

Base, wie in **10**, einen größeren Effekt auf die Triplexstabilität als vom durchschnittlichen Wert erwartet würde.

Die Resultate zeigen deutlich, daß das C-Nucleosid **7** aufgrund seiner im Vergleich zu natürlichem Cytidin erhöhten Basizität ein ausgezeichneter Cytidin-Ersatz für die Erkennung von doppelsträngiger DNA bei physiologischem pH im Py-Pu:Py-Motiv ist. Das Fehlen der 2-Oxo-Funktion im Vergleich zu Cytosin hat also keinen Einfluß auf die Bindung des dritten Stranges in der großen Furche der DNA. Dies ermöglicht es nun, die Positionen 2 und 5 (nach Cytosin-Nomenklatur) von **7** zu modifizieren, um den pK_a weiter zu erhöhen, die Stapelungseigenschaften zu optimieren oder um chemische Funktionseinheiten anzuhängen.

Eingegangen am 9. April 1996 [Z 9009]

Stichworte: DNA · Cytidin-Analoga · C-Nucleoside · Oligonucleotide · Tripelhelices

- [1] N. T. Thuong, C. Hélène, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 697–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *33*, 666–690.
- [2] G. Felsenfeld, D. R. Davies, A. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2023–2024; H. E. Moser, P. M. Dervan, *Science* **1987**, *238*, 645–650; J.-C. François, T. Saison-Behmoras, C. Hélène, *Nucleic Acids Res.* **1988**, *16*, 11 431–11 440.
- [3] A. Ono, P. O. P. Ts'o, L.-S. Kan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4032–4033; A. Ono, P. O. P. Ts'o, L.-S. Kan, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3225–3230.
- [4] J. S. Koh, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1470–1478; E. S. Priestley, P. B. Dervan, *ibid.* **1995**, *117*, 4761–4765.
- [5] a) G. Xiang, W. Soussou, L. W. McLaughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11 155–11 156; b) R. Berresem, J. W. Engels, *Nucleic Acids Res.* **1995**, *23*, 3465–3472; c) G. Xiang, R. Bogacki, L. W. McLaughlin, *ibid.* **1996**, *24*, 1963–1970.
- [6] P. S. Miller, P. Bhan, C. D. Cushman, T. L. Trapane, *Biochemistry* **1992**, *31*, 6788–6793; M. C. Jetter, F. W. Hobbs, *ibid.* **1993**, *32*, 3249–3254; E. C. Davison, K. Johnsson, *Nucleosides Nucleotides* **1993**, *12*, 237–243.
- [7] S. L. Young, S. H. Krawczyk, M. D. Matteucci, J. J. Toole, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 10 023–10 026; S. H. Krawczyk, J. F. Milligan, S. Wadwani, C. Moulds, B. C. Froehler, M. D. Matteucci, *ibid.* **1992**, *89*, 3761–3764.
- [8] J. Hunziker, E. S. Priestley, H. Brunar, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2661–2662.
- [9] U. von Krosgik, S. A. Benner, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5361–5362.
- [10] B. C. Froehler, D. J. Ricca, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8320–8322.
- [11] J. S. Pudlo, S. Wadwani, J. F. Milligan, M. D. Matteucci, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, *4*, 1025–1028.
- [12] A. Albert, R. Goldacre, J. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2240–2249.
- [13] H.-P. Hsieh, L. W. McLaughlin, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5356–5359.
- [14] W. Timpe, K. Dax, N. Wolf, H. Weidmann, *Carbohydr. Res.* **1975**, *39*, 53–60.
- [15] K. Krohn, H. Heins, K. Wielckens, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 511–517.
- [16] G. A. Kraus, M. T. Molina, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 752–753.
- [17] ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten von **8** (Diastereomerengemisch): ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.10 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 1.16–1.21 (m, 9H), 1.99–2.09 (m, 1H), 2.34 (dd, J = 13.0, 5.1 Hz, 0.5H), 2.44 (dd, J = 13.0, 4.9 Hz, 0.5H), 2.46 (t, J = 6.5 Hz, 1H), 2.62 (t, J = 6.5 Hz, 1H), 3.23–3.36 (m, 2H), 3.54–3.67 (m, 2H), 3.67–3.90 (m, 2H), 3.784, 3.786, 3.789, 3.792 (4s, 6H), 4.22–4.29 (m, 1H), 4.51–4.58 (m, 1H), 5.14–5.19 (m, 1H), 6.80–6.85 (m, 4H), 7.18–7.24 (m, 1H), 7.26–7.31 (m, 2H), 7.33–7.37 (m, 4H), 7.44–7.52 (m, 4H), 7.54–7.59 (m, 1H), 7.78–7.82 (m, 1H), 7.92 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 8.29–8.32 (m, 1H), 8.359, 8.364 (2d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.71, 8.72 (2s, NH); ^{31}P -NMR (202 MHz, CDCl_3): δ (PPh_3 = 0) = 154.00, 154.12.
- [18] Die pK_a -Werte wurden durch Titration mit 0.1 M NaOH und 0.1 M HCl in H_2O bei 25 °C ermittelt. Wir danken der analytischen Abteilung der Ciba-Geigy für die Durchführung dieser Messungen.
- [19] Die Oligonucleotidsynthesen wurden mit einem DNA-Synthesizer (Pharmacia Gene Assembler Special) in 1.3 μmol -Ansätzen durchgeführt. Die einzige Änderung im Vergleich zum Syntheseprotokoll für natürliche Oligomere war die Verlängerung der Kupplungszeit (6 min). Die Synthesen wurden im Trityl-off-mode durchgeführt.
- [20] Anionenaustausch-HPLC der Oligomeren **10** and **11**: Säule: Nucleogen DEAE 60-7 (Macherey & Nagel), Mobile Phase A: 20 mM NaH_2PO_4 , pH 3.9, in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ 4:1, B: A + 1 M NaCl; Gradient: 35–65% B in 35 min (55 °C). Fluß: 1 mL min $^{-1}$; **10**: t_R = 17.9 min; **11**: t_R = 11.5 min; MALDI-TOF-MS (m/z): **10**: berechnet (monoanionische Form) 4407.9; gefunden 4407.9; **11**: berechnet (monoanionische Form) 4340.0; gefunden 4340.4.
- [21] Die Schmelzkurven wurden durch aufeinanderfolgendes Heizen, Kühlen und Heizen mit einem linearen Gradienten (1 K min $^{-1}$) aufgenommen. Während sich die Aufheizkurven jeweils überlagerten, zeigte der Abkühlvorgang für die Übergänge bei tieferer Temperatur (Dissoziation des dritten Stranges **9**–**12**) immer leichte Hysterese.

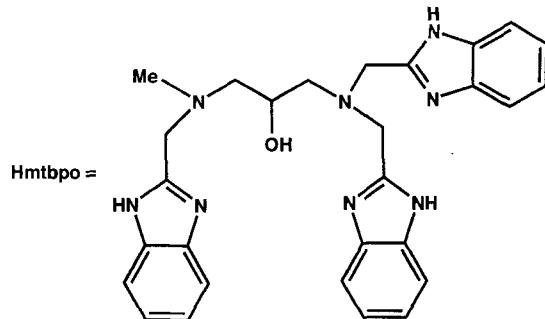
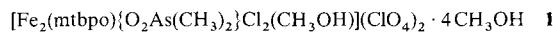
Ein unsymmetrischer zweikerniger Eisen(III)-Komplex mit Peroxidase-Eigenschaften**

Burkhard Eulering, Michael Schmidt, Ulrich Pinkernell, Uwe Karst und Bernt Krebs*

Professor Hans Georg von Schnerring zum 65. Geburtstag gewidmet

Zur Herstellung von zweikernigen Eisenkomplexen als Modellverbindungen für Metalloproteine werden häufig siebenzählige Liganden verwendet, die zwei Metallzentren koordinieren können (dinucleating ligands). Um die entsprechenden aktiven Zentren möglichst genau nachzubilden, werden unsymmetrische Liganden benötigt. Die Kristallisation entsprechender unsymmetrischer Eisenkomplexe hat sich als äußerst schwierig erwiesen, und bisher wurden lediglich zwei Beispiele mit μ -Phenoxyliganden beschrieben. Latour et al. gelang die Synthese eines unsymmetrischen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexes mit terminaler Phenolatkoordination als Modell für violette saure Phosphatasen^[1] sowie die Herstellung eines Semimet-Hämerythrin-Analogs^[2]. Wir berichten hier über die Synthese und die röntgenographische Charakterisierung des ersten unsymmetrischen μ -Alkoxo-verbrückten zweikernigen Eisenkomplexes sowie über dessen Peroxidase-Aktivität.

Durch die Umsetzung des unsymmetrischen sechszähligen Chelatliganden *N*-Methyl-*N,N',N'*-tris(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan (Hmtbpo)^[3] mit äquimolaren Mengen an $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 und $\text{NaO}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Methanol gelang die Synthese der Verbindung **1**.



Wie die Röntgenstrukturanalyse ergab^[4] (Abb. 1), werden die Metallzentren der komplexen Kationen in **1** durch eine Dimethylarsinato- O,O' -Brücke sowie durch das deprotonierte Alkoxo-Sauerstoffatom O1 verknüpft. Somit liegt ein (μ -Alkoxo)-(μ -dimethylarsinato)dieisen(III)-Zentrum vor, das vor kurzem auch bei einem Komplex mit dem symmetrischen, siebenzähligen Chelatliganden *N,N,N',N'*-Tetrakis(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan (Htbpo) beschrieben wurde^[5]. Der Komplex **1** ist hinsichtlich seiner Struktur eine Modellverbindung für das aktive Zentrum des Arsenato-Inhibitor-Komplexes der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Form der violetten sauren Phosphatasen aus Schweineuterus (Uteroferrin), da sowohl die Art

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dr. B. Eulering, Dipl.-Chem. M. Schmidt
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster
Telefax: Int + 251/838366
E-mail: krebs@uni-muenster.de

Dipl.-Chem. U. Pinkernell, Dr. U. Karst
Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

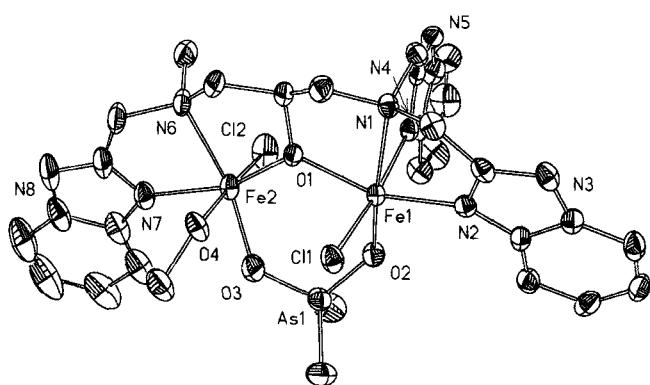
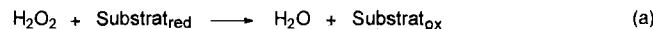


Abb. 1. Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Kationen $[Fe_2(mtbpO)\{O_2As(CH_3)_3\}_2Cl_2(CH_3OH)]^{2+}$ von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Fe1-Fe2 3.535(1), Fe1-As1 3.269(1), Fe2-As1 3.297(1), Fe1-Cl1 2.367(1), Fe1-O1 2.021(2), Fe1-O2 1.906(3), Fe1-N1 2.309(3), Fe1-N2 2.075(3), Fe1-N4 2.102(3), Fe2-Cl2 2.261(1), Fe2-O1 1.972(2), Fe2-O3 1.912(3), Fe2-O4 2.247(3), Fe2-N6 2.268(3), Fe2-N7 2.066(3), As1-O2 1.694(3), As1-O3 1.689(3); Fe1-O1-Fe2 124.5(1).

der Verbrückung als auch die Zahl der Arsinitatgruppen in **1** den postulierten Verhältnissen im Uteroferrin entsprechen^[6]. Die Umgebung von Fe1 im Komplexkation von **1** wird durch die faciale Koordination von zwei Benzimidazol-Stickstoff- und einem tertiären, nichtaromatischen Stickstoff-Donoratom des Liganden mtbpO⁻ sowie durch einen Chloroliganden vervollständigt. Die verzerrt oktaedrische Koordination an Fe2 wird durch zwei Stickstoff-Donoratome des Liganden mtbpO⁻, einen Chloroliganden und ein Methanolmolekül komplettiert. Somit ergeben sich für die Eisenionen unterschiedliche Koordinationsphären: Fe1 weist ein N₃O₂Cl- und Fe2 ein N₂O₃Cl-Donorset auf. Sowohl der Metall-Metall- als auch der Eisen-Arsen-Abstand in **1** liegen mit Mittelwerten der beiden kristallographisch unabhängigen Komplexkationen von 3.54 bzw. 3.28 Å in der gleichen Größenordnung wie bei dem Komplex mit dem symmetrischen Liganden Htbpo (3.58 bzw. 3.31 Å)^[5].

Zur Beschreibung der katalytischen Eigenschaften von **1** bei Oxidationen wurde das Verhalten gegenüber Wasserstoffperoxid untersucht. Die Umsetzung von H₂O₂ und **1** in Methanol lässt sich photometrisch gut verfolgen. Es bildet sich ein über mehrere Stunden stabiles Peroxid-Addukt mit einem Absorptionsmaximum bei 578 nm. Die labilen Chloroliganden an Fe1 und Fe2 sowie der Methanol-Ligand an Fe2 sind Koordinationspartner, die durch H₂O₂ leicht substituiert werden können. Der Komplex **1** hat nur mäßige Katalase-Eigenschaften (katalytische Zersetzung von H₂O₂ zu O₂ und H₂O). Die große Stabilität des Adduktes ließ uns allerdings vermuten, daß **1** möglicherweise geeignet ist, Peroxide für Oxidationen zu aktivieren.

Bei der Untersuchung dieser Peroxidase-Eigenschaften beobachteten wir die katalysierte Oxidation gemäß Gleichung (a).



Als Substrat eignet sich hier besonders das Diammoniumsalz von 2,2'-Azinobis(3-ethylbenzothiazolin-6-sulfonsäure) (ABTS), das zur Quantifizierung der Enzymaktivität von Peroxidasen eingesetzt wird [Gl. (b)]. ABTS ist in der eingesetzten, reduzierten Form farblos, und das durch Oxidation entstehende Radikalkation weist mehrere charakteristische Absorptionsbanden bei 415, 650, 735 und 815 nm auf^[7], die sich durch eine intensive grüne Färbung bemerkbar machen. Analoge Untersuchungen wurden bisher überwiegend mit Eisen-Porphyrin-Komplexen durchgeführt^[8]. Peroxidase-Eigenschaften von zweikernigen Komplexverbindungen sind bisher nicht bekannt.

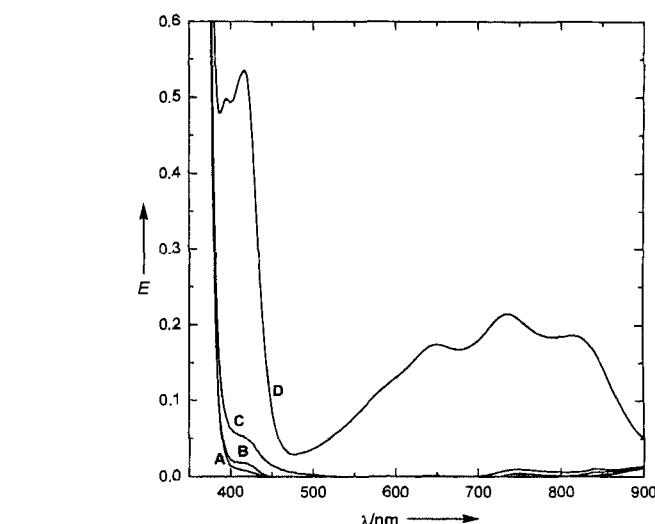
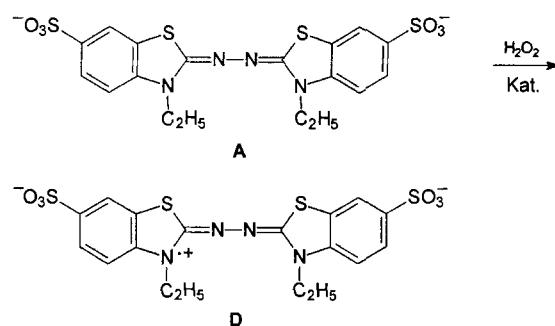


Abb. 2. UV/Vis-Absorptionsspektren von ABTS (A), ABTS + H₂O₂ (B), ABTS + **1** (C), ABTS + **1** + H₂O₂ (D), jeweils 10 min nach Mischen der Lösungen aufgenommen.

Bei der Reaktion von ABTS und H₂O₂ in Gegenwart von **1** können unmittelbar nach dem Mischen die charakteristischen Absorptionsbanden von ABTS⁺ festgestellt werden (Abb. 2). Ohne **1** fand keine Oxidation durch H₂O₂ statt. Auch die weitere Oxidation zum entsprechenden Dikation^[7] wurde nicht beobachtet. Somit kann **1** funktionell als Modell für die Peroxidase betrachtet werden.

Experimentelles

1: 0.104 g (0.20 mmol) Fe(ClO₄)₃ · 9H₂O und 0.033 g (0.20 mmol) FeCl₃ werden in 5 mL Methanol gelöst und zu einer Lösung von 0.1 g (0.20 mmol) HmtbpO in 5 mL Methanol gegeben. Die tiefrote Lösung wird unter Rühren mit einer Lösung von 0.043 g (0.20 mmol) Natriumdimethylarsinat in 5 mL Methanol versetzt. Nach wenigen Tagen kristallisiert das rote Produkt aus. Korrekte Elementaranalyse. UV/Vis (Methanol): λ_{max} ($\text{ε} [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$) = 211 (38210), 240 (23660), 271 (26530), 278 (24430), 351 nm (4860); Cyclovoltammetrie (Acetonitril; Leitsalz: 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat; Dreielektrodenystem: Quecksilber-Arbeits-, Platin-Gegen- und Ag/AgCl/3 M NaCl-Referenzelektrode): quasireversibler Einelektronenübergang bei -830 mV ; magnetische Suszeptibilität (SQUID-Messung, 5.1–299.5 K) [9]: $H = -2JS_1S_2$ ($S_1 = S_2 = 5/2$): $J [\text{cm}^{-1}] = -10.8(1)$; Mößbauer-Spektrum (4.2 K, Dublett) [9]: $\delta [\text{mm s}^{-1}]$, $\Delta E_Q [\text{mm s}^{-1}]$: 0.34, 0.27.

Oxidation von ABTS mit H₂O₂ in Gegenwart von **1**: Zu 3 mL H₂O werden 50 μL einer wäßrigen Lösung von ABTS (5 mg mL⁻¹) und 10 μL einer Lösung von **1** in Methanol ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) gegeben. Mit der Zugabe von 50 μL einer wäßrigen Lösung von H₂O₂ (10 M) beginnt augenblicklich die Umsetzung von ABTS.

Eingegangen am 18. März 1996 [Z 8943]

Stichworte: Eisenverbindungen · Enzymmodelle · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Oxidationen

- [1] E. Bernard, W. Moneta, J. Laugier, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, J.-P. Tuchagues, J.-M. Latour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 914–917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 887–889.
- [2] W. Kanda, W. Moneta, M. Bardet, E. Bernard, N. Debaecker, J. Laugier, A. Bousseksou, S. Chardon-Noblat, J.-M. Latour, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 625–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 588–590.
- [3] Hmtbpo wurde durch Umsetzung einer wäßrigen, alkalischen Lösung von Iminodessigsäure zunächst mit Epichlorhydrin und anschließend mit einer alkalischen Sarcosin-Lösung (jeweils in äquimolarer Menge) erhalten. Der Ligand entsteht durch Umsetzung der freien Säure mit 1,2-Phenyldiamin. Der Syntheseweg und die Charakterisierung des Liganden wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben [10]. Das N-Methyl-Derivat von Hmtbpo wurde kürzlich auf einem anderen Weg synthetisiert [11].
- [4] Kristallstrukturdaten von **1**: Kristallabmessungen 0.25 mm × 0.28 mm × 0.18 mm, triklin, $P\bar{1}$, $a = 14.184(3)$, $b = 16.381(3)$, $c = 24.054(3)$ Å, $\alpha = 75.70(3)$, $\beta = 86.54(3)$, $\gamma = 68.56(3)$, $V = 5038$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.545$ g cm⁻³, $\theta_{\text{max.}} = 54^\circ$, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), ω -Scan, $T = 150$ K, 21 685 symmetriuneabhängige Reflexe, davon 11 885 mit $I > 2\sigma(I)$, 21 679 Reflexe gingen in die Verfeinerung ein, keine Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu = 1.51$ mm⁻¹, max./min. Transmission 0.762/0.686), Strukturlösung mit der Patterson-Methode (SHELXS-86, G. M. Sheldrick, 1990), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXS-93, G. M. Sheldrick, 1993), 1364 freie Parameter, Berechnung der H-Atome auf idealisierten Positionen, $R_1 = 0.0438$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1029$ (alle Daten), max. Restelektronendichte 0.82 e Å⁻³. Perchlorat-Ionen und zwei Solvatmoleküle fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-68“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [5] B. Eulerling, F. Ahlers, F. Zippel, M. Schmidt, H.-F. Nolting, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1305–1307.
- [6] A. E. True, R. C. Scarrow, C. R. Randall, R. C. Holz, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4246–4255.
- [7] S. Hüning, H. Balli, H. Conrad, A. Schott, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 676, 36–51.
- [8] M. F. Zippel, W. A. Lee, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4433–4445.
- [9] Wir danken M. Windhaus, R. Müllmann und Prof. W. Müller-Warmuth (Institut für Physikalische Chemie, Münster) für ihre Hilfen bei der Aufnahme der Mößbauer-Spektren sowie K. Griesar und Prof. W. Haase (Technische Hochschule, Darmstadt) für die Messung der magnetischen Suszeptibilität.
- [10] D. Volkmer, B. Hommerich, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3792–3803.
- [11] J. H. Satcher, Jr., M. W. Droege, T. M. R. Weakley, R. T. Taylor, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3317–3328.

mischi stabile Spezies würde eine Reihe Carbonylkationen der Metalle des 5d-Blocks vervollständigen, die vom linearen $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ ^[5] über das quadratisch-planare $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$ ^[6] bis zum oktaedrischen $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ reicht. Hier berichten wir über die Synthese und die spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ sowie über die Strukturbestimmung von $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$.

Da sich $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^{[5]}$ und $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2^{[6]}$ aus den Vorläufern $[\text{Au}(\text{CO})\text{SO}_3\text{F}]^{[7]}$ und $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2]^{[8]}$ durch Solvolyse in SbF_5 bei 1 atm CO herstellen lassen, erschien das kürzlich beschriebene $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]^{[9]}$ eine vielversprechende Ausgangsverbindung zur Synthese von $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ zu sein. Zudem zeigt unser jüngster Bericht über die Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$, $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}^{[10]}$, daß neben den lange bekannten, nur einfach geladenen Kationen $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}$ und Re)^[11] homoleptische zweifach geladene oktaedrische Carbonylkationen durchaus existieren und thermisch unerwartet stabil sind. Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2^{[12]}$ weist auf die besondere Rolle des Anions $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ hin, das über sekundäre $\text{SbF}-\text{CO}$ -Wechselwirkungen das lineare Kation $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ stabilisiert. Über die Verwendung von Antimonpentafluorid als Reaktionsmedium für (reduktive) Carbonylierungen wurde bereits ausführlich berichtet^[13].

Während die Synthese von $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]^{[9]}$ glatt verläuft, gestaltet sich die Darstellung der Ausgangsverbindung $[\text{Ir}(\text{SO}_3\text{F})_3]$ durch Oxidation des Metalls mit $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ in HSO_3F bei 120–140 °C^[14] deutlich schwieriger. Daher standen nur geringe Mengen (250 mg) $[\text{Ir}(\text{SO}_3\text{F})_3]$ für die nachfolgende Carbonylierung zu $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]$ zur Verfügung. Die Solvolyse von $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]$ in SbF_5 im Überschuß unter CO-Atmosphäre bei 60 °C führt zu einem nicht trennbaren Gemisch aus $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ und zumindest einer weiteren Spezies. Dies läßt sich aus den vielen Banden im Bereich der CO-Streckschwingungen schließen. Wird kristallines *mer*- $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]^{[9]}$ in magischer Säure (65 Mol-% SbF_5 in HSO_3F) gelöst, so bilden sich bei 25 °C unter 0.5 atm CO nach etwa neun Wochen wenige blaßgelbe Kristalle, die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2^{[15]}$ identifiziert wurden (Abb. 1). Das Chlorid stammt höchstwahrscheinlich aus dem als Dichtmittel benutzten Fluorchlorcarbonfett.

Kationische Carbonyliridium(III)-Komplexe: $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ und $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}**$

Christian Bach, Helge Willner*, Changqing Wang,
Steven J. Rettig, James Trotter und Friedhelm Aubke*

Neutrale homoleptische Carbonylkomplexe von Iridium, wie der vierkernige Cluster $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$, sind seit langem bekannt^[1–3]. Nachdem kürzlich über das hochreduzierte Carbonylmetallat $[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$ berichtet wurde^[4], ergab sich als weitere Herausforderung die Darstellung des kationischen homoleptischen Carbonylkomplexes $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$. Seine Existenz als ther-

[*] Prof. Dr. H. Willner, Dipl.-Chem. C. Bach
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-30167 Hannover
Telefax: Int. + 511/762-3006
E-mail: willner@mbox.acc.uni-hannover.de

Prof. Dr. F. Aubke, Dr. C. Wang, Dr. S. J. Rettig, Prof. Dr. J. Trotter
Department of Chemistry, The University of British Columbia
Vancouver, BC V6T 1Z1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen National Science and Engineering Research Council (J. T. und F. A.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (H. W.), der NATO (H. W. und F. A.) sowie von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (F. A.) unterstützt. Der Degussa AG danken wir für Iridiumpulver.

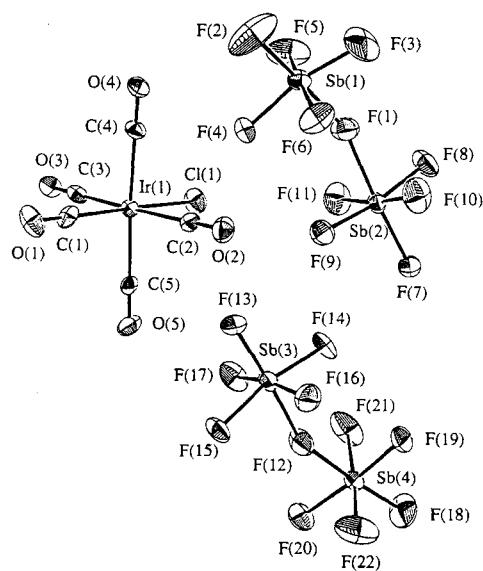


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ im Kristall. Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).