

Fluor (99.8% rein, Distillers M.G.) in Argon strömte gepulst unter einem konstanten Druck von 3 bar durch das äußere der zwei konzentrischen Rohre und ließ die Schnellmischdüse mit einer Frequenz von 2 Hz arbeiten. Trimethylamin-Gas (Aldrich) strömte kontinuierlich durch das innere Rohr (Glas, 0.3 mm innerer Durchmesser) und führte zu einem nominalen Druck von 8×10^{-5} mbar im Inneren der evakuierten Fabry-Pérot-Messzelle des Spektrometers. Der auf diese Weise erzeugte Gaspuls wurde rotationspolarisiert, um anschließend den freien Induktionszerfall der Rotationsübergangsfrequenzen aufzunehmen und bearbeiten zu können [8]. Die Verbindungen [^{15}N]Trimethylamin (99 Atom-%) und [D_9]Trimethylamin (99.9 Atom-%) wurden von CK Gas Products Ltd. zur Verfügung gestellt.

Eingegangen am 20. Januar 1997 [Z 10011]

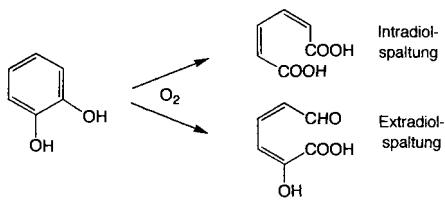
Stichworte: Fluor · Gasphasenchemie · Ionenpaare · Rotationspektroskopie · Zwischenstufen

- [1] Die Dissoziationsenergie des Prozesses $F_2 = F^+ + F^-$ ist gegeben durch $D_0 + IP - EA$, wobei D_0 die Nullpunkts-Dissoziationsenergie $F_2 \rightleftharpoons 2 F$ ist, und IP sowie EA die erste Ionisierungsenergie bzw. Elektronenaffinität von F sind. Die Werte für $D_0 = 154.4(4)$ kJ mol $^{-1}$, IP = 1513.5(6) kJ mol $^{-1}$ und EA = 297(1) kJ mol $^{-1}$ stammen aus: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8th Ed., Fluorine, Supplement Volume 2*, Springer, Berlin, 1980, S. 57–69.
 - [2] H. I. Bloemink, K. Hinds, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 598–604.
 - [3] S. A. Cooke, G. Cotti, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 308–314.
 - [4] S. A. Cooke, G. Cotti, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 388–394.
 - [5] G. Cotti, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 513–521.
 - [6] S. A. Cooke, G. Cotti, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 81–83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 129–130.
 - [7] A. C. Legon in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, Oxford, 1992, Kap. 9, S. 289.
 - [8] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1915–1921.
 - [9] Siehe beispielsweise L. W. Buxton, E. J. Campbell, M. R. Keenan, T. J. Balle, W. H. Flygare, *Chem. Phys.* **1981**, *54*, 173–181.
 - [10] D. J. Millen, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1477–1479.
 - [11] J. E. Wollrab und V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 1580.
 - [12] H. G. M. Edwards, E. A. M. Good, D. A. Long, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 984–987.
 - [13] C. A. Rego, R. A. Batten, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 696–702.
 - [14] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Mol. Struct.* **1988**, *189*, 137–152.
 - [15] A. C. Legon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 153–163.
 - [16] M. Otake, C. Matsumura, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *28*, 316.
 - [17] E. J. Campbell, L. W. Buxton, T. J. Balle, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 813–828.

Biomimetische Extradiolspaltung von Catecholen: Einblicke in den Enzymmechanismus**

Masami Ito und Lawrence Que, Jr.*

Die Catechol-Dioxygenasen bilden eine Klasse von Nicht-Häm-Eisenenzymen, die die oxidative Spaltung von Catecholen (Brenzkatechinderivaten) als Teil des natürlichen Abbaus aromatischer Moleküle katalysieren.^[1] Diese Enzyme können in zwei Unterklassen eingeteilt werden; die intradiolspaltenden Enzyme, die die C1-C2-Bindung des Catechols spalten, und die extradiolspaltenden Enzyme, die die C2-C3-Bindung spalten (Schema 1).^[2, 3]

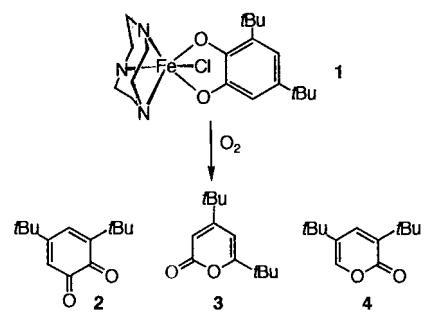


Schema 1. Die zwei natürlichen oxidativen Catecholspaltungen.

Die intradiolspaltenden Enzyme, die besser charakterisiert sind als die extradiolspaltenden, müssen Fe^{III} -Ionen enthalten. Weil die Eisenionen im Reaktionszyklus die Oxidationsstufe III beibehalten, ist ein Mechanismus postuliert worden, in dem das als Substrat fungierende Catechol durch Koordination des Fe^{III} -Zentrums für den direkten elektrophilen Angriff durch O_2 aktiviert wird.^[4, 5] Die extradiolspaltenden Enzyme, deren aktive Formen typischerweise Fe^{II} -Ionen enthalten, arbeiten hingegen vermutlich nach einem Mechanismus, bei dem der Sauerstoff aktiviert wird.^[2, 6] Dieser Mechanismus ist allerdings nicht so gut verstanden. Interessanterweise kann mit einigen substratähnlichen Verbindungen die Extradiolspaltung auch durch Catechol-1,2-Dioxygenase hervorgerufen werden,^[7, 8] was zeigt, daß sogar ein Fe^{III} -haltiges Enzym diese Reaktion katalysiert.

Biomimetische $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})\text{dbc}]$ -Komplexe (L = vierzähniger Tri-podligand; dbc = Dianion von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol) reagieren mit O_2 zum Intradiolspaltungsprodukt in ausgezeichneten Ausbeuten.^[5, 9] Diese Ergebnisse stützen den Vorschlag, die enzymatische Intradiolspaltung verlaufe unter Substrataktivierung. Wir haben uns eine analoge Reaktion vorgenommen, in der die Extradiolspaltung an einem Metallcatecholat bewirkt werden sollte. Bisher konnten synthetische Eisenkomplexe nur in zwei Fällen die Extradiolspaltung katalysieren. Funabiki et al. fanden, daß FeCl_2 in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ H_2dbc mit 40 % Ausbeute zum Extradiolspaltungsprodukt überführt,^[10] aber die katalytisch aktive Spezies konnte nicht identifiziert werden. Dei et al. erhielten das Extradiolspaltungsprodukt beim Umsetzen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tacn})\text{Cl}(\text{dbc})]$ **1** ($\text{tacn} = 1,4,7\text{-Triazacyclonan}$) mit O_2 in 35 % Ausbeute.^[11] Keine dieser Studien gab Einblicke in den Mechanismus der Extradiolspaltung. Wir griffen daher die Untersuchungen von Dei et al. auf und berichten hier über Reaktionsbedingungen, unter denen die Extradiolspaltung des an **1** koordinierten Catecholats quantitativ abläuft. Unsere Ergebnisse ermöglichen einen Mechanismusvorschlag und geben Hinweise auf die Prinzipien, die der Regioselektivität der Catecholspaltung zugrunde liegen.

[Fe^{III}(tacn)Cl(dbc)] **1** ist ein sechsfach koordinierter Komplex (Schema 2) mit einer Struktur, die der des kürzlich beschriebenen Komplexes [Fe^{III}(tacn)N₃(Cl₄cat)]¹² (Cl₄catH₂ = Tetrachlorbrenzkatechin) ähnelt. Setzt man in CH₃CN gelöstes **1** mit O₂ um, erhält man drei Produkte: 3,5-Di-*tert*-butylchinon **2** in



Schema 2. Die Reaktion von **1** mit O_2 gibt **2–4**.

[*] Prof. Dr. L. Que, Jr., Dr. M. Ito
Department of Chemistry and Center for Metals in Biocatalysis
University of Minnesota, 207 Pleasant St. SE
Minneapolis, MN 55455 (USA)
Telefax: Int. + 612/624-7029
E-mail: que@chem.umn.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-33162, L. Q.) und von der Japan Society for the Promotion of Science (Stipendium für M. I.) unterstützt.

50 % Ausbeute sowie die beiden isomeren Di-*tert*-butyl-2-pyrone **3** und **4** in insgesamt 29 % Ausbeute (Tabelle 1). Die Pyrone **3** und **4** entstehen durch Extradioolspaltung von dbc und Insertion eines Sauerstoffatoms in die C1-C6- oder die C2-C3-Bindung, gefolgt von CO-Abspaltung.^[10, 13, 14] Führt man die Reaktion in Pyridin durch, entstehen die Extradioolspaltungsprodukte in ähnlicher Ausbeute, das Isomerenverhältnis unter-

Tabelle 1. Produktverteilungen der Reaktion von **1** mit O₂ [a].

| Solvans | Reagens | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------|----------------------------|----------|----------|----------|
| CH ₃ CN | – | 50 | 24 | 5 |
| | 1 Äquiv. AgOAc | 38 | Spuren | Spuren |
| | 1 Äquiv. AgBF ₄ | 1 | 35 | 20 |
| C ₅ H ₅ N | – | – | 16 | 12 |
| | 1 Äquiv. AgOAc | 36 | Spuren | Spuren |
| | 1 Äquiv. AgBF ₄ | 8 | 76 | 15 |
| CH ₂ Cl ₂ | – | 13 | 2 | 1 |
| | 1 Äquiv. AgOAc | 35 | 2 | 1 |
| | 1 Äquiv. AgBF ₄ | 82 | 2 | 1 |
| | 1 Äquiv. AgBF ₄ | Spuren | 67 | 11 |
| | 20 Äquiv. Pyridin | Spuren | 70 | 16 |
| | 1 Äquiv. AgBF ₄ | Spuren | 78 | 20 |
| | 20 Äquiv. 2-Methylpyridin | Spuren | 68 | 30 |
| | 1 Äquiv. AgBF ₄ | Spuren | 8 | 2 |
| | 20 Äquiv. N-Methylimidazol | Spuren | – | – |
| | 1 Äquiv. AgBF ₄ | Spuren | – | – |

[a] Reaktionszeit *t* = 12 h, ca. 25 °C. In allen Fällen konnten nur Spuren (<1 % Ausb.) des Intradioolspaltungsprodukts 3,5-Di-*tert*-butylmuconsäureanhydrid detektiert werden. Zahlenwerte sind die Durchschnittswerte dreier Versuche. Bei Reaktionen mit niedrigen Ausbeuten wird die Massenbilanz durch umgesetztes Ausgangsmaterial vervollständigt.

scheidet sich aber. In beiden Fällen wurde das Intradioolspaltungsprodukt, 3,5-Di-*tert*-butylmuconsäureanhydrid, nur in Spuren erhalten.

Der Komplex **1** unterscheidet sich von den [Fe(L)dbc]-Komplexen, die Intradioolspaltungsprodukte liefern, dadurch, daß er einen dreizähnigen tacn-Liganden anstelle eines vierzähnigen Liganden L und ein zusätzliches Chloridion enthält. Dei et al. zufolge könnte die Gegenwart des labil gebundenen Chloridions in **1** der wichtigste Faktor für die Extradioolspaltung sein.^[11] Wir haben daher die Reaktivität von **1** in Gegenwart von Silbersalzen untersucht (Tabelle 1). Bei Zugabe eines Äquivalents AgOAc bildete sich kein Extradioolspaltungsprodukt; stattdessen wurden sowohl in CH₃CN als auch in Pyridin ca. 40 % Chinon **2** erhalten. Die Verwendung von AgBF₄ begünstigte allerdings stark die oxidative Spaltung; in Pyridin betrug der Umsatz sogar 90 %. Anscheinend spielt die Verfügbarkeit einer Koordinationsstelle am Metallzentrum eine entscheidende Rolle bei der Extradioolspaltung. Bei Anwesenheit eines koordinierenden Anions wie Acetat wird die Extradioolspaltung unterbunden, ein nichtkoordinierendes Anion wie Tetrafluoroborat aber fördert diese.

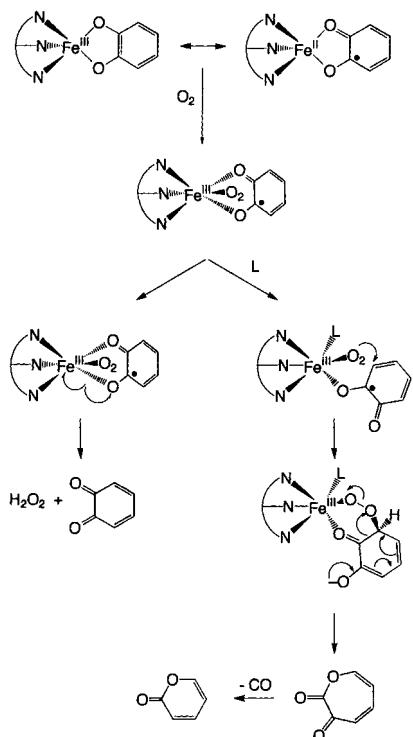
Die Reaktion von **1** mit O₂ wurde auch in CH₂Cl₂ als Solvens untersucht, um herauszufinden ob koordinierende Lösungsmittel, die bei den vorangegangenen Experimenten verwendet wurden, einen Einfluß auf die Extradioolspaltung ausüben. Das in Gegenwart von AgBF₄ entstehende Hauptprodukt war das Chinon **2** (Ausb. 82 %, Tabelle 1). Bei Anwesenheit von AgBF₄ und 20 Äquivalenten Pyridin wurde das Chinon **2** nur in Spuren gebildet; Hauptprodukte waren die beiden isomeren Pyrone **3** und **4** (78 % Ausb.). Unter diesen Bedingungen durchgeführte

¹⁸O-Markierungsexperimente zeigten, daß die Extradioolspaltungsprodukte ein ¹⁸O-Atom enthielten. Die Hauptsignale der beiden Pyronisomere im Massenspektrum (*m/z* = 208 [**M**⁺], 193 [(**M** – CH₃)⁺] und 180 [(**M** – CO)⁺] wurden bei Verwendung der markierten Produkte um zwei Masseneinheiten verschoben. Dem Vergleich der Intensitäten dieser Signale mit denen der verbliebenen Signale von ¹⁶O-Produkten zufolge handelte es sich bei ca. 90 % der Sauerstoffatome der Pyrone um ¹⁸O-Isotope.

Interessanterweise führte der Zusatz stärkerer Lewis-Basen wie 2- und 4-Methylpyridin sowie *N*-Methylimidazol sogar zu höheren Umsätzen; bei Verwendung der beiden letztgenannten Lewis-Basen lief die Extradioolspaltung des gebundenen Catecholats nahezu quantitativ (98 %) ab, was darauf hinweist, daß die Koordination der Base an das Metallzentrum ein wichtiger Bestandteil des Mechanismus ist. In Einklang hiermit erhielt man bei Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Pyridins wie 2,6-Dimethylpyridin die Extradioolspaltungsprodukte in niedriger Ausbeute. Die Extradioolspaltung wird also in Abwesenheit von Chlorid und in Anwesenheit eines zusätzlichen koordinierenden aromatischen stickstoffhaltigen Liganden ermöglicht.

Die mit dem tacn-haltigen dbc-Komplex **1** durchführbare nahezu quantitative Extradioolspaltung steht in krassem Gegensatz zur quantitativen Intradioolspaltung von Komplexen mit vierzähnigen Liganden.^[5, 9] Dieser Unterschied weist darauf hin, daß der Schlüssel zum Verständnis des Extradioolspaltungsmechanismus in der Verfügbarkeit einer Koordinationsstelle liegt. Während bei der Intradioolspaltung ein direkter Angriff eines elektrophilen Sauerstoffmoleküls auf die Endiolateinheit des koordinierten Catecholats erfolgen muß,^[4, 5] muß bei der Extradioolspaltung der erste Schritt zur Bildung der C-O-Bindung an dem der Endiolateinheit benachbarten Kohlenstoffatom einsetzen. Der regiochemisch unterschiedliche Verlauf kann nur durch unterschiedliche Reaktionsweisen bedingt werden, und wir postulieren den Angriff eines nucleophilen Superoxids an einer elektrophilen Stelle des aromatischen Rings (Schema 3). Das Superoxid wird dadurch generiert, daß O₂ an das fünffach koordinierte Eisenzentrum bindet.

Aber wie bindet O₂ an das Fe^{III}-Zentrum? Wir postulieren, daß der Fe^{III}-Catecholatkomplex mit seiner Fe^{II}-Semichinonform in Resonanz steht, was auch für den Intradioolspaltungsmechanismus vorgeschlagen wurde.^[5] Durch den Verlust des Halogenidliganden wird der kovalente Charakter der Fe^{III}-Catecholat-Wechselwirkung verstärkt, was den Fe^{II}-Charakter des Metallzentrums erhöht. Die Verfügbarkeit einer Koordinationsstelle am Eisenzentrum ermöglicht es dem O₂-Molekül an dieses zu binden, wobei der Fe^{III}-Superoxidkomplex entsteht. In Abwesenheit von Pyridin findet der Elektronentransfer zwischen dem Semichinon und dem Superoxid über das Eisenzentrum statt, und es entsteht das Chinon (bei Verwendung von CH₂Cl₂ als Solvens). Ist Pyridin anwesend, bindet dieses an das Metall-O₂-Addukt, wobei es das schwächer gebundene Carbonylsauerstoffatom des Semichinons verdrängt. Die Umwandlung des Semichinons in einen einzähnigen Liganden bringt das gebundene Superoxid nahe an das Kohlenstoffatom des Rings, das der Endoleinheit benachbart ist. Das nucleophile Superoxid kann dann den Ring an diesem Kohlenstoffzentrum unter Michael-Addition an die Dienongruppe angreifen; die nachfolgende Zersetzung des erhaltenen Peroxids liefert die Pyrone. Die Regiospezifität der oxidativen Spaltung wird also von der Art der Disauerstoffspezies bestimmt, die den Catecholliganden angreift: nucleophiler Angriff durch Superoxid führt zur Extradioolspaltung, elektrophiler Angriff durch O₂ zur Intradioolspaltung.^[5] Den aus spektroskopischen^[6, 15] und röntgenkristallo-



Schema 3. Postulierter Mechanismus der Reaktion von **1** mit O_2 . Der erste Schritt, die Freisetzung einer Koordinationsstelle durch Abspaltung des Chloridliganden aus **1**, ist nicht gezeigt.

graphischen^[16–18] Untersuchungen erhaltenen Strukturdetails des aktiven Zentrums extradiolspaltender Dioxygenasen zufolge weist der Enzym-Substrat-Komplex ein fünffach koordiniertes aktives Eisenzentrum mit zweizähnig gebundenem Catecholat auf, was die Schlußfolgerungen unserer biomimetischen Untersuchungen stützt.

Experimentelles

1 wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert [11]. Die Oxygenierungen wurden mit 50 mg (0.1 mmol) **1**, gelöst in 10 mL Solvens, unter O_2 in 12 h durchgeführt. Nach Reaktionsende wurden die Produkte mit Ether extrahiert und gaschromatographisch untersucht (Hewlett-Packard-5890-Serie-II-Chromatograph mit DB-1-Säule der Fa. J & W Scientific, Injektionstemperatur 250 °C, Säulentemperatur zu Beginn 200 °C, nach 1 min Erhöhung mit 2 °C min⁻¹ bis auf die Endtemperatur von 260 °C, die 10 min beibehalten wurde); die Retentionszeiten betrugen 7.5 min für **3**, 8.4 min für **4**, 9.7 min für 3,5-Di-*tert*-butylmuconsäureanhydrid und 10.8 min für **2**. Das 3,5-Isomer **4** wurde durch unabhängige Synthese identifiziert [13]. Das 4,6-Isomer **3** lieferte ähnliche NMR- und Massenspektren, konnte aber anhand der GC-Retentionszeiten von **4** unterschieden werden. Massenspektren wurden auf einem Hewlett-Packard-5989B-Massenspektrometer aufgenommen.

Eingegangen am 21. Januar 1997 [Z 10015]

Stichworte: Bioanorganische Chemie · Biomimetische Komplexe · Dioxygenasen · Eisen · Extradiolspaltungen

- [1] *Microbial Degradation of Organic Molecules* (Hrsg.: D. T. Gibson), Marcel Dekker, New York, 1984.
- [2] J. D. Lipscomb, A. M. Orville, *Metal Ions Biol. Syst.* **1992**, 28, 243–298.
- [3] L. Que, Jr. in *Iron Carriers and Iron Proteins* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH, New York, 1989, S. 467–524.
- [4] L. Que, Jr., J. D. Lipscomb, E. Münck, J. M. Wood, *Biochim. Biophys. Acta* **1977**, 485, 60–74.
- [5] a) H. G. Jang, D. C. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9200–9204; b) D. C. Cox, L. Que, Jr., *ibid.* **1988**, 110, 8085–8092.
- [6] L. Shu, Y.-M. Chiou, A. M. Orville, M. A. Miller, J. D. Lipscomb, L. Que, Jr., *Biochemistry* **1995**, 34, 6649–6659.
- [7] M. Fujiwara, L. A. Golovleva, Y. Saeki, M. Nozaki, O. Hayaishi, *J. Biol. Chem.* **1975**, 250, 4848–4855.

- [8] L. Que, Jr., *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **1978**, 84, 60–66.
- [9] W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2928–2931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2671–2674.
- [10] T. Funabiki, A. Mizoguchi, T. Sugimoto, S. Tada, M. Tsuji, H. Sakamoto, S. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2921–2932.
- [11] A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1389–1395.
- [12] T. Jüstel, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, E. Bill, M. Lengen, A. X. Trautwein, P. Hildebrandt, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 744–747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 669–672.
- [13] Y. Tatsuno, M. Tatsuda, S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1100–1101.
- [14] M. Matsumoto, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1433–1434.
- [15] P. A. Mabrouk, A. M. Orville, J. D. Lipscomb, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4053–4061.
- [16] S. Han, L. D. Eltis, K. N. Timmis, S. W. Muchmore, J. T. Bolin, *Science* **1995**, 270, 976–980.
- [17] K. Sugiyama, T. Senda, H. Narita, T. Yamamoto, K. Kimbara, M. Fukuda, K. Yano, Y. Mitsui, *Proc. Jpn. Acad.* **1995**, 70, 32–35.
- [18] T. Senda, K. Sugiyama, H. Narita, T. Yamamoto, K. Kimbara, M. Fukuda, M. Sato, K. Yano, Y. Mitsui, *J. Mol. Biol.* **1996**, 255, 735–752.

Das bisher iodreichste Polyiodid: Herstellung und Struktur von $Fe_3I_{29}^{**}$

Karl-Friedrich Tebbe* und Rita Buchem

Polyiodid-Ionen der allgemeinen Formel I_{2m+n}^- (oder $I_{1+2i+2l'/n}^-$ mit i, l', n ganzzahlig, $0 \leq i, 0 < l' \leq n$, n Ionenladung, l' kennzeichnet eine unabhängige Verbindungsreihe bei gegebener Ionenladung, i eine Verbindung innerhalb einer solchen Reihe, m den Iodüberschuß) entstehen durch Zusammenfügen von m Iodmolekülen und n Iodid-Ionen.^[1] Die Zahl bekannter Verbindungen mit niedrigem und mittlerem Iodgehalt, insbesondere der Triiodide ist beträchtlich: Zur Zeit gibt es 329 Eintragungen in den kristallographischen Datenbanken.^[2] Hingegen treten die sich durch vielfältige Vernetzungsmuster auszeichnenden iodreichen Verbindungen mit den Ionen I_x^- für $x > 3$ (bisher $x = 8/2, 13/3, 5, 22/4, 12/2, 26/4, 7, 16/2, 9$)^[3] wegen abnehmender Stabilität zunehmend seltener auf. Das Ferrocenium-Ion $[(C_5H_5)_2Fe]^{+}$ oder Fe^+ ist zur Bildung einer Reihe kristalliner Polyiodide fähig. Bereits kurz nach der Entdeckung des Ferrocens sind Polyiodide FeI_x mit $3 \leq x \leq 15$ beschrieben worden,^[4] deren Strukturen mit Ausnahme der des Triiodids FeI_3 damals nicht charakterisiert wurden. Das einfache Ferroceniumiodid FeI gibt es überraschenderweise nicht. Das Triiodid FeI_3 kann in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit rotatorischer Fehlordnung der Cyclopentadienylringe beschrieben werden.^[5] Kürzlich haben wir ein völlig geordnetes Heptaiodid FeI_7 ^[6] und ein Hexadecaiodid Fe_2I_{16} ^[7] mit Stapelfehlordnung im kationischen Bereich untersucht. Wir berichten hier über die Herstellung der offensichtlich iodreichsten Verbindung dieser Reihe, Fe_3I_{29} , dessen Iodgehalt mit $I_{9.67}^-$ den von Nonaiodiden I_9^- ^[8] noch übertrifft. Gemäß der Formel

[*] Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dipl.-Chem. R. Buchem
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5196
E-mail: tebbe@rrz.uni-koeln.de

[**] Untersuchungen an Polyhalogeniden, 29. Mitteilung. Diese Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs „Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien“ durchgeführt und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 28. Mitteilung: H. Stegemann, A. Oprea, K. Nagel, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 89.