

- [10] a) Die Elektronenstruktur von „ $\text{Y}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ “ wurde bei den EH-Rechnungen mit dem Tight-binding-Ansatz geschätzt [10 b]. Die Atomorbitalparameter von Y, Au und Al [10 c] sind: Y: $5s = -8.13 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 1.74$), $5p = -5.13 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 1.70$), $4d = -8.32 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 1.56$, 0.8316 , $\zeta_2 = 3.55$, 0.3014); Al: $3s = -12.30 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 1.37$), $3p = -6.50 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 1.36$); und Au: $6s = -10.92 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 2.60$), $6p = -5.55 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 2.58$), $5d = -15.07 \text{ eV}$ ($\zeta_1 = 6.16$, 0.6851 , $\zeta_2 = 2.79$, 0.5696). Die DOS- und COOP-Kurven wurden durch Summieren über einen Satz von k -Werten erhalten (normalerweise 30 bis 50 spezielle k -Werte in der irreduziblen Kante der ersten Brillouin-Zone). b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 1962, **36**, 2179, 3489; R. Hoffmann, *ibid.* 1963, **39**, 1397; J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, **100**, 3686; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Prog. R. Soc. London A* 1979, **366**, 23; c) E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* 1974, **14**, 177.
- [11] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**, 1979.
- [12] Dieses Ergebnis konnte durch LMTO-Berechnungen an den gleichen Modellen bestätigt werden [6 c].

$[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$: eine erneute Untersuchung des 1904 von Hofmann und Höchtlen beschriebenen $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_5)_3]^{**}$

Thomas E. Albrecht-Schmitt und James A. Ibers*

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Hofmann und Höchtlen gehörten zu den ersten, die Polysulfidometallate synthetisierten. In bahnbrechenden Arbeiten beschrieben sie neuartige Verbindungen wie $[\text{NH}_4]_2[\text{PtS}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[1, 2] und $[\text{NH}_4]_3[\text{IrS}_{15}]$.^[2] 66 Jahre, nachdem erstmals über $[\text{NH}_4]_2[\text{PtS}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berichtet wurde, konnte gezeigt werden, daß es sich dabei um $[\text{NH}_4]_2[\text{Pt}(\text{S}_5)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handelt.^[3] Erniedrigt man den pH-Wert einer $[\text{NH}_4]_2[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]$ -haltigen Reaktionsmischung auf 9.4, so bildet sich ein zweites Sulfidometallat, das als Komplexsalz $[\text{NH}_4]_2[\text{PtS}_{17}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formuliert wurde.^[4] Wahrscheinlich ist das Anion in diesem Komplexsalz entweder $[\text{Pt}(\text{S}_5)(\text{S}_6)_2]^{2-}$ oder $[\text{Pt}(\text{S}_5)_2(\text{S}_7)]^{2-}$.^[4]

Das chemische Verhalten des von Hofmann und Höchtlen hergestellten $[\text{PtS}_{15}]^{2-}$ -Ions wurde in weiterführenden Arbeiten untersucht. Dies gilt jedoch nicht für das $[\text{IrS}_{15}]^{3-}$ -Ion, über dessen Reaktivität bis zu unseren kürzlich durchgeföhrten Studien von Umsetzungen zwischen Ir^{I} - und Ir^{III} -Komplexen und Polychalkogeniden nichts bekannt war. Wir haben die Anionen $\alpha\text{-}[\text{Ir}(\text{Se}_4)_3]^{3-}$,^[5, 6] $\beta\text{-}[\text{Ir}(\text{Se}_4)_3]^{3-}$,^[6] $[\text{Ir}(\text{S}_6)_3]^{3-}$,^[6] und $[\text{Ir}(\text{NCCH}_3)_2(\text{Se}_4)_2]$ ^[6] isoliert. Mit Ausnahme des letztgenannten sind von allen Anionen auch die Pt^{IV} -Analoga bekannt.^[7-9] Unter bestimmten Bedingungen kann ein weiteres Polysulfidoiridat als Komplexsalz $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_6)_3]$ isoliert werden. Hier berichten wir über die Synthese und Struktur dieser Verbindung $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$. Ebenso werden wir zeigen, daß es sich dabei um die Verbindung handelt, die Hofmann und Höchtlen 1904 als $[\text{NH}_4]_3[\text{IrS}_{15}]$ charakterisierten.

Setzt man $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ (25 Gew.-%) in Wasser bei 30 bis 50 °C um, entsteht als Hauptprodukt $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_6)_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.^[6] Nach der Isolierung dieser Verbindung bilden sich jedoch durch Kühlung der Mutterlauge

* Prof. J. A. Ibers, T. E. Albrecht-Schmitt
Department of Chemistry
Northwestern University
2145 Sheridan Rd., Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Telefax: Int. + 847/491 2976
E-mail: ibers@chem.nwu.edu

** Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert (CHE-9531232). Wir danken Dr. H. S. Genin für hilfreiche Diskussionen und D. M. Smith für Unterstützung bei den halbquantitativen EDX-Analysen.

kleine Mengen $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$ in Form brauner, polykristalliner Halbkugeln. Wird $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ mit einer Konzentration von 20 Gew.-% eingesetzt, so entsteht hauptsächlich $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$ in Form kleiner roter Plättchen. Die unter sonst gleichen Bedingungen mit $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ durchgeföhrte Reaktion führt nur zu $[\text{NH}_4]_3[\text{Rh}(\text{S}_5)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als einzigem Produkt.^[10, 11]

Das $[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]^{3-}$ -Ion (Abb. 1), das kristallographisch bedingt zweizählige Symmetrie aufweist, liegt in der $\Delta\delta\lambda\delta$ -Konformation vor. Diese Konformation sowie die $\Lambda\delta\delta\lambda$ -Konformation des Enantiomers sind die erwarteten.^[6, 9] Das Ir-Zentrum ist verzerrt oktaedrisch umgeben, und die S-Ir-S-Bindungswinkel liegen zwischen 85.5(2)° und 98.8(2)°, womit sie denen in anderen oktaedrischen Polychalkogenometallaten ähneln.^[6, 8] Die Ir-S- und die S-S-Bindungslängen liegen mit 2.347(5)–2.367(4) Å bzw. 2.042(9)–2.079(9) Å in erwarteten Bereichen.^[6]

Hofmanns und Höchtens Beschreibung des Produkts als $[\text{NH}_4]_3[\text{IrS}_{15}]$ basierte auf der Annahme, daß das Polysulfid in $[\text{NH}_4]_2\text{S}_n$ ausschließlich in Form fünfgliedriger Ketten vorliegt,^[11] sowie auf einer genauen und reproduzierbaren Elementaranalyse.^[1, 2] Obwohl ihre Arbeiten von 1904 ein Jahrzehnt vor der Entdeckung der Röntgenbeugung durchgeföhrte wurden, lieferten sie ausreichende kristallographische Daten, die es uns ermöglichen, zweifelsfrei zu zeigen, daß ihr Produkt tatsächlich $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$, also $[\text{NH}_4]_3[\text{IrS}_{16}]$ war. Sie berichteten, daß ihr Produkt im tetragonalen Kristallsystem in Form von Oktaedern kristallisierten, wobei die Winkel zwischen der (001)- und der (111)-Fläche 52.30° und zwischen der (111)- und der (111)-Fläche 68.40° betragen.^[2] Die Zuordnung {111} zu Oktaederflächen ist willkürlich, wird in der Mineralogie aber standardmäßig dann angewendet, wenn keine Informationen über die Raumgruppe bekannt sind. Wenn wir die Oktaederflächen nach unserer Bestimmung der Elementarzelle als {101} angeben, so betragen die berechneten Winkel zwischen der (001)- und der (101)-Fläche 51.60° und zwischen der (101)- und der (011)-Fläche 67.31°. Somit stimmen die von Hofmann und Höchtelen berichteten, durch Messungen bei Raumtemperatur erhaltenen Werte und die von uns nach Bestimmung der Elementarzelle bei 113 K berechneten Werte ausgezeichnet überein. Es gibt keinen Zweifel, daß $[\text{NH}_4]_3[\text{IrS}_{15}]$ tatsächlich $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$ ist und daß alle Angaben, die sich auf die erstgenannte Verbindung beziehen, fehlerhaft sind.

Einzelne Kristalle von $[\text{NH}_4]_3[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]$ sind enantiomerenrein, mehrere Kristalle zusammen sind jedoch optisch inaktiv. Da Ir^{III} -Komplexe kinetisch inert sind,^[12, 13] bedeutet dies, daß andere Kristalle Anionen mit $\Delta\delta\lambda\delta$ -Konformation enthalten.

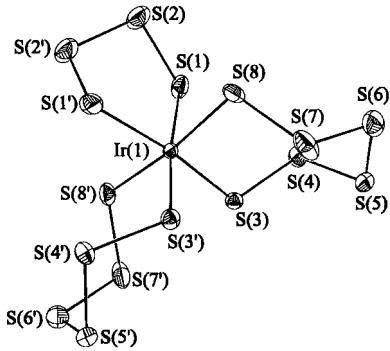


Abb. 1. Struktur des $[\text{Ir}(\text{S}_4)(\text{S}_6)_2]^{3-}$ -Ions im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Damit ist $[NH_4]_3[Ir(S_4)(S_6)_2]$ ein Material, daß bei der Kristallisation einer spontanen Racematspaltung unterliegt. Es ist interessant, daß derartige Kristalle ein Jahrzehnt vor Werners klassischem Bericht von 1914,^[14] in dem er erstmals die Racematspaltung einer rein anorganischen Verbindung beschrieb, verfügbar waren.

Bemerkenswerterweise beschrieben Hofmann und Höchtlen kurz kleine, orangefarbene Kristalle als zweites Produkt ihrer Reaktion, $[NH_4]_3[Ir(S_6)_3]$, das wir charakterisiert haben^[6], kristallisiert in Form orangefarbener Plättchen.

Hofmanns und Höchtlen's bahnbrechende Arbeiten auf diesem Gebiet bestechen durch extrem genaue Elementaranalysen, reproduzierbare Reaktionsbedingungen und gründliche Beschreibungen der isolierten Produkte. Die nicht korrekte Formulierung von $[NH_4]_3[IrS_{16}]$ als $[NH_4]_3[IrS_{15}]$ resultiert einfach aus dem etwas zu gering bestimmten Schwefelanteil, ein Problem, das auch bei $[NH_4]_3[Rh(S_5)_3] \cdot 3H_2O$ aufrat.^[11] Wegen der Analogie zu Rh^{III}- und Pt^{IV}-Verbindungen^[4, 10, 11] ist die Existenz von $[NH_4]_3[Ir(S_5)_3]$ vollkommen plausibel. Aber weder die bemerkenswerten Arbeiten von Hofmann und Höchtlen aus dem Jahre 1904 noch unsere Arbeiten konnten Beweise für dessen Existenz liefern.

Experimentelles

$[NH_4]_3[Ir(S_4)(S_6)_2]$ wurde durch Umsetzen von 1.000 g $IrCl_3 \cdot nH_2O$, gelöst in 10 mL Wasser, mit 30 mL $(NH_4)_2S$ -Lösung hergestellt, die man durch Auflösen von 5 g Schwefel in 30 mL $(NH_4)_2S$ (20 Gew.-%) bei 50 °C erhielt. Die resultierende tiefrote Lösung wurde bei 50 °C eine Stunde gerührt und dann durch Celite filtriert. Das Filtrat wurde in zwei Portionen aufgeteilt; jede wurde mit 40 mL eines Gemisches aus Ethanol/2-Propanol (1/1) überschichtet. Normalerweise hatten sich nach 24 h Kristalle gebildet. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die Kristalle mit CS_2 und 2-Propanol gewaschen. Dem Aussehen nach hatten sich drei verschiedene Produkte gebildet: orangefarbene, oktagonale Plättchen, kleine rote Kristalle und braune, polykristalline Aggregate. Die orangefarbenen Plättchen sind $[NH_4]_3[Ir(S_6)_3] \cdot H_2O \cdot 0.5CH_3CH_2OH$ [6]. Die anderen beiden Produkte wurden Raman-spektroskopisch und mit energiedispersiver Röntgenstrukturoskopie (EDX) als $[NH_4]_3[Ir(S_4)(S_6)_2]$ identifiziert. Das Verhältnis von $[NH_4]_3[Ir(S_6)_3] \cdot H_2O \cdot 0.5CH_3CH_2OH$ zu $[NH_4]_3[Ir(S_4)(S_6)_2]$ betrug ungefähr 1:4; es wurde durch manuelles Trennen der Kristalle bestimmt. Die Gesamtbeute lag bei 1.430 g (ca. 57%). Halbquantitative EDX-Analysen zur Bestimmung der Ir:S-Verhältnisse in $[NH_4]_3[Ir(S_6)_3] \cdot H_2O \cdot 0.5CH_3CH_2OH$ und $[NH_4]_3[Ir(S_4)(S_6)_2]$ wurden auf einem Hitachi-S-4500-SEM-Gerät durchgeführt, weil Standard-Elementaranalysen von Polysulfidometallaten irreführend und ungenau sein können [4, 11].

Kristallstrukturanalyse: $[NH_4]_3[Ir(S_4)(S_6)_2]$: rote, unregelmäßig geformte Blöcke, Kristallabmessungen: $0.16 \times 0.17 \times 0.13 mm^3$, tetragonal, $D_g^2 \cdot P4_22_2$, $Z = 4$, $a = 12.009(2)$, $c = 15.154(3) \text{ \AA}$, $V = 2186(1) \text{ \AA}^3$ ($T = 113 \text{ K}$), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\theta_{\max.} = 49.94^\circ$, $Cu_K\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, ω -Scan-Modus, 2487 gemessene, davon 1121 unabhängige Reflexe, die alle in der Verfeinerung verwendet wurden. Die Daten wurden mit Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen (empirische Methode) verschen, $\mu = 261 \text{ cm}^{-1}$, Strukturlösung mit Patterson-Methoden [15], anisotrope Verfeinerung gegen F^2 mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [16], 101 Parameter, $R_w(F^2) = 0.120$, $R_I = 0.054$ für 929 Reflexe mit $F^2 > 2\sigma(F^2)$, absoluter Strukturparameter –0.07(5), Restelektronendichte 1.12 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406601 angefordert werden.

Eingegangen am 24. Februar 1997 [Z 10156]

Stichworte: Chiralität · Iridium · S-Liganden · Strukturbestimmung

- [1] K. A. Hofmann, F. Höchtlen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 3090–3093.
- [2] K. A. Hofmann, F. Höchtlen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 245–249.
- [3] P. E. Jones, L. Katz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 745–753.
- [4] R. D. Gillard, F. L. Wimmer, J. P. G. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 253–258.
- [5] T. E. Albrecht-Schmitt, J. A. Cody, J. T. Hupp, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5101–5102.
- [6] T. E. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7273–7278.
- [7] M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4068–4069.
- [8] J. M. McConnachie, M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3250–3255.

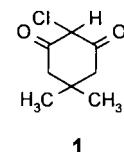
- [9] R. Sillanpaa, P. S. Cartwright, R. D. Gillard, J. Valkonen, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1801–1806.
- [10] R. A. Krause, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 973–975.
- [11] P. Cartwright, R. D. Gillard, R. Sillanpaa, J. Valkonen, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1775–1779.
- [12] R. A. Bauer, F. Basolo, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2231–2236.
- [13] F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1967.
- [14] A. Werner, *Ber. Chem. Dtsch. Ges.* **1914**, *47*, 3087–3094.
- [15] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, London, **1985**, S. 175–189.
- [16] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.

NADH-abhängige Halogenasen sind wahrscheinlich eher an der Biosynthese von Halogenmetaboliten beteiligt als Haloperoxidasen**

Kathrin Hohaus, Annett Altmann, Wassily Burd, Ilona Fischer, Philip E. Hammer, Dwight S. Hill, James M. Ligon und Karl-Heinz van Pee*

Die Entdeckung der Chlorperoxidase aus dem Pilz *Caldario-mycetes fumago*^[1] und die Entwicklung eines einfachen spektrophotometrischen Tests^[2] für den Nachweis halogenierender Enzyme unter Verwendung der synthetischen Verbindung Monochlordimedon **1** als organisches Substrat führten zur Isolierung mehrerer Haloperoxidasen aus verschiedenen Organismen. Alle diese Enzyme produzieren hypohalogenige Säure als eigentliches halogenierendes Agens. Aus diesem Grund verläuft die durch Haloperoxidasen katalysierte Halogenierung ohne Substrat- und Regiospezifität.^[3, 4] Untersuchungen der Biosynthesewege verschiedener Halogenmetabolite ergaben aber, daß die biologische Halogenierung spezifisch sein muß.^[3, 5] Darüber hinaus ist die Bildung fluorhaltiger Metabolite durch Haloperoxidasen schwer zu erklären, da Fluoridionen durch sie nicht oxidiert werden können.^[6]

Kürzlich wurde durch genetische Untersuchungen gezeigt, daß Enzyme des Haloperoxidase-Typs nicht an den Biosynthesen von Chlortetracyclin und Pyrrolnitrin **6** beteiligt sind.^[7, 8] Diese Ergebnisse führen zu einigen interessanten Fragen: Welche anderen halogenierenden Enzyme könnte es geben und wie könnten diese nachgewiesen werden? Bisher wurde immer angenommen, daß halogenierende Enzyme das Halogenidion oxidieren und daß anschließend das oxidierte Halogenid mit dem organischen Substrat reagiert. Weshalb aber sollte das Enzym nicht zuerst so mit dem organischen Substrat reagieren, daß



[*] Prof. Dr. K.-H. van Pee, Dipl.-Chem. K. Hohaus, Dipl.-Chem. A. Altmann, Dr. W. Burd, Dipl.-Ing. (FH) I. Fischer
Institut für Biochemie der Technischen Universität
Mommsenstraße 13, D-01062 Dresden
Telefax: Int. + 351/463-5506
E-mail: Karl-Heinz.vanPee@chemie.tu-dresden.de
Dr. P. E. Hammer, Dr. D. S. Hill, Dr. J. M. Ligon
Novartis Crop Protection
Research Triangle Park, NC 27709 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Sächsischen Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung (SMU), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Environment and Climate Research and Technology Development Programme of the European Community und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. Kronbach und Dr. Hempel, Arzneimittelwerk Dresden, für die HPLC-MS-Analyse von isoliertem und enzymatisch gebildetem **2** und Dr. Kroschwitz, Institut für Organische Chemie, TU Dresden, für die GC-MS-Analyse von enzymatisch gebildetem **4**.