\text{cat})_6(\text{PEt}_3)_6\text{Mo}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{30}] \cdot 9 \text{ NMF}$ erhalten. UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (ϵ_{M}) = 224 ($350\,000$), 316 ($146\,000$), 450 ($111\,000$) nm ($\text{m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Cyclovoltammetrie (Acetonitril, 20 mV s^{-1} , V gegen SCE): -0.45 , -0.78 (Oxidation), -1.01 , -1.35 , -1.56 , -1.69 (Reduktion). Werte für die ^{57}Fe -Isomerieverschiebung sind auf metallisches Fe^0 bei 298 K bezogen.

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall ($0.48 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$) wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren aus NMF/ Et_2O erhalten. $(\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{Et}_4\text{N})_6[\text{4}] \cdot 9 \text{ NMF}$: $\text{C}_{170}\text{H}_{327}\text{Cl}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Mo}_6\text{N}_{17}\text{O}_{21}\text{P}_6\text{S}_{30}$, $M_r = 6636.55 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 1930.22(3)$, $b = 1836.33(1)$, $c = 3696.83(4) \text{ pm}$, $\beta = 91.501(1)^\circ$, $V = 13.0990(3) \text{ nm}^3$, $Z = 2$. Siemens-SMART-Diffraktometer (MoK_α , 153 K). Von $59\,074$ gemessenen wurden $22\,676$ unabhängige Reflexe für die Strukturlösung und -verfeinerung verwendet (SHELXL-97). Empirische Absorptionskorrektur (SADABS). Strukturlösung mit Direkten Methoden, Strukturverfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F^2 . Alle nicht fehlgeordneten Nichtwasserstoffatome (einige Nichtwasserstoffatome der Lösungsmittelmoleküle und Kationen waren fehlgeordnet) wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen verfeinert; Auslenkungsparameter der H-Atome entsprechen der 1.2fachen Größe gebundener Kohlenstoffatome. Einige Atome der Kationen und Solvensmoleküle wurden auf geteilten Positionen verfeinert. Gütefaktoren nach Konvergenz: $R_1 = 0.0868$, $wR_2 = 0.1956$, $\text{GOF} = 1.099$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116378“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 3. März 1999 [Z13103]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2066–2070

Stichwörter: Cluster • Eisen • Molybdän • Mößbauer-Spektroskopie • Nitrogenasen

- [1] H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, *277*, 653–659.
- [2] R. H. Holm, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 217–224.
- [3] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965–2982.
- [4] J. W. Peters, M. H. B. Stowell, S. M. Soltis, M. G. Finnegan, M. K. Johnson, D. C. Rees, *Biochemistry* **1997**, *36*, 1181–1187.
- [5] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983–3011.
- [6] a) J. Huang, S. Mukerjee, B. M. Segal, H. Akashi, J. Zhou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8662–8674; b) J. Huang, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2247–2254.
- [7] B. H. Huynh, E. Münck, W. H. Orme-Johnson, *Biochim. Biophys. Acta* **1979**, *527*, 192–203.
- [8] F. M. MacDonnell, K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. H. Holm, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1815–1822.
- [9] H.-I. Lee, B. J. Hales, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *117*, 11395–11400.
- [10] P. A. McLean, V. Papefthymiou, W. H. Orme-Johnson, E. Münck, *J. Biol. Chem.* **1987**, *262*, 12900–12903.
- [11] K. D. Demadis, C. F. Campana, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7832–7833. Der Cluster wurde in Form monokliner Kristalle, Raumgruppe $P2_1/c$, erhalten. Wir erhielten **3** nach Kristallisation aus Dichlormethan/Acetonitril in Form trikliner Kristalle, Raumgruppe $P\bar{1}$, mit $a = 1354.9(3)$, $b = 1411.4(3)$, $c = 2365.4(5) \text{ pm}$, $\alpha = 76.04(3)$, $\beta = 86.02$, $\gamma = 62.57^\circ$, $V = 3.892(1) \text{ nm}^3$, $Z = 2$. Die Struktur der Cluster in dieser Modifikation ist innerhalb der Fehlergrenzen

- mit der monoklinen Form identisch. $\text{H}_2\text{Cl}_4\text{cat}$ = Tetrachlorbrenzcatechin.
- [12] a) M. A. Tyson, K. D. Demadis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4519–4520; b) C. Goh, B. M. Segal, J. Huang, J. R. Long, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *117*, 11844–11853.
- [13] J.-F. You, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2697–2710.
- [14] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 54–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 61–62.
- [15] K. B. Musgrave, H. I. Liu, L. Ma, B. K. Burgess, G. Watt, B. Hedman, K. O. Hodgson, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1998**, *3*, 344–352.
- [16] a) E. Nordlander, S. C. Lee, W. Cen, Z. Y. Wu, C. R. Natoli, A. Di Cicco, A. Filippini, B. Hedman, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5549–5558; b) W. Cen, F. M. MacDonnell, M. J. Scott, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5809–5818.
- [17] Die Isomerieverschiebung ist identisch mit der eines früher isolierten $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{2+}$ -Cubancusters ($\delta \approx 0.54 \text{ mm s}^{-1}$ bei 4.2 K): P. K. Mascharak, G. C. Papaefthymiou, W. H. Armstrong, S. Foner, R. B. Frankel, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2851–2858. Der für Fe^{II} erwartete Wert von 0.7 mm s^{-1} wird wahrscheinlich wegen Elektronendelokalisation auf das Mo^{IV} -Zentrum unterschritten.