

Zur Reduktion des entstandenen Methioninsulfoxids zurück zu Methionin müssen normalerweise Reduktionsmittel wie Mercaptoethanol angewendet werden. Im Gegensatz dazu muß die Reduktion bei den bakteriellen Nicht-Häm-Haloperoxidasen nach dem vorgeschlagenen Mechanismus mit Halogenid-Ionen erfolgen, d. h. in Gegenwart von Bromid und dem organischen Halogenacceptor (2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-cyclohexandion) im Überschuß gegenüber  $\text{H}_2\text{O}_2$ , muß der Reaktionscyclus nach Verbrauch des gesamten  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf der Stufe des Methionins 1 stehen bleiben. Dies konnte durch Bromcyan-Spaltung und anschließende Elektrophorese<sup>[10]</sup> bestätigt werden.

Die gesamte Enzymreaktion ist sicherlich wesentlich komplexer, als es im Schema dargestellt ist. Es muß beispielsweise im aktiven Zentrum noch weitere Aminosäuren geben, die die nötige Polarisierung der S-O-Bindung während der Reaktion induzieren. Durch die Aufklärung der Struktur des aktiven Zentrums durch eine Röntgenstrukturanalyse lassen sich diese Aminosäuren bestimmen. Dazu wurde die Bromperoxidase bereits kristallisiert, und erste Strukturuntersuchungen an diesen Kristallen wurden durchgeführt<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 9. Juli 1991 [Z4785]

- [1] S. L. Neidleman, J. Geigert: *Biohalogenation: Principles, Basic Roles and Applications*, Ellis Horwood, Chichester, England 1986.
- [2] D. Rheder, *Angew. Chem.* 103 (1991) 152–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 148–167.
- [3] W. Wiesner, K.-H. van Pée, F. Lingens, *J. Biol. Chem.* 263 (1988) 13725–13732.
- [4] K.-H. van Pée, G. Sury, F. Lingens, *Biol. Chem. Hoppe Seyler* 368 (1987) 1225–1232.
- [5] Inkubation der Enzyme mit Cyanid: 5 mg mL<sup>-1</sup> Enzym wurden 6–8 h in 0.1 M Ammoniumacetatpuffer, pH 5.5, mit 20 mM NaBr, 8.8 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 100  $\mu\text{M}$  KCN inkubiert.
- [6] Elektrophorese nach: H. Schägger, G. von Jagow, *Anal. Biochem.* 166 (1987) 368–378.
- [7] BrCN-Spaltung: 100  $\mu\text{g}$  lyophilisiertes Enzym wurden ca. 15 h mit 100  $\mu\text{L}$  BrCN (10 mg mL<sup>-1</sup>) in 0.1 M HCl-Lösung oder in 50 mM Ammoniumacetatpuffer (für die BrCN-Spaltung der nativen Enzyme) inkubiert.
- [8] N. Brot, H. Weissbach in S. Patai, Z. Rappoport, C. Stirling (Hrsg.): *The Chemistry of Sulphones and Sulfoxides*, Wiley, Chichester, England 1988, S. 851–869.
- [9] I. Ookuni, A. Fry, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 4097–4101.
- [10] Methionin läßt sich von Methioninsulfoxid durch BrCN-Spaltung [7] und anschließende Elektrophorese [6] unterscheiden. Die BrCN-Spaltung ist nur bei Methionin möglich [8].
- [11] H. Sobek, T. Haag, O. Pfeifer, F. Lingens, D. Schomburg, K.-H. van Pée, *J. Mol. Biol.* 221 (1991) 35–37.

## Direkte Beobachtung des Zentralatoms in $[\text{C}\{\text{Au}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_6\}(\text{BF}_4)]$ durch $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie \*\*

Von Hubert Schmidbaur\*, Benno Brachthäuser und Oliver Steigelmann

Aus der Vorgeschichte der Hexakis(phosphanaurio)methanium(2+) -Kationen vom Typ  $[(\text{LAu})_6\text{C}]^{2+}$  mit hyperkoordiniertem zentralem Kohlenstoffatom<sup>[1]</sup> ist erkennbar,

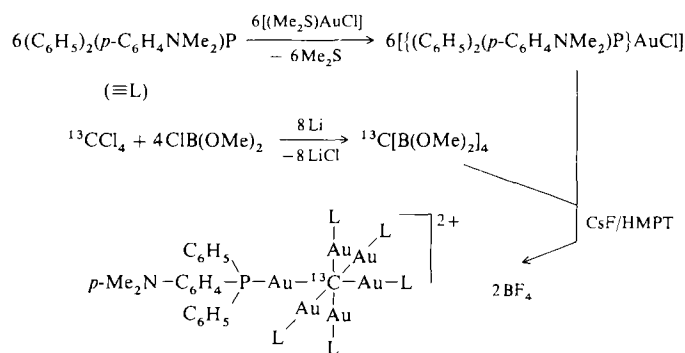
[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. B. Brachthäuser, Dipl.-Chem. O. Steigelmann  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und - durch Chemikalienspenden - der Degussa AG und der Heraeus GmbH gefördert. Wir danken Prof. M. Taylor, University of Auckland, Neuseeland, für hilfreiche Diskussionen, Prof. J. Shamir, Hebrew University, Jerusalem, und Prof. W. Preetz, Universität Kiel, für erste Raman-spektroskopische Messungen, sowie Frau Dr. S. Mronga und Herrn J. Balbach, TU München, für Hochfeld-NMR-Messungen.

daß dem direkten Nachweis des interstitiellen Atoms größte Bedeutung zukommt. Als in früheren Experimenten mit Goldclustern ein solcher sechskerniger Komplex ungeplant entstanden war, wurde seine Identität nicht erkannt und das Produkt ohne Zentralatom als  $[(\text{LAu})_6]^{2+}$  formuliert<sup>[2]</sup>. Da diese Stöchiometrie aber nach theoretischen Vorhersagen nicht zu oktaedrischer, sondern zu kantenverknüpfter Doppeltetraeder-Geometrie führen sollte<sup>[3]</sup>, kam es zu ersten Zweifeln an der Richtigkeit der Angaben, zumal die Synthese nicht reproduzierbar war<sup>[4]</sup>. Rechnungen ließen später erkennen, daß C-zentrierte oktaedrische Cluster durch eine besonders stabile Elektronenkonfiguration ausgezeichnet sein sollten<sup>[5]</sup>.

Nach der gezielten Synthese von Dikationen  $[(\text{LAu})_6\text{C}]^{2+}$  mit tertiären Phosphanen als Liganden L konnte das Vorhandensein des Zentralatoms zunächst nur über die hochauflösende Felddesorptions(FD)- und Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspektrometrie sicher nachgewiesen werden<sup>[1]</sup>. Zwar zeigte sich auch in den Röntgenbeugungsdiagrammen aller inzwischen mit dieser Methode untersuchten Komplexe<sup>[1, 6–8]</sup> jeweils die erwartete Elektronendichte im Zentrum des Clusters, doch kommt solchen Befunden angesichts der sechs großen Nachbaratome mit ihren noch größeren Liganden nur bedingt Beweiskraft zu. Ähnliches gilt für die IR/Raman- und UV/VIS-Spektren, den Diamagnetismus sowie die  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektren<sup>[1]</sup>.

Die direkte Beobachtung des zentralen C-Atoms durch NMR-Spektroskopie blieb also eine Herausforderung, nicht zuletzt auch deshalb, weil angesichts des ungewöhnlichen Bindungszustandes dieses Atoms, für den es keine Präzedenzfälle gibt, keine Vorhersagen von chemischer Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung möglich waren. Wir haben deshalb nun die Titelverbindung ausgehend von  $^{13}\text{C}$ -angereichertem  $^{13}\text{CCl}_4$  synthetisiert. Käufliches  $^{13}\text{CCl}_4$ <sup>[8]</sup> wurde aus Kostengründen mit  $\text{CCl}_4$  natürlicher Isotopenhäufigkeit auf einen  $^{13}\text{C}$ -Gehalt von 20% verdünnt und wie beschrieben<sup>[9]</sup> in  $^{13}\text{C}[\text{B}(\text{OCH}_3)_2]_4$  umgewandelt. NMR- und MS-Kontrolle dieses Produkts bestätigte den erwarteten  $^{13}\text{C}$ -Gehalt am Zentralatom. Als zweite Synthesekomponente wurde aus  $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ <sup>[10]</sup> der 1:1-Komplex mit AuCl hergestellt und analytisch sowie strukturell abgesichert (Ausbeute 97.5%, Fp = 218–220 °C (Zers.))<sup>[11]</sup> (Schema 1). Die p-Dimethylamino-Substituenten sollten Löslichkeit und Derivatisierbarkeit verbessern, um den Nachweis zu erleichtern. Die Umsetzung des  $\text{R}_3\text{PAuCl}$ -Komplexes mit  $^{13}\text{CCl}_4/\text{CCl}_4$  in Gegenwart von CsF in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) ergab mit 40% Ausbeute die Titelverbindung in Form farbloser Kristalle (Fp = 145–152 °C (Zers.)). Das FAB-Massenspektrum (Matrix Nitrobenzylalkohol) bestätigte mit m/z 1521.1 die (halbe) Masse des Dikations, das  $^{197}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektrum mit  $IS = 2.55 \text{ mm s}^{-1}$  und  $QS = 7.54 \text{ mm s}^{-1}$  die Äquivalenz der sechs Goldatome im festen Zustand (4 K).



Schema 1.

Die Gegenionen sind durch ein Quintettsignal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ( $^1J_{\text{BF}} = 7.6\text{ Hz}$ ) nachgewiesen.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (161.84 MHz) einer Lösung des Produkts in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 K tritt symmetrisch zu einem Singulett bei  $\delta = 25.50$  im Intensitätsverhältnis 10:80:10 das erwartete Satellitenpaar aus der  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Wechselwirkung auf mit der Kopplungskonstante  $^2J = 56.1\text{ Hz}$  (Abb. 1 oben). Erst in Kenntnis dieses Wertes konnte anschließend im Arenbereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (600 MHz-Gerät, 150.91 MHz) ein Septettsignal für das interstitielle C-Atom bei  $\delta = 137.27$  sicher identifiziert werden. Teile dieses Septetts sind in Spektren, die mit einem 400 MHz-Gerät aufgenommen wurden, bereits von den Signalen der Phenyl- und *p*-Dimethylaminophenyl-Gruppen teilweise überdeckt und deshalb schwer zu lokalisieren (Abb. 1 unten). Im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfährt die Resonanz des zentralen C-Atoms keine weitere Aufspaltung, während für alle übrigen Signale die erwarteten Multiplizitäten registriert werden. Gleiches gilt für das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[12]</sup>.

Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des Cluster-C-Atoms erscheint damit in einem völlig unerwarteten Bereich, da man bei der Koordination an Metalle insbesondere bei hohen Koordinationszahlen sowohl eine sehr starke, als auch eine extrem schwache Abschirmung hätte vermuten können. So wird z. B. die Resonanz des zentralen P-Atoms im verwandten Cluster-Dikation  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{P}]^{2+}$  bei sehr hohem Feld beobachtet<sup>[13]</sup>, während interstitielle C-Atome in typischen Carbonylübergangsmetall-Carbiden bei  $\delta = 450$  auftre-

ten<sup>[14]</sup>. Eine Deutung dieser Diskrepanzen ist erst aus theoretischen Berechnungen zu erwarten, die bei Schwermetallen – und insbesondere bei Gold – starke relativistische Effekte berücksichtigen müssen. Der skalare Betrag der Kopplungskonstante  $^2J_{\text{PAuC}}$  (ohne Vorzeichenbestimmung) ist dagegen weniger verwunderlich, da für Organogold-Verbindungen wie  $[(\text{R}_3\text{P})\text{AuCN}]$ ,  $[(\text{R}_3\text{P})\text{AuR}]$ ,  $[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}\{\text{CH}(\text{SiR}_3)_2\}]$  und  $[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}\{\text{C}(\text{SiR}_3)_3\}]$  Richtwerte zwischen 122.6 und 51.5 Hz gefunden wurden<sup>[15]</sup>. Die Ansiedlung im unteren Bereich entspricht dem elektronendefizitären Charakter des Clusters und einer formalen Hybridisierung des interstitiellen Atoms mit geringem s-Anteil<sup>[5]</sup>.

In Kenntnis der  $\delta$ - und  $J$ -Werte für die Titelverbindung konnte die Resonanz des Cluster-C-Atoms auch bei der nicht  $^{13}\text{C}$ -angereicherten Stammverbindung  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}](\text{BF}_4)_2$  gefunden werden ( $\delta = 55.3$ ,  $J = 54\text{ Hz}$ ).

NMR-spektroskopische Evidenz für das zentrale N-Atom in  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{N}]^+$ -Ionen wurde bei hoher Reinheit der Proben und geeigneten Anionen ( $\text{BF}_4^-$ ) durch Beobachtung einer 1:1:1-Tripletttaufspaltung des  $^{31}\text{P}$ -Signals erhalten ( $^2J_{^{31}\text{P}^{14}\text{N}} = 26\text{ Hz}$ )<sup>[16]</sup>. Für den Erfolg des Experiments ist hier, wie bei der Titelverbindung, ein durch hohe Lagesymmetrie des Zentralatoms bedingter Nullfeldgradient zwischen den Quadrupolkernen der Goldatome verantwortlich. Polarisierende Anionen und Verunreinigungen, die Austauschvorgänge induzieren können, führen zur Löschung der Kopplungsbilder. Anreicherung mit  $^{15}\text{N}$  sollte auch bei  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{N}]^+$  eine direkte Beobachtung des Zentralatoms ermöglichen.

Eingegangen am 3. Juli 1991 [Z 4774]

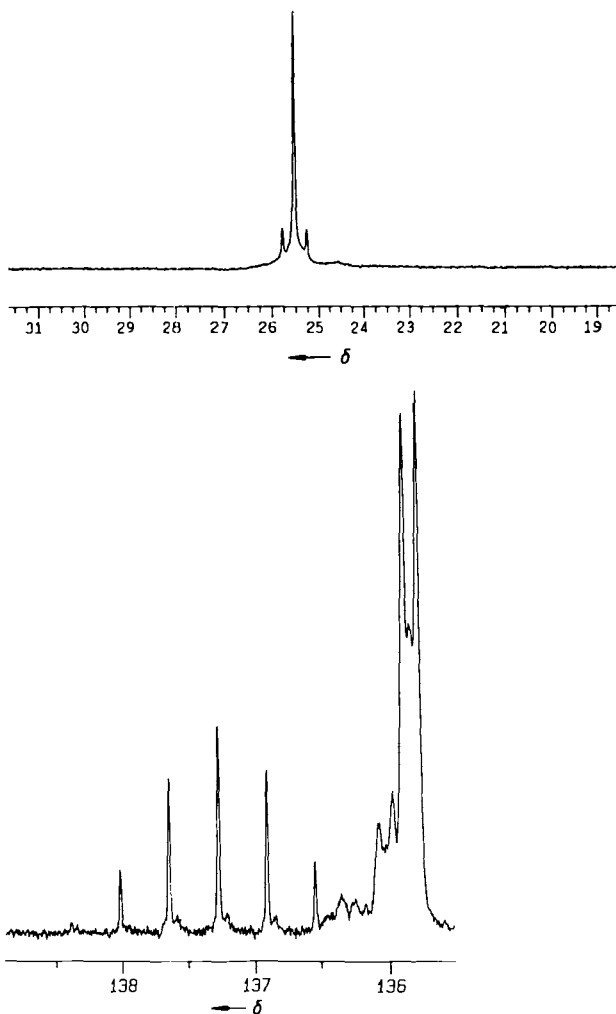


Abb. 1. Oben:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (161.84 MHz) der Titelverbindung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 K. Unten: Ausschnitt aus dem Arenbereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (150.91 MHz) der Titelverbindung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 K.

- [1] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* 23 (1990) 11.
- [2] P. L. Bellon, M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1035; P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2443.
- [3] C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) C18; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 687.
- [4] J. J. Steggerda, J. J. Bour, J. W. A. van der Velden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 101 (1982) 164.
- [5] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1163; *Nature (London)* 345 (1990); J. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* 32 (1984) 237; N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1357; *Inorg. Chem.*, im Druck; P. Pyykkö, Y. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* 177 (1991) 103.
- [6] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1544.
- [7] O. Steigelmann, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1399.
- [8] MSD Isotopes, Merck Frosst Canada Inc., Montreal.
- [9] R. B. Castle, D. S. Matteson, *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 19. – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  272 ( $M^+$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 53.79$  (q,  $\text{OCH}_3$ ), 9.61 (br. s,  $\text{CB}_4$ ).
- [10] H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg, H. G. Alt, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2791; S. Trippett, D. M. Walker, *J. Chem. Soc.* 1961, 2130; W. Dreissig, K. Pliehl, *Acta Crystallogr.* 135 (1972) 294. –  $F_p = 149$ – $150^\circ\text{C}$ ;  $\delta(^{31}\text{P}) = -6.75$  (in  $\text{CDCl}_3$ ).
- [11] Zur Methode siehe: D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. Fields, *Hyperfine Interact.* 40 (1988) 327. –  $\delta(^{31}\text{P}) = 31.72$  (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). Die Kristallstrukturanalyse wird in anderem Zusammenhang publiziert werden.
- [12]  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 40.05$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 112.25 (C3), 113.10 (C1,  $J = 65.6\text{ Hz}$ ), 129.30 (C3'), 131.33 (C4'), 132.11 (C1',  $J = 55.8\text{ Hz}$ ), 133.88 (C2'), 135.83 (C2), 152.55 (C4);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.78$  ( $\text{CH}_3$ ), 6.67 (H3), 6.92 (H2), 7.22–7.37 (m, restliche H (arom.)).
- [13] H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, *Angew. Chem.* 103 (1991) 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 450.
- [14] B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, J. N. Nichols, M. D. Vargas, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 255.
- [15] H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, *Angew. Chem.* 92 (1980) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 70; F. Glockling, V. B. Mahale, *J. Chem. Res. (S)* 5 (1978) 170; A. L. Hormann-Arendt, C. F. Shaw, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4683.
- [16] H. Schmidbaur, A. Grohmann, A. Kolb, unveröffentlichte Ergebnisse 1990.