

**Hydrolyseprodukte des monomeren Aminkomplexes  
(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)FeCl<sub>3</sub>:  
Die Struktur des octameren Eisen(III)-Kations von  
[(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Fe<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>12</sub>]Br<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>Br · 8H<sub>2</sub>O**

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

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Fe<sup>III</sup>-Verbindungen in wässriger Lösung wird durch die Tendenz zur Hydrolyse und Kondensation von Fe(OH)<sub>6</sub><sup>3+</sup> geprägt. Hydroxo- und oxoverbrückte Oligomere entstehen vor der Fällung von schwerlöslichem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O<sup>11</sup>. Oligomere mit mehr als drei Fe<sup>III</sup>-Zentren wurden bisher nicht charakterisiert. Die Hydrolyse des monomeren Komplexes (tacn)FeCl<sub>3</sub>, 1 (tacn = 1,4,7-Triazacyclononan) führt in Gegenwart von Acetat zum zweikernigen Komplex [(tacn)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O)(μ<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 2<sup>[2]</sup>; in Abwesenheit von Acetat entsteht bei pH 9 das dimere, grüne [(tacn)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 3, das als Iodid oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup> sowie ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Salz isoliert werden kann<sup>[3a]</sup>. Die Hydrolyse von 1 bei 20°C (pH 9) in Gegenwart von Bromid führt innerhalb 24 h zu braunen Kristallen der Verbindung [(tacn)<sub>6</sub>Fe<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>12</sub>]Br<sub>7</sub> · 9H<sub>2</sub>O 4<sup>[3b]</sup>.

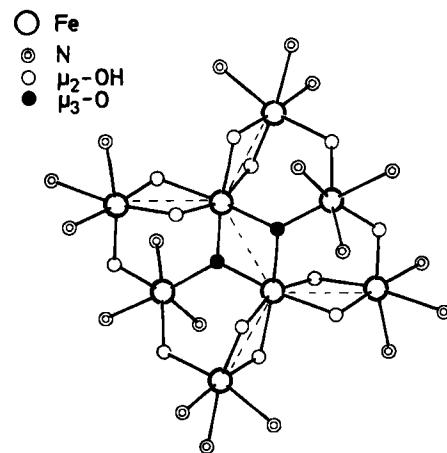


Abb. 1. Skelett des octameren Kations von 4 (nur Fe-, O- und N-Atome sind gezeichnet). Mittlere Abstände: Fe-N 2.17 Å, Fe-OH 1.98 Å, Fe-(μ<sub>3</sub>-O) 1.93 Å. Kurze Fe · · · Fe-Abstände (gestrichelt eingezeichnet) 3.05 Å.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse von 4 zeigt, hat sich ein octameres Fe<sup>III</sup>-Kation gebildet<sup>[4]</sup>. Darin sind nur sechs der acht Fe<sup>III</sup>-Atome an einen Aminliganden gebunden (FeN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>); zwei zentrale Fe<sup>III</sup>-Atome sind verzerrt oktaedrisch von jeweils sechs O-Atomen umgeben. Die Eisenionen sind durch zwölf μ<sub>2</sub>-Hydroxobrücke und durch zwei μ<sub>3</sub>-Oxobrücke 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 Hydroxobrücke entstehen, und acht längere (~ 345 pm). Das Kation hat idealisierte C<sub>1</sub>-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<sup>-</sup>-Ionen nahezu kompensiert. Diese Anionen sind durch elektrostatische Kräfte und H-Brückenbindungen (über NH- und OH-Gruppen) an das

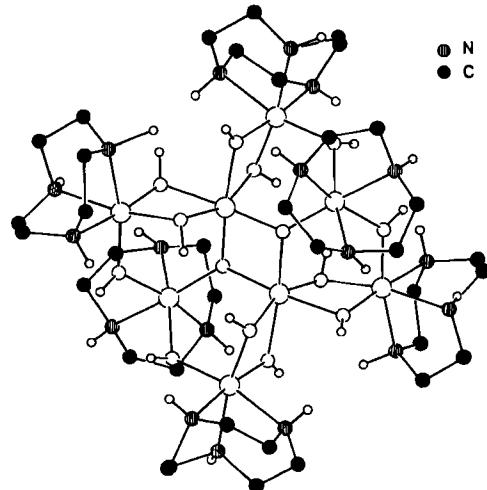


Abb. 2. Das komplexe Kation in 4 mit den 1,4,7-Triazacyclononanliganden.

Kation gebunden (Abb. 3); sechs davon sind idealisiert zentrosymmetrisch paarweise angeordnet. Nur das Pendant zu Br<sub>7</sub> ist nicht vorhanden. Diese Position wird durch

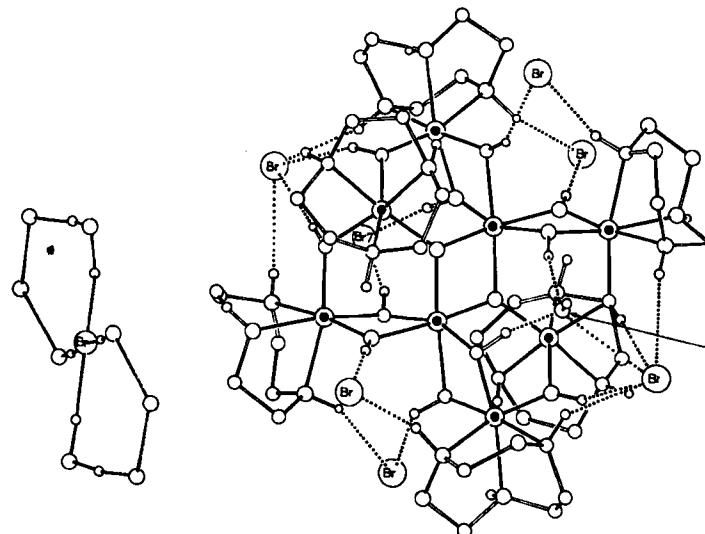
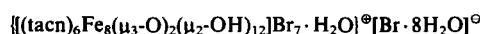


Abb. 3. Die Struktur von [(tacn)<sub>6</sub>Fe<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>12</sub>]Br<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O<sup>8+</sup> und [Br<sup>-</sup> · 8H<sub>2</sub>O]<sup>8-</sup>.

ein H<sub>2</sub>O-Molekül eingenommen, wodurch die C<sub>1</sub>-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<sup>-</sup> besetzt ein idealisiertes Inversionszentrum (1/2, 1/2, 1/2). Es bindet acht H<sub>2</sub>O-Moleküle, von denen vier direkte O-H · · · Br-Wechselwirkung aufweisen (Abb. 3); die übrigen vier H<sub>2</sub>O-Moleküle sind mit den direkt koordinierten H<sub>2</sub>O-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<sup>0</sup>: 88271-92-5 / 3 · 2 PF<sup>0</sup>: 88271-94-7 / 3 · 2 ClO<sup>0</sup>: 88271-96-9 / 4: 88271-95-8.

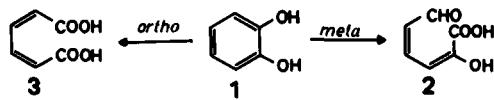
- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Wiley-Interscience, New York 1980, S. 758; *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 773.
- [2] K. Wieghardt, K. Pohl, W. Gebert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 727.
- [3] Arbeitsvorschrift: a)  $[(tacn)_2Fe_2(\mu_2-O)_2(OH_2)]I_2 \cdot H_2O$ : 0.25 g  $[(tacn)FeCl_3$ , [2] werden in 20 mL H<sub>2</sub>O und 2 mL Pyridin bei 25°C gelöst. Nach 15 min wird zur grünen Lösung 1 g NaI (oder KPF<sub>6</sub>, NaClO<sub>4</sub>) gegeben. Es fällt ein grüner Niederschlag (0.2 g) des Salzes mit dem Komplexkation 3 aus  $[\mu_{eff}(103 K) = 2.2, \mu_{eff}(293 K) = 2.6 \mu_B$  pro Fe-Zentrum]. - b)  $[(tacn)_6Fe_8(\mu_3-O)_2(\mu_2-OH)_1]Br_7 \cdot 9H_2O$ : 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 ( $\mu_{eff} = 3.72 \mu_B$ ;  $\theta = 59.9$  K). - Alle Salze ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [4] Kristallstrukturanalyse von 4:  $C_{36}H_{120}O_{23}N_{18}Fe_8Br_8$ ; P1, Z=1;  $a = 10.522(7)$ ,  $b = 14.05(1)$ ,  $c = 15.00(6)$  Å,  $\alpha = 89.90(6)$ ,  $\beta = 109.65(5)$ ,  $\gamma = 109.27(6)$ °,  $V = 1956$  Å<sup>3</sup> ( $T = -30$ °C);  $\rho_{ber} = 1.92$  g/cm<sup>3</sup>;  $\lambda_{max} = 0.71069$  Å, Scan 2.0°  $<\omega<29.3$ °,  $2^\circ < 2\theta < 42$ °; 4213 Reflexe (davon 3996 mit  $I > 2\sigma(I)$ ); direkte Methoden (SHELX-TL Revision 3.0). H-Atome der NH- und OH-Gruppen beobachtet sowie teilweise die der H<sub>2</sub>O-Moleküle, die der CH<sub>2</sub>-Gruppen unberücksichtigt. Aus 450 Parametern  $R_1 = 0.047$ ,  $R_2 = 0.051$ . 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 ( $\lambda_{max}$  (1 N NaOH) = 375 nm) zu erkennen ist. Für die *ortho*-Spaltung wurden mehrere chemische Modellsysteme gefunden, bei



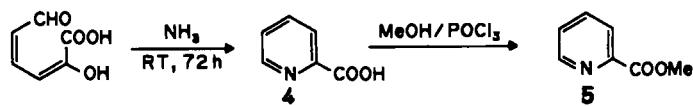
denen in der Regel Übergangsmetallkomplexe verwendet werden<sup>[1]</sup>. Dagegen war die *meta*-Spaltung bisher auf nichtenzymatischem Wege nicht möglich. Über den Me-

[\*] 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. Schlinger danken wir für die Massenspektren.

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 KO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O gestoppt. Nach Ansäuern mit HCl wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 ( $\lambda_{max} = 375$  nm) als auch im Säuren ( $\lambda_{max} = 316$  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.<sup>[2]</sup> mit NH<sub>3</sub> 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<sub>f</sub>-Werte wie authentische Picolinsäure. Zum endgültigen Strukturbeweis wurde die Verbindung nach Klosa<sup>[3]</sup> mit Methanol/POCl<sub>3</sub> verestert. Mit der GC-MS-Kombination ergab sich im Gaschromatogramm ein Peak, dessen Retentionszeit und zugehöriges Massenspektrum ( $m/z$  137, 4%,  $M^+$ ; 107, 23%,  $M - CH_2O$ ; 79, 100%,  $M - COOCH_2$ ) identisch mit denen des Picolinsäuremethylesters 5 sind.

Der Mechanismus der *meta*-Spaltung mit KO<sub>2</sub>/DMSO ist noch ungeklärt. Da die Reaktion unter N<sub>2</sub> nicht abläuft, kann geschlossen werden, daß neben Hyperoxid (O<sub>2</sub><sup>0</sup>) 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<sup>[4,5]</sup>. Dies legt die Vermutung nahe, daß die beschriebene Reaktion ein gutes Modell für Dioxygenase-Reaktionen ist.

Eingegangen am 23. September 1983 [Z 568]

- [1] L. Que, *Struct. Bonding* 40 (1980) 39.  
[2] M. Fujiwara, L. A. Golovleva, 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.