

Siderophore, II<sup>[1]</sup>**Tetrazolylolenolat- und Semicorrinat-Anionen als Chelatliganden für Eisen(II)- und Kupfer(II)-Ionen: Vom Molekül zum Kollektiv\***

Rolf W. Saalfrank<sup>a,\*</sup>, Oliver Struck<sup>a</sup>, Kurt Nunn<sup>a</sup>, Claus-Jürgen Lurz<sup>a</sup>, Roland Harbig<sup>a</sup>, Karl Peters<sup>b</sup>, Hans Georg von Schnerring<sup>b</sup>, Eckhard Bill<sup>c</sup> und Alfred X. Trautwein<sup>c</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>a</sup>,  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Institut für Physik der Medizinischen Universität zu Lübeck<sup>c</sup>,  
Ratzeburger Allee 160, W-2400 Lübeck 1

Eingegangen am 12. Mai 1992

**Key Words:** Semicorrins, tetrazolyl enols as bi- and tridentate chelate ligands / Bis(semicorrinato)iron(II) complexes / Fe(II)- and Cu(II) 3D-coordination polymers / Spontaneous self-assembly / EPR spectra / Mössbauer spectra

**Siderophores, II<sup>[1]</sup>. – Tetrazolyl Enolate and Semicorrinate Anions as Chelate Ligands for Iron(II) and Copper(II) Ions: From Molecular to Collective Structures**

Reaction of tetrazolyl enolate **2** ( $\text{HL}^2$ ) with Cu(II) acetate yields the 3D-coordination polymer **4** ( $[\text{CuL}_2^2]_n$ ), the structure of which is unequivocally established by single-crystal X-ray diffraction. The formation of **4** is understandable if **2** or its enolate is considered as tridentate chelate ligand and if an intermediate formation of the coordinatively unsaturated copper(II) building block **6** is assumed. The monomers **6** are bidentate coor-

dinating by the two CN groups, which leads to linking of monomers and to coordinative saturation at the copper(II) center of **6** with formation of three-dimensional **4**. Semicorrin **8** ( $\text{HL}^4$ ), however, reacts with Fe(II) to give the exceptional mononuclear tetrahedral chelate complex **10** (X-ray). EPR and Mössbauer spectra of **4** and **10** are discussed.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die synthetischen Siderophore **1**<sup>[2]</sup> mit Eisen(III)-Ionen als zweizähnige Liganden reagieren und einkernige ( $\Delta$ )/( $\Lambda$ )-*mer*-Eisen(III)-Komplexe  $\text{FeL}_3^1$  ( $\text{HL}^1 = \text{1}$ ) bilden<sup>[1,3]</sup>. Im Gegensatz dazu erhält man bei der Umsetzung einer etherischen Lösung von **1** mit einer wässrigen Eisen(II)-sulfat-Lösung das Koordinationspolymer **3** der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{FeL}_2^1]_n$  ( $\text{HL}^1 = \text{1}$ ,  $\text{FeL}_2^1 = \text{5}$ )<sup>[1]</sup>.

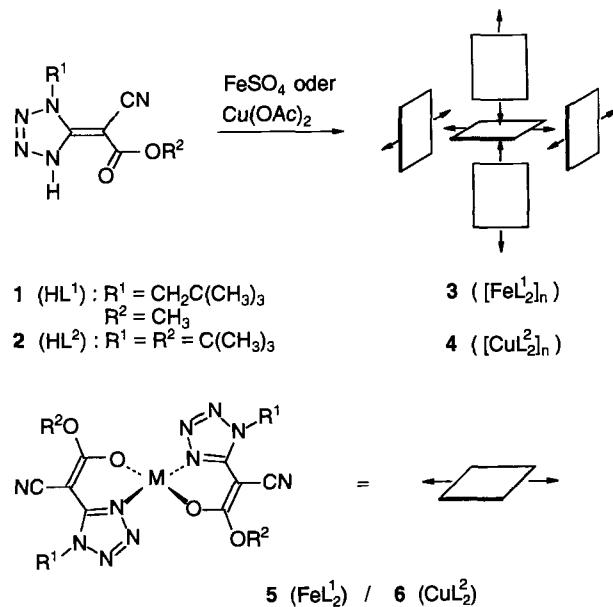
Der Strukturbeweis für das Koordinationspolymer **3** stützt sich im wesentlichen auf das Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe, das bei 1.6 K ohne äußeres Magnetfeld magnetische Hyperfeinwechselwirkung, hervorgerufen durch spontane magnetische Ordnung, aufweist. Eine eindeutige Aussage zugunsten einer 2D- bzw. 3D-Verknüpfung der  $\text{FeL}_2^1$ -Monomere **5** steht noch aus, da es bisher nicht gelang, von **3** Einkristalle zu züchten.

**Ergebnisse und Diskussion**

Wir haben nun eine methanolische Kupfer(II)-acetat-Lösung mit einer Lösung von (*E*)-(1-*tert*-Butyl-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden)cyanessigsäure-*tert*-butylester (**2**)<sup>[4]</sup> ( $\text{HL}^2$ ) umgesetzt und erhielten einen olivgrünen Niederschlag, der in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln nur schwer löslich ist. Nach der Mikroanalyse handelt es sich bei dem erhaltenen

Produkt um die Verbindung **4** der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{CuL}_2^2]_n$  ( $\text{HL}^2 = \text{2}$ ,  $\text{CuL}_2^2 = \text{6}$ ).

Die Entstehung des Koordinationspolymers **4** lässt sich verstehen, wenn man von der intermediären Bildung des



koordinativ ungesättigten Kupfer(II)-Bausteins **6** ausgeht. Die Verknüpfung der aufgrund der beiden CN-Gruppen zweizähnigen Monomere **6** untereinander sättigt das Kupfer(II)-Zentrum von **6** koordinativ ab, wobei sich das entsprechende Koordinationspolymer **4** bildet.

Die exakte Struktur von **4** wurde röntgenographisch bestimmt<sup>[5]</sup>. Demnach ist das zentrale Cu-Atom in Form einer leicht verzerrten tetragonalen Bipyramide koordiniert. Aus den erhaltenen Strukturdaten geht ferner eindeutig hervor, daß **4** im Kristall als 3D-Koordinationspolymer vorliegt (Abb. 1). Die 3D-Verknüpfung erfolgt über die N-Atome der Cyanogruppen der Liganden **L**<sup>2</sup> ( $HL^2 = \mathbf{2}$ ); der Cu—N-Abstand beträgt 251.9 pm. Bestechend ist der durch *spontane Selbstorganisation*<sup>[6]</sup> zu erzielende Ordnungsgrad der 3D-Verknüpfung der  $S_2$ -symmetrischen Monomere **6**, erkennbar an der hohen Symmetrie [Raumgruppe  $\overline{R}\bar{3}$ ; jedes Cu(II)-Ion liegt auf einem globalen Inversionszentrum] von **4**.

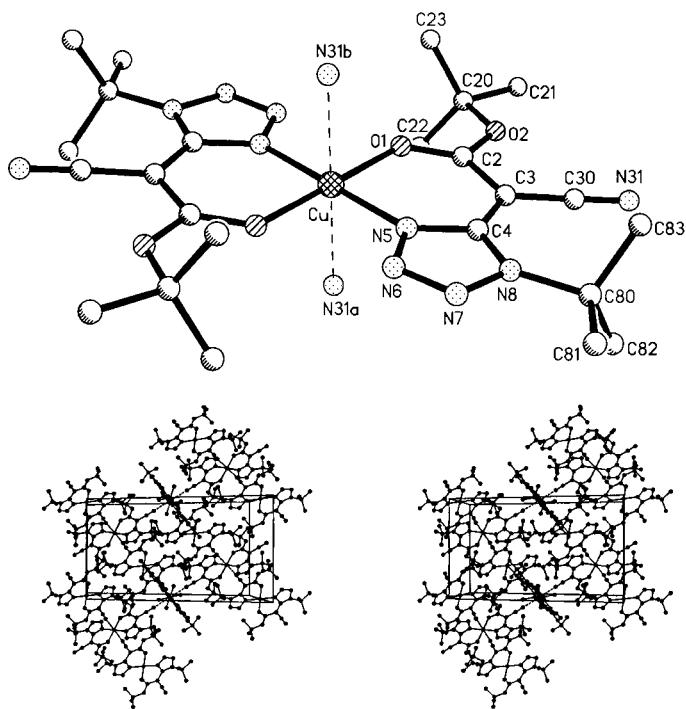


Abb. 1. Oben: Struktur von Monomer **6** des Koordinationspolymers **4** im Kristall (ohne H Atome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cu—O(1) 194.8(1), Cu—N(5) 196.5(1), Cu—N(31b) 251.9(2); O(1)—Cu—N(5) 87.7(1), O(1)—Cu—N(31b) 92.3(1), N(31b)—Cu—N(5') 89.0(1). Unten: Stereoansicht der Kristallpackung von **4**. Das eingeschlossene Dichlormethan ist fehlgeordnet und ist nicht dargestellt

Die Austauschwechselwirkung zwischen den Cu(II)-Ionen des Polymers **4** scheint schwächer zu sein als im polymeren Eisen(II)-Komplex **3**. Magnetische Messungen an **4** in einem SQUID-Suszeptometer bei  $B = 1$  T zeigen im Rahmen der experimentellen Genauigkeit ein reines Curie-Weiss-Verhalten im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 20–2 K. Lediglich die EPR-Spektren von **4** geben Hinweise auf Austauschkopplung im Polymer. Das Tieftemperaturspektrum (10 K) einer Pulverprobe von **4** zeigt ein isotropes Signal bei  $g = 2.1$  mit einer relativ geringen apparenten Linienbreite von 12 mT (Spitze-Spitze) und einer Linien-

form, die zwischen Gauß- und Lorentz-Form liegt (Abb. 2 links). Dagegen liefert der Komplex **4**, gelöst in DMSO, ein axial aufgespaltenes EPR-Spektrum mit  $g$ -Werten  $g_\perp = 2.29$ ,  $g_\parallel = 2.09$  und Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_\perp = 16.5$  mT,  $a_\parallel = 3.0$  mT (Abb. 2 rechts). Die Isotropie und die besondere Form der Linie des Polymerspektrums deuten wir als Resultat einer Verschmälerung des eigentlichen, anisotropen Spektrums der individuellen Cu(II)-Komplexe aufgrund von Austausch-vermittelten, schnellen Spinsfluktuationen („exchange narrowing“). Die Tatsache, daß der Effekt überhaupt beobachtbar ist und die Austauschwechselwirkung somit offensichtlich intermolekulare Dipolwechselwirkungen der typischen Größenordnung von  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  cm $^{-1}$  dominiert, führt uns zu einer Abschätzung der Kopplungskonstante  $J$  in **4** von  $< 10^{-1}$ – $1$  cm $^{-1}$ <sup>[8]</sup>.

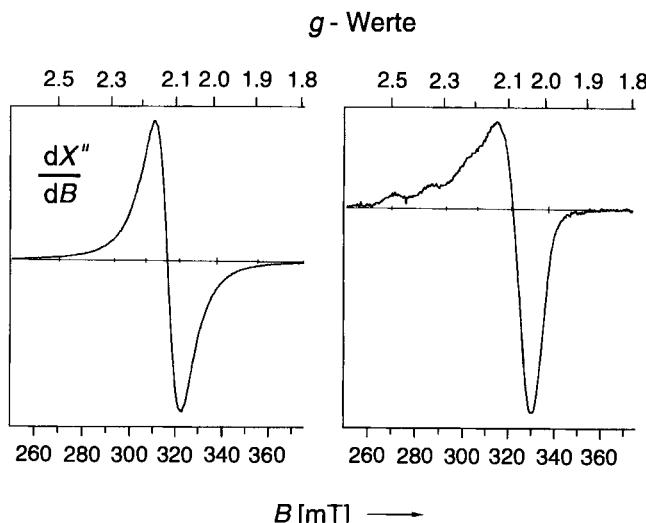


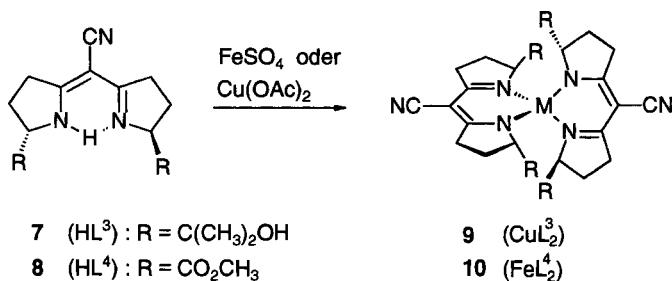
Abb. 2. Links: EPR-Spektrum einer Pulverprobe der Verbindung **4**, aufgenommen bei 10 K; Frequenz 9.4378 GHz, Leistung 2 mW. Rechts: EPR-Spektrum einer Lösung von **4** in DMSO, aufgenommen bei 10 K; Frequenz 9.4323 GHz, Leistung 2  $\mu$ W

Einer Röntgen-Strukturanalyse zufolge bildet das Semicorrin **7** ( $HL^3$ ) im Gegensatz zu dem strukturanalogen Liganden **2** ( $HL^2$ ) mit Cu(II)-Ionen anstelle eines 3D-koordinationspolymeren Komplexes den einkernigen, verzerrt tetraedrischen Cu(II)-Komplex **9**<sup>[9,10]</sup>.

Dieser Befund läßt vermuten, daß Semicorrin-Liganden wie **7** in der Lage sein sollten, auch Fe(II)-Ionen wirkungsvoll abzuschirmen, so daß ähnlich wie bei Kupfer auch im Falle von Eisen anstelle von CN-verbrückten Koordinationspolymeren  $[FeL^3]_n$  einkernige, verzerrt tetraedrische Fe(II)-Komplexe zu erwarten wären.

Um dies zu prüfen, haben wir eine wäßrige Fe(II)-sulfat-Lösung mit Diethylether überschichtet, in dem wir zuvor eine äquivalente Menge Semicorrin **8**<sup>[9]</sup> ( $HL^4 = \mathbf{8}$ ) gelöst hatten. Nach ca. drei Tagen erhielten wir an der Phasengrenze gelbgrüne Kristalle der allgemeinen Zusammensetzung  $FeL_2^4$ . Aufgrund der Röntgenstruktur (Abb. 3) handelt es sich dabei um Molekül-Kristalle des einkernigen Fe(II)-Komplexes **10** und nicht um ein Koordinationspolymer. Dies geht u.a. daraus hervor, daß **10** in fast allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist.

In **10** ist das zentrale Fe(II)-Ion von zwei Semicorrin-Liganden  $L^4$  ( $HL^4 = \mathbf{8}$ ) umgeben (Abb. 3). Die vier koordinierenden N-Atome



liegen in den Ecken eines verzerrten Tetraeders. Die Ebenen der beiden Liganden sind relativ zueinander um einen Winkel von 100.6° [Torsionswinkel: Winkel zwischen den Normalen der Flächen N(1)–Fe–N(2) und N(3)–Fe–N(4)] verdreht und um einen Winkel von 155.7° [Neigungswinkel C(9)–Fe–C(18)] zueinander gekippt. Die beobachtete Koordinationsgeometrie ist für Fe(II)-Ionen außergewöhnlich<sup>[11]</sup> und Resultat der gegenseitigen sterischen Beeinflussung der Methoxycarbonyl-substituierten Hydropyrrol-Ringe, die eine planare Anordnung der vier N-Atome und somit die Entstehung eines 3D-Koordinationspolymers unter Beteiligung der CN-Gruppen von L<sup>4</sup> verhindern.

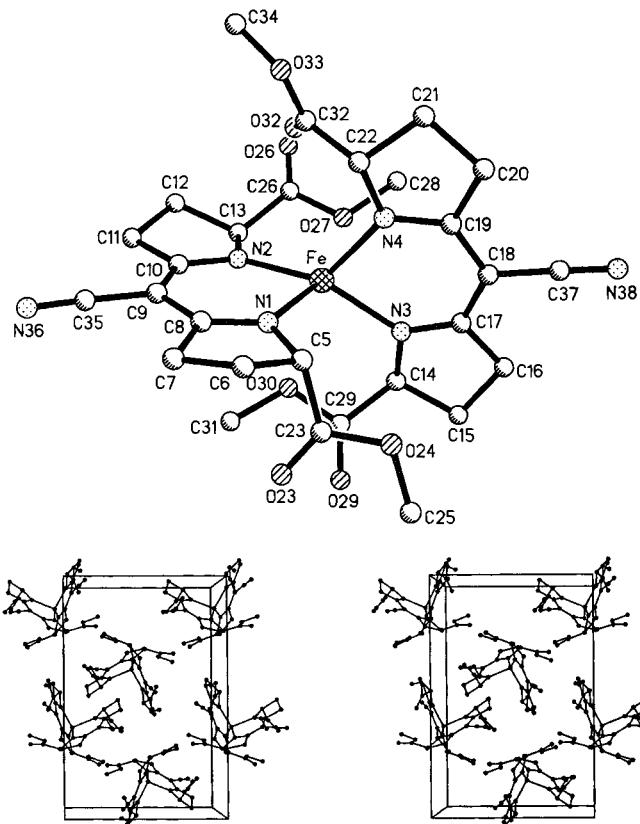


Abb. 3. Oben: Struktur von **10** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Fe–N(1) 205.7(5), Fe–N(2) 204.1(5), Fe–N(3) 205.5(5), Fe–N(4) 203.6(5); N(1)–Fe–N(2) 88.5(2), N(1)–Fe–N(3) 115.4(2), N(1)–Fe–N(4) 99.1(2), N(2)–Fe–N(3) 133.4(2), N(2)–Fe–N(4) 127.7(2), N(3)–Fe–N(4) 89.4(2). Unten: Stereoansicht der Kristallpackung von **10**

In Einklang mit der Röntgenstruktur stehen das EPR- und Mößbauer-Spektrum von **10**. Eine Pulverprobe von **10** zeigt ein für magnetisch isoliertes, tetraedrisch koordiniertes High-Spin-Eisen(II) ( $S = 2$ ) mit kleiner Nullfeldaufspaltung typisches EPR-

Spektrum mit extrem breitem Resonanzsignal bei niedrigem Feld (Abb. 4 links). Die Mößbauer-Spektren von Pulverproben der Verbindung **10** zeigen im Temperaturbereich 1.6–300 K ein nahezu temperaturunabhängiges Quadrupoldoublett mit der Aufspaltung  $\Delta E_Q(4.2 \text{ K}) = 1.79 \text{ mms}^{-1}$  und mit der für High-Spin-Eisen(II)-Komplexe mit quasi-tetraedrischer<sup>[12]</sup> Anordnung von O- bzw. N-Liganden typischen Isomerieverschiebung  $\delta(4.2 \text{ K}) = 0.93 \text{ mms}^{-1}$  (Abb. 4 rechts). Spinkopplung wurde mit beiden Methoden in **10** nicht beobachtet.

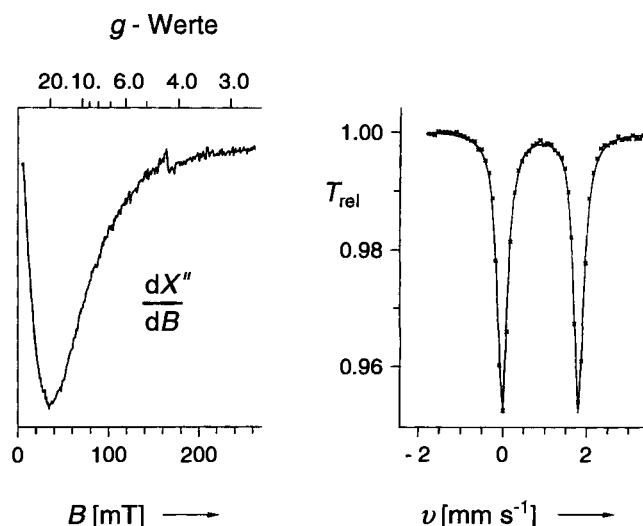


Abb. 4. Links: EPR-Spektrum einer Pulverprobe der Verbindung **10** aufgenommen bei 10 K; Frequenz 9.4356 GHz, Leistung 2 mW. Rechts: Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe der Verbindung **10** aufgenommen bei 4.2 K. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit Lorentzlinien. Quadrupolaufspaltung:  $\Delta E_Q = 1.79 \text{ mms}^{-1}$ , Isomerieverschiebung:  $\delta = 0.93 \text{ mms}^{-1}$

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heiztischmikroskop (Monoskop VS Fa. Bock, Frankfurt/Main). — IR: Acculab 1, 3 und 8 (Fa. Beckman). — UV: Spektrophotometer DU-64 (Fa. Beckman). — <sup>1</sup>H-NMR: JNM-GX-400-FT (TMS int.) (Fa. Jeol). — <sup>13</sup>C-NMR: JNM-GC-400-FT (100.5 MHz, TMS int.) (Fa. Jeol). — MS: Varian-MAT CH-48; Direkteinlaß, 70 eV. — Die Elementaranalysen führte Frau R. Schmidt mit einem CHN-Mikroautomat der Firma Heraeus aus. Der Metallgehalt wurde gravimetrisch bestimmt von Frau I. Beetz, Mikroanalytisches Laboratorium, Industriestr. 10, 8640 Kronach.

(E)-Cyan-[1-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden]jessigsäure-(1,1-dimethylethyl)ester (**2**): Synthese analog Lit.<sup>[14]</sup> Eine Lösung von 4.0 g (62 mmol) Natriumazid in 100 ml DMSO (100°C) wird zu einer Lösung von 17.0 g (62 mmol) 2-Cyan-3-(1,1-dimethylethylamino)-3-(methylthio)acrylsäure-(1,1-dimethylethyl)-ester (Keten-N,S-acetal) in 100 ml Acetonitril getropft. Es wird 67 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt auf 20°C abkühlen, trägt das Reaktionsgemisch in 1500 g Eis/Wasser ein, säuert mit 90 ml 20proz. Essigsäure an, saugt den Niederschlag auf einer Fritte ab und kristallisiert aus Ethanol um. **2** (18%) steht mit seinem Tautomer (82%) im Gleichgewicht. Gesamtausb. 13.7 g (83%), farblose Nadeln, Schmp. 139°C (Ethanol). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2190 \text{ cm}^{-1}$  (CN,

sehr schwach); 1740 (C=O). — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 273 nm (3.23). — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 265 (1.4) [M<sup>+</sup>].

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (265.3) Ber. C 54.33 H 7.22 N 26.40  
Gef. C 54.19 H 6.95 N 27.09

**2:** <sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.55 [s, 9H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.86 [s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], NH (nicht erkennbar). — <sup>13</sup>C-NMR: (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.26 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.66 [NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52.02 (=CC<sub>2</sub>), 63.51 [NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 81.83 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 120.29 (CN), 149.24 (N<sub>2</sub>C=), 169.64 (C=O).

Tautomer: *Cyan[1-(1,1-dimethylethyl)-1H-tetrazol-5-yl]essigsäure-(1,1-dimethylethyl)ester:* <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.52 [s, 9H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.80 [s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 5.49 (s, 1H, CH). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.50 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.73 [NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 36.58 (CH), 62.93 [NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 87.14 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 112.17 (CN), 145.38 (N<sub>2</sub>C), 159.86 (C=O). Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Signale erfolgte mit Hilfe eines DEPT-Spektrums.

*Bis{2-cyan-1-(1,1-dimethylethoxy)-2-[1-(1,1-dimethylethyl)-1H-tetrazol-5-yl]ethen-1-olato-O,N'}* kupfer(II), 3D-Polymer (**4**): Zu einer Lösung von 0.20 g (1 mmol) Cu(Oac)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O in 40 ml wasserfreiem Methanol gibt man 0.53 g (2 mmol) **2** und röhrt 4 h bei Raumtemp. Der entstehende spektrenreine Niederschlag wird auf einer P4-Fritte gesammelt, mit wenig Diethylether gewaschen und im Ölumpenvakuum bei 60°C getrocknet. Ausb. 0.53 g (90%), olivgrüne Mikrokristalle, Schmp. >250°C. — IR (KBr): ν = 2190 cm<sup>-1</sup> (CN), 1565 (C=C), 1490 (N=N). — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 271 nm (4.52), 230 (4.55). — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 591 (0.3) [M<sup>+</sup>, Monomer **6**].

C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>CuN<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (592.2) Ber. C 48.68 H 6.13 N 23.65  
Gef. C 48.72 H 6.12 N 23.89

*Kristallstrukturanalyse<sup>[13]</sup> von **4**:* Türkisgrüne Lamellen aus Dichlormethan/Diethylether. Einkristall mit 0.35 × 0.65 × 0.25 mm<sup>3</sup>. Summenformel C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>CuN<sub>10</sub>O<sub>4</sub> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Molmasse 677.10. — a = 2544.6(2), c = 1259.8(1) pm, V = 7064(1) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Z = 9, d(ber.) = 1.432 g cm<sup>-3</sup>. Kristallsystem: trigonal rhomboedrisch, Raumgruppe R3. Diffraktometer: Siemens R3m/V. Strahlung: Mo<sub>Kα</sub>, λ =

Tab. 1. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}}$  ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] von **4** ( $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \alpha_i \alpha_j$ )

	x	y	z	U(eq)
Cu	5000	0	0	34(1)
O(1)	5367(1)	-118(1)	-1267(1)	38(1)
O(2)	6061(1)	-25(1)	-2455(1)	48(1)
C(2)	5894(1)	181(1)	-1622(1)	33(1)
C(3)	6362(1)	751(1)	-1256(1)	32(1)
C(4)	6261(1)	1048(1)	-379(1)	31(1)
N(5)	5738(1)	795(1)	162(1)	36(1)
N(6)	5780(1)	1193(1)	922(2)	55(1)
N(7)	6300(1)	1672(1)	877(2)	59(1)
N(8)	6617(1)	1601(1)	70(1)	40(1)
C(20)	5683(1)	-643(1)	-2891(2)	50(1)
C(21)	6092(1)	-653(1)	-3760(3)	87(2)
C(22)	5569(1)	-1104(1)	-2041(2)	72(1)
C(23)	5104(1)	-711(1)	-3355(2)	68(1)
C(30)	6920(1)	989(1)	-1812(2)	38(1)
N(31)	7361(1)	1162(1)	-2283(2)	55(1)
C(80)	7251(1)	2120(1)	-134(2)	46(1)
C(81)	7370(1)	2635(1)	641(2)	74(1)
C(82)	7704(1)	1907(1)	83(2)	60(1)
C(83)	7285(1)	2351(1)	-1264(2)	54(1)
C1	361(4)	758(3)	311(6)	260(3)
C	0	0	0	529(30)

71.073 pm; Programmsystem: Siemens SHELXTL PLUS (Micro VAXII); Monochromator: Graphit. Meßmethode: Wyckoff Scan; Meßbereich [Θ]: 1.75 bis 27.5°. Ausschnitt des reziproken Gitters:  $h = 0$  bis 28,  $k = 0$  bis 28,  $l = -16$  bis 16. Anzahl der gemessenen Intensitäten 3842; Anzahl der unabhängigen Reflexe 3600; Anzahl der Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  3215. Linearer Absorptionskoeffizient 0.91 mm<sup>-1</sup>. Absorptionskorrektur: Ψ-Scan. Verhältnis  $F/\text{Parameter}$  17.47,  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.037$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ . Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten enthält Tab. 1.

*Bis[(1S,9S)-5-cyan-1,9-bis(methoxycarbonyl)semicorrinato/eisen(II)] (10):* Eine Lösung von 0.83 g (3 mmol) FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O in 60 ml entgastem Wasser wird vorsichtig mit einer Lösung von 0.87 g (3 mmol) **8**<sup>[9]</sup> in 60 ml wasserfreiem Diethylether unter Stickstoff überschichtet. Man läßt 60 h bei Raumtemp. ohne Rühren stehen. Die wäßrige und etherische Phase werden entfernt, die spektrenreinen, gelbgrünen Nadeln auf einer P4-Fritte gesammelt, mit wenig Diethylether gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Ausb. 0.52 g (54%), gelbgrüne Nadeln, Schmp. >185°C (Zers.). — IR (KBr): ν = 2180 cm<sup>-1</sup> (CN), 1740 (C=O), 1550, 1480 (C=N

Tab. 2. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}}$  ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] von **10** ( $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \alpha_i \alpha_j$ )

	x	y	z	U(eq)
Fe	4479(1)	8744(1)	2597(1)	49(1)
N(1)	3039(3)	9142(2)	2296(5)	52(2)
N(2)	4452(4)	8325(3)	1025(4)	50(2)
N(3)	4697(4)	8336(3)	4172(4)	53(2)
N(4)	5202(3)	9622(3)	3101(4)	52(2)
C(5)	2460(5)	9515(3)	3159(6)	61(3)
C(6)	1621(5)	9910(3)	2518(7)	75(3)
C(7)	1494(5)	9497(3)	1434(5)	69(3)
C(8)	2504(5)	9122(3)	1350(6)	55(2)
C(9)	2826(4)	8772(3)	355(5)	52(2)
C(10)	3747(5)	8409(3)	237(5)	50(2)
C(11)	4043(5)	8055(4)	-854(6)	74(3)
C(12)	5166(5)	7887(4)	-672(6)	79(3)
C(13)	5267(5)	7872(4)	609(5)	60(3)
C(14)	4464(5)	7617(3)	4469(5)	61(2)
C(15)	4491(6)	7595(4)	5754(5)	82(3)
C(16)	5204(6)	8176(4)	6041(6)	77(3)
C(17)	5126(4)	8649(4)	5033(5)	57(2)
C(18)	5518(5)	9316(4)	5050(5)	62(2)
C(19)	5542(6)	9779(4)	4123(6)	61(3)
C(20)	5931(6)	10507(4)	4217(6)	84(3)
C(21)	5988(6)	10747(4)	2986(6)	93(3)
C(22)	5270(5)	10233(3)	2384(7)	68(2)
C(23)	1986(5)	9006(4)	3951(6)	64(3)
O(23)	1372(4)	8570(3)	3690(4)	91(2)
O(24)	2293(4)	9092(3)	5032(4)	84(2)
C(25)	1825(6)	8617(5)	5820(6)	99(4)
C(26)	6305(5)	8058(3)	1046(6)	57(2)
O(26)	7086(3)	8075(3)	541(4)	74(2)
O(27)	6237(3)	8187(2)	2178(3)	67(2)
C(28)	7177(5)	8406(4)	2709(6)	92(3)
C(29)	3452(5)	7371(3)	3976(6)	60(3)
O(29)	2766(4)	7109(3)	4464(4)	82(2)
O(30)	3476(3)	7480(2)	2853(4)	65(2)
C(31)	2560(5)	7289(3)	2238(6)	70(3)
C(32)	5661(6)	10047(4)	1207(6)	72(3)
O(32)	5996(6)	9518(3)	931(5)	116(3)
O(33)	5660(5)	10601(3)	569(5)	105(3)
C(34)	6097(7)	10520(4)	-533(6)	105(4)
C(35)	2131(5)	8762(4)	-569(5)	62(2)
N(36)	1550(4)	8753(4)	-1296(5)	80(2)
C(37)	5963(6)	9560(4)	6076(7)	82(3)
N(38)	6306(6)	9747(5)	6904(6)	125(4)

bzw. C=C). — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 424 nm (2.83), 290 (4.33), 226 (4.52). — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 636 (100) [M<sup>+</sup>].



Ber. C 52.84 H 5.07 Fe 8.78 N 13.20

Gef. C 52.60 H 5.17 Fe 8.80 N 13.20

**Kristallstrukturanalyse<sup>[13]</sup> von 10:** Gelbgrüne Nadeln. Einkristall mit 0.2 × 1.0 × 0.1 mm<sup>3</sup>. Summenformel C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>8</sub>, Molmasse 636.46. —  $a = 1300.7(3)$ ,  $b = 1939.6(4)$ ,  $c = 1191.0(2)$  pm,  $V = 3005(1) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d(\text{ber.}) = 1.407$  g × cm<sup>-3</sup>. Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Diffraktometer: Siemens R3m/V. Strahlung: Mo<sub>Kα</sub>,  $\lambda = 71.073$  pm; Programmsystem: Siemens SHELXTL PLUS (Micro VAXII); Monochromator: Graphit. Meßmethode: Wyckoff Scan; Meßbereich [ $\Theta$ ]: 1.75 bis 27.5°. Ausschnitt des reziproken Gitters:  $h = 0$  bis 16,  $k = 0$  bis 25,  $l = 0$  bis 15. Anzahl der gemessenen Intensitäten 3890; Anzahl der unabhängigen Reflexe 3864; Anzahl der Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  2649. Linearer Absorptionskoeffizient 0.56 mm<sup>-1</sup>. Absorptionskorrektur: Ψ-Scan. Verhältnis F/Parameter 6.81,  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.045$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ . Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten enthält Tab. 2.

\* Herrn Professor Ekkehard Winterfeldt zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>[11]</sup> I. Mitteilung: R. W. Saalfrank, C.-J. Lurz, K. Schobert, O. Struck, E. Bill, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1499–1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1494–1496.

<sup>[12]</sup> R. W. Saalfrank, C.-J. Lurz, J. Hassa, D. Danion, L. Toupet, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 595–608.

<sup>[13]</sup> Vgl. hierzu T. B. Karpishin, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 486–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 466 bis 468.

<sup>[14]</sup> R. T. Chakrasali, H. Ila, H. Junjappa, *Synthesis* **1988**, 453–455.

<sup>[15]</sup> Vgl. hierzu D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew.*

*Chem.* **1992**, *104*, 439–441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 430–432.

<sup>[16]</sup> Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes spezieller Struktur unter den richtigen Randbedingungen (Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel) aus labilen, einkernigen Metallkomplexen und mehrzähligen Liganden.<sup>[7]</sup>

<sup>[7]</sup> J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095–1097; L. A. Iborra, R. H. Holm, *Science* **1980**, *209*, 223–235; K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179–1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153–1172; R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851–853; R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 292–295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 311–314.

<sup>[8]</sup> A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange-Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**, S. 139–150.

<sup>[9]</sup> H. Fritsch, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1541–1552.

<sup>[10]</sup> Vgl. hierzu J. Hall, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1–6.

<sup>[11]</sup> Vgl. hierzu K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3905–3913; P. N. Hawker, M. V. Twigg in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson), 1. Aufl., Pergamon Press, New York, Frankfurt, **1987**, Bd. 4, Kap. 44, S. 1179–1288.

<sup>[12]</sup> W. M. Reiff in *Mößbauer Effect Methodology* (Hrsg.: I. J. Grunerman, C. W. Seidel), Plenum, New York, London, **1973**, Bd. 8, S. 89ff.

<sup>[13]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen von **4** und **10** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56029, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[207/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**2:** 142041-90-5 / **4:** 142041-93-8 / **10:** 142041-94-9 / Keten-N,S-acetal: 142041-91-6 / Natriumazid: 26628-22-8