

**Hydrolyseprodukte des monomeren Aminkomplexes
(C₆H₁₅N₃)FeCl₃:
Die Struktur des octameren Eisen(III)-Kations von
[(C₆H₁₅N₃)₆Fe₈(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₁₂Br₇(H₂O)]Br · 8H₂O**

Von Karl Wieghardt*, Klaus Pohl, Ibrahim Jibril und
Gottfried Huttner

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Fe^{III}-Verbindungen in wässriger Lösung wird durch die Tendenz zur Hydrolyse und Kondensation von Fe(OH₂)₃³⁺ geprägt. Hydroxo- und oxoverbrückte Oligomere entstehen vor der Fällung von schwerlöslichem Fe₂O₃ · nH₂O^[1]. Oligomere mit mehr als drei Fe^{III}-Zentren wurden bisher nicht charakterisiert. Die Hydrolyse des monomeren Komplexes (tacn)FeCl₃ 1 (tacn = 1,4,7-Triaza-cyclononan) führt in Gegenwart von Acetat zum zweiker-nigen Komplex [(tacn)₂Fe₂(μ₂-O)(μ₂-CH₃CO₂)₂]²⁺ 2^[2]; in Abwesenheit von Acetat entsteht bei pH 9 das dimere, grüne [(tacn)₂Fe₂(H₂O)₂(μ₂-O)₂]²⁺ 3, das als Iodid oder PF₆- sowie ClO₄-Salz isoliert werden kann^[3a]. Die Hydrolyse von 1 bei 20°C (pH 9) in Gegenwart von Bromid führt innerhalb 24 h zu braunen Kristallen der Verbindung [(tacn)₆Fe₈(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₁₂]Br₈ · 9H₂O 4^[3b].

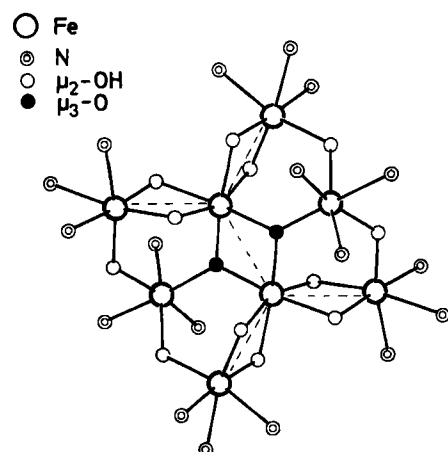


Abb. 1. Skelett des octameren Kations von 4 (nur Fe-, O- und N-Atome sind gezeichnet). Mittlere Abstände: Fe–N 2.17 Å, Fe–OH 1.98 Å, Fe–(μ₃-O) 1.93 Å. Kurze Fe···Fe-Abstände (gestrichelt eingezeichnet) 3.05 Å.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse von 4 zeigt, hat sich ein octamerer Fe^{III}-Kation gebildet^[4]. Darin sind nur sechs der acht Fe^{III}-Atome an einen Aminliganden gebunden (FeN₃O₃); zwei zentrale Fe^{III}-Atome sind verzerrt oktaedrisch von jeweils sechs O-Atomen umgeben. Die Eisenionen sind durch zwölf μ₂-Hydroxobridgen und durch zwei μ₃-Oxobridgen miteinander verknüpft (Abb. 1). Die cyclischen Aminliganden bilden eine hydrophobe „Oberfläche“ des komplexen Kations (Abb. 2). Es gibt fünf relativ kurze Fe···Fe-Abstände (≈305 pm), die durch Kantenverknüpfung der Oktaeder über Oxo- oder Hydroxobridgen entstehen, und acht längere (≈345 pm). Das Kation hat idealisierte C₃-Symmetrie.

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. K. Pohl
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum
Prof. Dr. G. Huttner, I. Jibril
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie
der Universität Konstanz

Die hohe Ionenladung 8+ wird im festen Zustand durch sieben assoziierte Br[−]-Ionen nahezu kompensiert. Diese Anionen sind durch elektrostatische Kräfte und H-Brückenbindungen (über NH- und OH-Gruppen) an das

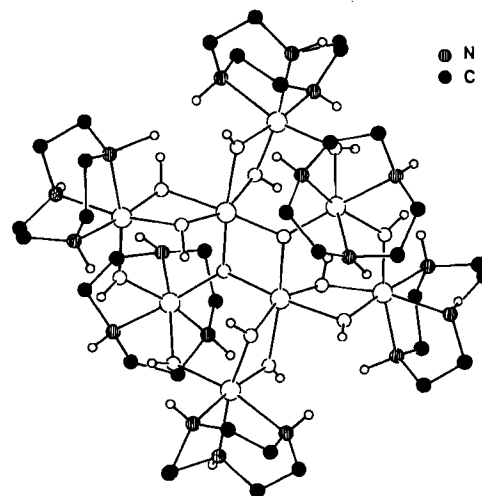


Abb. 2. Das komplexe Kation in 4 mit den 1,4,7-Triaza-cyclononanliganden.

Kation gebunden (Abb. 3); sechs davon sind idealisiert zentrosymmetrisch paarweise angeordnet. Nur das Pendant zu Br7 ist nicht vorhanden. Diese Position wird durch

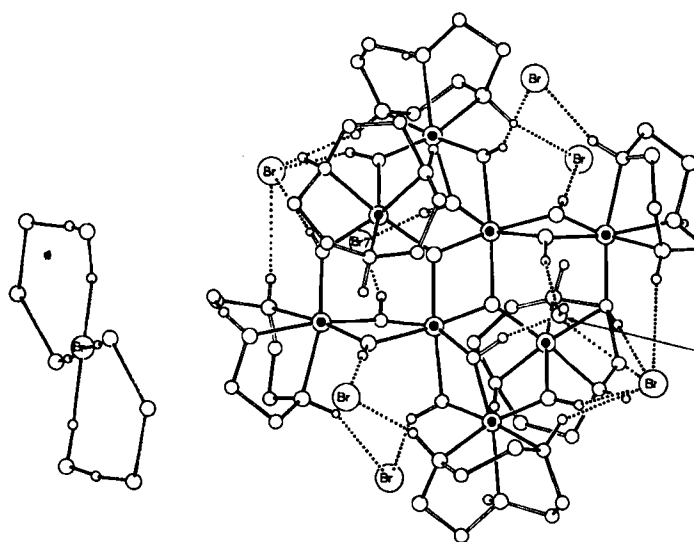
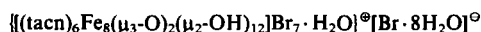


Abb. 3. Die Struktur von [(tacn)₆Fe₈(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₁₂]Br₇ · H₂O⁺ und [Br · 8H₂O][−].

ein H₂O-Molekül eingenommen, wodurch die C₃-Symmetrie des Kations zerstört wird (daher ist auch die Raumgruppe azentrisch P1 und nicht P1̄). Das Kation in 4 kann also als ein bromidionenträgendes komplexes Monokation betrachtet werden. Das Gegenion Br[−] besetzt ein idealisiertes Inversionszentrum (1/2, 1/2, 1/2). Es bindet acht H₂O-Moleküle, von denen vier direkte O–H···Br-Wechselwirkung aufweisen (Abb. 3); die übrigen vier H₂O-Moleküle sind mit den direkt koordinierten H₂O-Molekülen über O···H–O verknüpft (O···O-Abstände 270–280 pm).

Die Anordnung von Kationen und Anionen entspricht einem AB-Typ



mit einer verzerrten NaCl-Struktur.

Eingegangen am 22. September 1983 [Z 563]

CAS-Registry-Nummern:

1: 86823-88-3 / 3·2 I^o: 88271-92-5 / 3·2 PF₆^o: 88271-94-7 / 3·2 ClO₄^o: 88271-96-9 / 4: 88271-95-8.

[1] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Wiley-Interscience, New York 1980, S. 758; *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 773.

[2] K. Wieghardt, K. Pohl, W. Gebert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 727.

[3] Arbeitsvorschrift: a) $[(\text{tacn})_2\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O})_2(\text{OH})_2]\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.25 g $(\text{tacn})\text{FeCl}_2$ [2] werden in 20 mL H₂O und 2 mL Pyridin bei 25°C gelöst. Nach 15 min wird zur grünen Lösung 1 g NaI (oder KPF₆, NaClO₄) gegeben. Es fällt ein grüner Niederschlag (0.2 g) des Salzes mit dem Komplekxation 3 aus [μ_{eff} (103 K)=2.2, μ_{eff} (293 K)=2.6 μ_B pro Fe-Zentrum]. – b) $[(\text{tacn})_6\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_{12}]\text{Br}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: Eine analog a) bereitete grüne Lösung wird nach Zugabe von 5 g NaBr bei 20°C aufbewahrt. Aus der nach 12 h braunen Lösung wachsen in weiteren 12 h braune Kristalle (0.15 g) der salzartigen Verbindung 4. Das magnetische Moment von 4 folgt zwischen 103 und 293 K dem Curie-Weiß-Gesetz (μ_{eff} =3.72 μ_B ; θ =59.9 K). – Alle Salze ergaben korrekte Elementaranalysen.

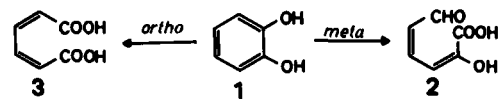
[4] Kristallstrukturanalyse von 4: C₃₆H₁₂₀O₂₃N₁₈Fe₈Br₇; P1, Z=1; a=10.522(7), b=14.05(1), c=15.00(1) Å, α =89.90(6), β =109.65(5), γ =109.27(6)°, V=1956 Å³ (T=-30°C); ρ_{ver} =1.92 g/cm³; MoK α , λ =0.71069 Å, Scan 2.0° < ω < 29.3°, 2° < 2θ < 42°; 4213 Reflexe (davon 3996 mit I > 2 σ (I)); direkte Methoden (SHELX-TL Revision 3.0). H-Atome der NH- und OH-Gruppen beobachtet sowie teilweise die der H₂O-Moleküle, die der CH₂-Gruppen unberücksichtigt. Aus 450 Parametern R₁=0.047, R₂=0.051. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50630, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Oxidative Spaltung von Brenzcatechin in meta-Stellung; eine Modellreaktion zur Spaltung durch Brenzcatechin-2,3-Dioxygenase??

Von Rudolf Müller und Franz Lingens*

Professor Heinrich Hellmann zum 70. Geburtstag gewidmet

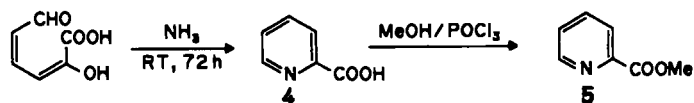
Brenzcatechin 1 kann oxidativ durch Enzyme auf zwei Wegen gespalten werden: entweder zwischen den Hydroxygruppen (ortho-Spaltung) oder neben den Hydroxygruppen (meta-Spaltung). Während die ortho-Spaltung zu cis,cis-Muconsäure 3 führt, ergibt die meta-Spaltung die relativ instabile 2-Hydroxymuconaldehydsäure 2, die leicht an ihrer intensiv gelben Farbe (λ_{max} (1 N NaOH)=375 nm) zu erkennen ist. Für die ortho-Spaltung wurden mehrere chemische Modellsysteme gefunden, bei



denen in der Regel Übergangsmetallkomplexe verwendet werden^[1]. Dagegen war die meta-Spaltung bisher auf nichtenzymatischem Wege nicht möglich. Über den Me-

chanismus dieser Reaktion ist daher auch nichts bekannt. Im folgenden wird erstmals beschrieben, wie eine meta-Spaltung auf chemischem Wege durchgeführt werden kann und wie die Struktur des instabilen Reaktionsproduktes bewiesen wurde.

Zu einer mit KO₂ gesättigten Dimethylsulfoxid(DMSO)-Lösung wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von Brenzcatechin in DMSO (1 mg/mL) gegeben. Es trat sofort eine tiefblaue Farbe auf, die innerhalb von etwa 10 min bei Raumtemperatur über grün nach gelb umschlug. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe des zweifachen Volumens an H₂O gestoppt. Nach Ansäuern mit HCl wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert; die organische Phase wurde mit 0.2 N NaOH rückextrahiert. Zur Abtrennung von restlichem DMSO und zur Reinigung der gelben Verbindung verdünnte man die alkalische Lösung zehnfach und chromatographierte sie über DEAE-Cellulose mit einem NaCl-Gradienten (0–7.5%). Die so erhaltenen gelben Fraktionen zeigten ein Spektrum, das zwischen 300 und 400 nm sowohl im Alkalischen (λ_{max} =375 nm) als auch im Sauren (λ_{max} =316 nm) dem des Produkts der enzymatischen meta-Spaltung von Brenzcatechin entsprach. Da 2 relativ instabil ist, wurde es zur weiteren Charakterisierung nach der Methode von Fujiwara et al.^[2] mit NH₃ versetzt. Nach 3 d war die gelbe Farbe verschwunden, und man erhielt, wie erwartet, das Spektrum der Picolinsäure 4. Sowohl in der



DC (Toluol/Dioxan/Eisessig 9:2:0.1) als auch in der HPLC (RP 8, 1% Essigsäure) zeigte die Verbindung die gleichen R_f-Werte wie authentische Picolinsäure. Zum endgültigen Strukturbeweis wurde die Verbindung nach Klosa^[3] mit Methanol/POCl₃ verestert. Mit der GC-MS-Kombination ergab sich im Gaschromatogramm ein Peak, dessen Retentionszeit und zugehöriges Massenspektrum (m/z 137, 4%, M⁺; 107, 23%, M-CH₂O; 79, 100%, M-COOCH₃) identisch mit denen des Picolinsäuremethylesters 5 sind.

Der Mechanismus der meta-Spaltung mit KO₂/DMSO ist noch ungeklärt. Da die Reaktion unter N₂ nicht abläuft, kann geschlossen werden, daß neben Hyperoxid (O₂^{•-}) und Brenzcatechin auch molekularer Sauerstoff beteiligt ist und daß es sich nicht um eine einfache Reaktion von Hyperoxid mit Brenzcatechin handelt. Inwieweit andere Sauerstoffspezies an der Reaktion mitwirken, kann noch nicht entschieden werden.

Von mehreren Autoren wurde Hyperoxid als mögliche Form des reaktiven Sauerstoffs in Dioxygenase-Reaktionen diskutiert^[4,5]. Dies legt die Vermutung nahe, daß die beschriebene Reaktion ein gutes Modell für Dioxygenase-Reaktionen ist.

Eingegangen am 23. September 1983 [Z 568]

[*] Prof. Dr. F. Lingens, Dr. R. Müller
Institut für Mikrobiologie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn G. Schwinger danken wir für die Massenspektren.

[1] L. Que, *Struct. Bonding* 40 (1980) 39.

[2] M. Fujiwara, L. A. Golovetva, Y. Saeki, M. Nozaki, O. Hayaishi, *J. Biol. Chem.* 250 (1975) 4848.

[3] J. Klosa, *Arch. Pharm.* 289 (1956) 125.

[4] T. Taniguchi, M. Sono, F. Hirata, O. Hayaishi, M. Tamura, K. Hayaishi, T. Iizuka, Y. Ishimura, *J. Biol. Chem.* 254 (1979) 3288.

[5] R. Mayer, J. Widom, L. Que, Jr., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 92 (1980) 285.