

und mit dem proR-H6^{GlcNAc}/proS-H6^{GlcNAc}-Muster überlappen. Jedoch koppelt keines der beiden Protonen mit dem H5^{GlcNAc}-Proton bei $\delta = 3.51$, sodass eine sichere Unterscheidung möglich war. Schema 2 zeigt, dass das erhaltene Kreuzsignalmuster nur mit einer (1→6)-Verknüpfung der beiden Monosaccharideinheiten erklärt werden kann.

Ein 3D-TOCSY-trNOESY-Experiment ist somit gut geeignet, um die bioaktive Komponente einer Kohlenhydratbibliothek zu identifizieren, ohne dass etwas über die Identität der einzelnen Komponenten bekannt ist. Kohlenhydrate bilden ohne Frage eine wichtige Klasse biologischer Makromoleküle,^[7, 8] nichtsdestoweniger ist das beschriebene experimentelle Vorgehen aber auch für andere Verbindungsklassen geeignet.

Experimentelles

Alle Spektren wurden auf einem Bruker-DRX-500-MHz-Spektrometer mit einem 5-mm-TXI-Probenkopf bei 306 K aufgenommen. Die 2D-Spektren wurden mit 512 Inkrementen und 16 Transienten aufgenommen. Für die TOCSY-Experimente wurde ein 50-ms-MLEV-17-Spinlockfeld von 7.5 kHz verwendet. Sättigungstransferexperimente wurden mit 40 selektiven 270°-Pulsen von 50 ms Dauer und 10 ms Abstand bei 2.8 ppm (on-resonance) und bei 40 ppm (off-resonance) durchgeführt. Die Differenzbildung zwischen On- und Off-resonance-NMR-Spektrum wurde mit Hilfe des Phasencyclus vorgenommen.

Für das 3D-TOCSY-trNOESY-Experiment wurden 124, 256 und 1014 Datenpunkte in F1, F2 bzw. F3 mit jeweils acht Transienten aufgenommen. Die Akquisitionszeit betrug 127 ms, die gesamte Relaxationswartezeit 1.6 s, die Messzeit 5 d und die NOESY-Mischzeit 130 ms. Nullquantenohärenzen wurden mit gleichzeitiger Anwendung eines Spinlockfeldes (2.5 ms, 7.5 kHz) und eines Gradienten (2.5 ms, ca. 5 Gcm⁻¹) vor der NOESY-Mischzeit unterdrückt.^[9] Die Wasserunterdrückung gelang durch Vorsättigung des HDO-Signals mit einem schwachen Radiofrequenzfeld.

Eingegangen am 2. Februar 2000 [Z14634]

- [1] a) J. M. Moore, *Curr. Opin. Biotechnol.* **1999**, *10*, 54–58; b) P. Keifer, *Curr. Opin. Biotechnol.* **1999**, *10*, 43–41; c) B. J. Stockman, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1998**, *33*, 109–151.
- [2] a) P. J. Hajduk, T. Gerfin, J.-M. Boehlen, M. Haeberli, D. Marek, S. W. Fesik, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 2315–2317; b) S. B. Shuker, P. J. Hajduk, R. P. Meadows, S. W. Fesik, *Science* **1996**, *274*, 1531–1534.
- [3] a) P. J. Hajduk, E. T. Olejniczak, S. W. Fesik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12257–12261; b) A. Chen, M. J. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10258–19259; c) M. Lin, M. J. Shapiro, J. R. Wareing, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8930–8931.
- [4] a) M. Mayer, B. Meyer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1902–1906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1784–1788; b) J. Klein, R. Meinicke, M. Mayer, B. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5336–5337.
- [5] a) B. Meyer, T. Weimar, T. Peters, *Eur. J. Biochem.* **1997**, *246*, 705–709; b) T. Peters, B. Meyer, WO-B 19649359, **1996**; c) D. Henrichsen, B. Ernst, J. L. Magnani, W.-T. Wang, B. Meyer, T. Peters, *Angew. Chem. 1999*, *111*, 106–110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 98–102.
- [6] a) C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1989**, *84*, 14–63; b) H. Oschkinat, C. Cieslar, C. Griesinger, *J. Magn. Reson.* **1990**, *86*, 453–469.
- [7] a) A. Varki, *Glycobiology* **1993**, *3*, 97–130; b) A. Varki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 7390–7397.
- [8] J. Jiménez-Barbero, J.-L. Asensio, F.-J. Cañada, A. Poveda, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1999**, *9*, 549–555.
- [9] a) A. L. Davis, G. Estcourt, J. Keeler, E. D. Laue, J. J. Titman, *J. Magn. Reson. A* **1993**, *105*, 167–183; b) T. Weimar, *Magn. Reson. Chem.*, im Druck.

NO-Erkennung durch einen Metallkomplex als Folge der selektiven Dissoziation eines Liganden**

Katherine J. Franz, Nisha Singh und Stephen J. Lippard*

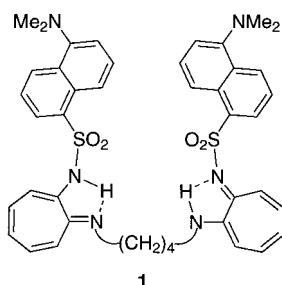
Angesichts der großen und ständig steigenden Zahl der biologischen Prozesse, für die eine Beteiligung von Stickstoffmonoxid nachgewiesen wurde, besteht ein Bedarf an verbesserten Nachweismethoden für NO. Die derzeit verwendeten Verfahren basieren zumeist auf der Identifizierung von Abbauprodukten wie Nitrit und Nitrat oder weisen nicht die erwünschte Empfindlichkeit auf.^[1] Die Anwendung ratiometrischer Biosensoren^[2] sowie ultrakleiner amperometrischer Sensoren^[3–5] bietet Möglichkeiten für eine selektive und empfindliche Nachweismethode für NO in vivo. Fluoreszenzindikatoren haben ferner die wünschenswerte Eigenschaft, einen direkten Nachweis sowohl in räumlicher als auch in zeitlicher Auflösung in Echtzeit zu ermöglichen,^[6] wie im Fall von Ca^{II}-Sensoren nachgewiesen werden konnte.^[7] Obwohl auf dem Gebiet fluoreszierender NO-Sensoren intensiv geforscht wird, beruhen die Methoden bisher auf dem indirekten Nachweis reaktiver NO_x-Spezies,^[8–10] beinhalten im Fall der Bindung von NO nur eine Abschwächung der Fluoreszenzintensität^[11] oder erfordern weitere Umsetzungen, um eine positive Fluoreszenzantwort zu erhalten.^[12, 13] Wir berichten hier über eine Strategie, in der durch die Bildung eines Übergangsmetallnitrosylkomplexes infolge der Bindung von NO ein Fluoreszenzsignal ausgelöst wird.

Das Design dieses NO-Sensors beruht auf der Fluoreszenzlösung durch Übergangsmetallionen mit teilweise besetzten d-Zuständen. Wir haben einen Liganden mit einem Fluorophor synthetisiert, dessen Fluoreszenz vom Zentralatom, hier Co^{II}, in Abwesenheit von NO gelöscht wird, sodass im „Aus“-Zustand nur ein geringes Restsignal detektiert wird. In Gegenwart von NO wird durch die Bildung eines Metall-Nitrosyl-Addukts selektiv ein fluoreszierender Ligand abgespalten und somit aus der direkten Umgebung des Metallions entfernt, wodurch die Fluoreszenz „angeschaltet“ wird. Ein ähnlicher Ansatz wurde bereits für den Fe^{II}-Komplex eines an Chinolin gebundenen Cyclamrings beschrieben; dort sinkt die Fluoreszenzintensität jedoch in Gegenwart von NO.^[11] Eine analoge Ligandenaustauschstrategie wurde darüber hinaus im Fall eines pH-abhängigen Fluoreszensensors angewendet.^[14]

In dem neu entwickelten Liganden H₂DATI-4 **1** ist jeder Aminotroponiminat(ATI)-Ring an einem der Iminstickstoffatome mit einem Dansylfluorophor modifiziert und über das

[*] Prof. S. J. Lippard, K. J. Franz, N. Singh
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139 (USA)
Fax: (+1) 617-258-8150
E-mail: lippard@lippard.mit.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation sowie durch ein Stipendium des Undergraduate Research Opportunity Program (MIT) für N.S. unterstützt. Wir danken Prof. Roger Tsien für anregende Diskussionen zu Beginn dieses Projekts.



andere Stickstoffatom durch eine Kette aus vier Methylen-einheiten mit einer analogen zweiten Einheit verknüpft.^[15] Der gelbe Ligand **1** ist in organischen Lösungsmitteln kaum löslich, die Deprotonierung mit KH in THF/CH₃CN führt zu einer klaren, orangefarbenen Lösung. Durch Zugabe von [Co(CH₃CN)₄](PF₆)₂ und nachfolgende Aufarbeitung erhält man [Co(DATI-4)] **2** in 80% Ausbeute. Die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltene Struktur von **2** im Festkörper ist in Abbildung 1 gezeigt.^[16] Das Co^{II}-Zentralatom ist verzerrt tetraedrisch

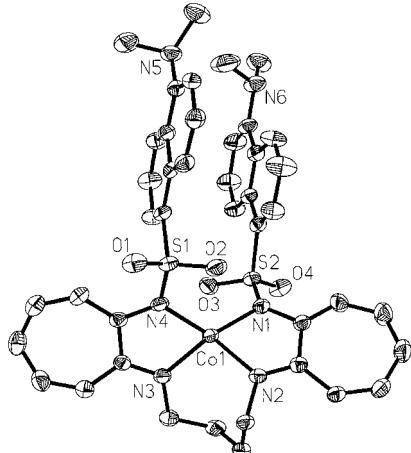


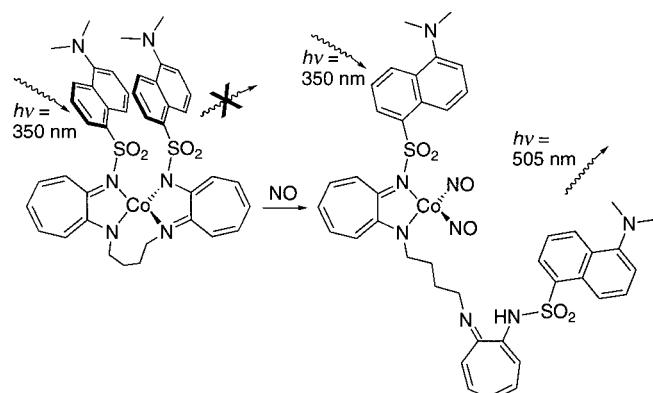
Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von [Co(DATI-4)] **2** mit thermischen Ellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: Co1-N1 1.986(3), Co1-N2 1.963(2), Co1-N3 1.996(3), Co1-N4 1.977(2), N1-S2 1.607(3), N4-S1 1.618(3), S1-O1 1.440(2), S1-O2 1.442(2), S2-O3 1.439(2), S2-O4 1.437(2); N1-Co1-N2 79.78(10), N2-Co1-N3 103.94(10), N3-Co1-N4 79.93(10), N4-Co1-N1 123.78(10), N2-Co1-N4 136.82(10), N1-Co1-N3 141.36(11).

koordiniert, und die Dansylgruppen sind zueinander parallel angeordnet. Die beiden aromatischen Sechsringe an den S-Atomen sind mit einem durchschnittlichen Aryl-Aryl-Abstand von 3.63(9) Å gestapelt. Die Intensität der Fluoreszenz-emission von **2** beträgt nur 9 % derer von **1**, wie aus den Quantenausbeuten Φ von 9×10^{-4} bzw. 0.01 hervorgeht.

Die isolierte Verbindung **2** ist sowohl im Festkörper als auch in Lösung an der Luft stabil, eine wichtige Eigenschaft für eine Anwendung als Sensor der auf NO reagiert, nicht jedoch auf O₂.^[17] Der Komplex **2** reagiert bereitwillig mit NO, wie durch das Auftreten zweier neuer IR-Banden bei 1827 und 1751 cm⁻¹ (KBr) gezeigt werden kann. Diese Banden treten nach Isotopenmarkierung mit ¹⁵NO bei 1793 und 1719 cm⁻¹ auf, in guter Übereinstimmung mit den unter der Annahme des Modells eines klassischen zweiatomigen Oszillators bestimmten Werten von 1794 und 1720 cm⁻¹. Die IR-Banden weisen auf die Bildung einer Cobaltdinitrosylspezies hin und befinden sich am unteren Ende des Bereichs für tetraedrische {Co(NO)₂}¹⁰⁻-Komplexe, welche symmetrische und asymmetrische NO-Streckschwingungen zwischen 1820 und 1876 cm⁻¹ bzw. 1755 und 1798 cm⁻¹ aufweisen.^[18] In

einigen Fällen entstehen {Co(NO)₂}¹⁰⁻-Spezies durch Disproportionierung von [Co^{II}L₂] in Gegenwart von NO unter Bildung von [Co^I(NO)₂L] und [Co^{III}L₃], wobei L ein zweizähniger Ligand ist.^[19, 20] Es liegt kein eindeutiger Beweis für das Auftreten einer Co^{III}-Spezies in der Reaktion von **2** mit NO vor, und die Art des Reduktionsmittels ist derzeit noch unbekannt.

Die Bildung einer Cobaltdinitrosylverbindung mit tetraedrisch umgebenem Co-Zentrum ausgehend von **2** ist nur möglich, wenn einer der DATI-Arme vom Zentralatom dissoziert (Schema 1). Ähnliche Produkte entstehen bei der



Schema 1. Die Bildung eines Cobaltdinitrosylkomplexes führt zur Dissoziation eines Liganden sowie zu einem Anstieg der Fluoreszenz.

Reaktion von [Co(iPr₂ATI)₂] mit NO, bei der unter Freisetzung von HiPr₂ATI [Co(NO)₂(iPr₂ATI)] gebildet wird.^[21] Eine Kristallstrukturanalyse ergab, dass das Co-Zentrum in [Co(NO)₂(iPr₂ATI)] im Festkörper pseudo-tetraedrisch von einem zweizähnigen iPr₂ATI⁻- und zwei NO-Liganden umgeben ist. Das IR-Spektrum weist zwei NO-Streckschwingungsbanden bei 1809 und 1730 cm⁻¹ auf.^[21] Die im Vergleich zum NO-Addukt von **2** niedrigere Energie dieser Schwingung lässt sich auf den elektronenziehenden Einfluss der Sulfonamidgruppen zurückführen.

Die Dissoziation eines Dansyl enthaltenden Ligandenfragments deutet darauf hin, dass die Fluoreszenz des Cobaltkomplexes durch die Addition von NO wiederhergestellt werden sollte. Abbildung 2a zeigt das Fluoreszenzemissionspektrum einer Lösung von **2** in CH₂Cl₂ bei 25°C in NO-Atmosphäre. Bereits nach 3 min, dem Zeitpunkt der ersten Messung, hatte sich die Fluoreszenzintensität gegenüber der des Eduktkomplexes verdoppelt. Im Verlauf der nächsten sechs Stunden stieg die Intensität weiter an, bis ein insgesamt vierfacher Anstieg im Vergleich zur Emission des Edukts erreicht wurde. Um die untere Nachweisgrenze von NO mit **2** zu bestimmen, wurde in einem separaten Experiment gasförmiges NO portionsweise zugeführt. Die Zugabe von 2 µL NO resultierte in einem nur geringfügigen Anstieg der Fluoreszenz, wohingegen die Zugabe von 5 µL (2.9 Äquiv. bezogen auf Co) NO die Fluoreszenzintensität verdoppelte. Die NO-Nachweisgrenze von **2** kann somit auf 50–100 µM abgeschätzt werden.

Zusätzlich zur Dissoziation der DATI-Gruppe könnte auch ein auf dem Metall beruhender Mechanismus zum Anstieg

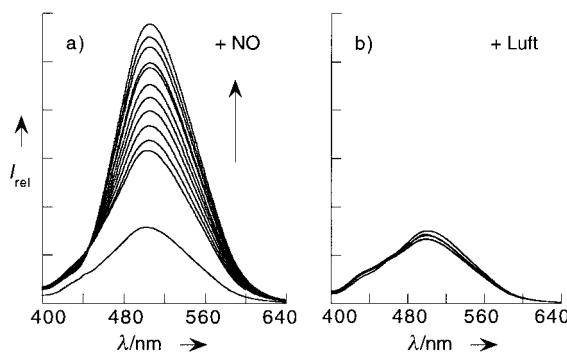


Abbildung 2. a) Das Spektrum mit der geringsten Intensität ist das der $40\text{ }\mu\text{M}$ CH_2Cl_2 -Lösung von $[\text{Co}(\text{DATI-4})]$ **2** unter N_2 bei 25°C . Eine Restfluoreszenz des paramagnetischen Komplexes führt zu einer Emission bei 505 nm (Anregung bei 350 nm). Innerhalb von 3 min nach Spülen des Gasraums oberhalb der Lösung mit NO verdoppelt sich die Intensität der Emission bei 505 nm. Die Intensität steigt innerhalb der folgenden 6 h weiter bis auf das Vierfache an. b) Eine $40\text{ }\mu\text{M}$ CH_2Cl_2 -Lösung von **2** nach 6 h Luftzufuhr. Eine Restfluoreszenz des paramagnetischen Komplexes führt zu einer Emission bei 505 nm (Anregung bei 350 nm).

der Fluoreszenz beitragen. Die Fluoreszenzlösung durch Übergangsmetalle kann durch Energie- oder Elektronentransfer zwischen dem angeregten Zustand des Fluorophors und leeren oder teilweise gefüllten d-Orbitalen des Metalls verursacht werden. Bei einer vollständig gefüllten d-Schale, wie etwa in den d^{10} -Ionen Zn^{II} oder Cu^{I} , kann ein solcher Energietransfer nicht stattfinden, und Fluoreszenz ist möglich.^[22] In der Cobaltdinitrosylspezies $\{\text{Co}(\text{NO})_2\}^{10}$ ist die d-Schale vollständig gefüllt, und daher könnte dieser Komplex fluoreszieren. Ein weiterer Mechanismus der Fluoreszenzverstärkung könnte darin bestehen, dass ein Excimer-Komplex, der durch die in der Festkörperstruktur von **2** beobachtete π - π -Stapelung der Fluorophore vorliegen könnte, durch die Bildung des Dinitrosyladdukts zerstört wird. Bei verwandten $[\text{Co}({}^{\text{R}}\text{DATI})_2]$ -Komplexen (${}^{\text{R}}\text{DATI}$ = Alkyldansylaminotropioniminat), die ein ähnliches Fluoreszenzverhalten bei der Reaktion mit NO aufweisen, bestehen im Festkörper jedoch keine solche π - π -Wechselwirkungen.^[15, 21]

Die Fähigkeit eines Sensors, ausschließlich den gewünschten Analyten nachzuweisen und konkurrierende Moleküle zu ignorieren, ist entscheidend. Obwohl NO mit O_2 schnell zu NO_2 reagiert, handelt es sich hierbei um eine Reaktion zweiter Ordnung in Bezug auf NO.^[23] Für regulatorische Funktionen wie beispielsweise Vasodilatation und Neurotransmission mit einer geschätzten NO-Konzentration von 0.1 bis $10\text{ }\mu\text{M}$ bedeutet dies eine mögliche Lebensdauer von bis zu 10 Minuten.^[24] Es ist daher wichtig, dass ein Sensor nur auf NO und nicht auf O_2 reagiert, eine Situation, die eine Herausforderung für Metallkomplex-Systeme ist. Verbindung **2** ist vollkommen unreaktiv gegenüber Disauerstoff und gibt keine Fluoreszenzantwort in Gegenwart von gelöstem O_2 , wie durch die Fluoreszenzspektren in Abbildung 2b illustriert wird.

Wir haben gezeigt, dass die Dissoziation eines Liganden von einem Übergangsmetallion eine attraktive Strategie für die Entwicklung eines NO-Sensors ist. Der hier vorgestellte NO-Sensor meistert zwei große Herausforderungen. Er reagiert selektiv auf NO und nicht auf O_2 und weist eine

positive Fluoreszenzantwort auf diesen wichtigen Analyten auf. Der Mechanismus der Fluoreszenzverstärkung beinhaltet eine Ligandendissociation als Folge der Bildung einer Metall-Nitrosyl-Bindung und möglicherweise auch einen Beitrag, der sich daraus ergibt, dass eine Lösung durch Energie- oder Elektronentransfer in der $\{\text{Co}(\text{NO})_2\}^{10}$ -Spezies nicht möglich ist. Beruhend auf den aus dieser Studie gewonnenen Prinzipien entwickeln wir zurzeit empfindlichere, wasserlösliche und eine größere Fluoreszenzverstärkung aufweisende NO-Sensoren, die in der Lage sind, für In-vivo-Anwendungen NO reversibel zu binden.

Experimentelles

2: Zu 18 mg (0.45 mmol) KH wurde unter Stickstoff eine Aufschlämmung von 164 mg (0.22 mmol) **1** in 10 mL $\text{THF}/\text{CH}_3\text{CN}$ (5/1) gegeben. Nach 30 min Röhren lag eine klare, orangefarbene Lösung vor. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)_2$ (122 mg, 0.24 mmol) in 3 mL CH_3CN getropft. Die resultierende, bernsteinfarbene Lösung wurde 3 h in einer trockenen Stickstoffatmosphäre gerührt und anschließend zur Trockne eingeengt. Das resultierende, braune Pulver wurde mit CHCl_3 aufgenommen und die Suspension durch Celite filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in eine $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (4/1)-Lösung des Komplexes konnte ein braunes, mikrokristallines Pulver (143 mg, 80% Ausbeute) isoliert werden. Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch erhalten. FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2937, 1610, 1577, 1509, 1451, 1287, 1209, 1129, 1059, 864, 788, 746, 627, 571, 499, 474\text{ cm}^{-1}$; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 254$ (55000), 367 nm (26800 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); $\Phi = 9 \times 10^{-4}$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{CoC}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_4$: C 61.68, H 5.18, N 10.28; gef.: C 61.54, H 5.29, N 10.01.

Eingegangen am 7. Februar 2000 [Z14662]

- [1] M. Feelisch, J. S. Stamler in *Methods in Nitric Oxide Research* (Hrsg.: M. Feelisch, J. S. Stamler), Wiley, New York, **1996**, S. 303–307.
- [2] S. L. R. Barker, H. A. Clark, S. F. Swallen, R. Kopelman, A. W. Tsang, J. A. Swanson, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1767–1772.
- [3] J. Y. Jin, T. Miwa, L. Q. Mao, H. P. Tu, L. T. Jin, *Talanta* **1999**, *48*, 1005–1011.
- [4] S. Trevin, F. Bedioui, J. Devynck, *Talanta* **1996**, *43*, 303–311.
- [5] T. Malinski, Z. Taha, S. Grunfeld, S. Patton, M. Kapturczak, P. Tomboulian, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1993**, *193*, 1076–1082.
- [6] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566.
- [7] A. Minta, J. P. Y. Kao, R. Y. Tsien, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 8171–8178.
- [8] H. Kojima, K. Sakurai, K. Kikuchi, S. Kawahara, Y. Kirino, H. Nagoshi, Y. Hirata, T. Nagano, *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 373–375.
- [9] H. Kojima, N. Nakatsubo, K. Kikuchi, S. Kawahara, Y. Kirino, H. Nagoshi, Y. Hirata, T. Nagano, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2446–2453.
- [10] H. Kojima, Y. Urano, K. Kikuchi, T. Higuchi, Y. Hirata, T. Nagano, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3419–3422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3209–3212.
- [11] Y. Katayama, S. Takahashi, M. Maeda, *Anal. Chim. Acta* **1998**, *365*, 159–167.
- [12] M. Bätz, H.-G. Korth, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1555–1557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1501–1503.
- [13] P. Meineke, U. Rauen, H. de Groot, H.-G. Korth, R. Sustmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1738–1747.
- [14] L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, L. Parodi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 838–841; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 800–802.
- [15] K. J. Franz, N. Singh, B. Spangler, S. J. Lippard, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] Kristallstrukturanalyse von **2**: Dunkelbraune, diamantförmige Plättchen der Größe $0.36 \times 0.24 \times 0.08\text{ mm}^3$. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.239(3)$, $b = 20.614(8)$, $c = 14.055(5)\text{ \AA}$, $\beta = 92.54(2)^\circ$, $V = 3832(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.418\text{ Mg m}^{-3}$. Die Daten wurden bei

- 85°C auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit einem CCD-Detektor ($2\theta_{\max} = 56.54^\circ$) und Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gemessen. 23805 Reflexe wurden beobachtet, davon waren 8811 unabhängig. Die Struktur wurde mit dem Programm XS gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 sowie mit Fourier-Techniken mit dem Programm SHELXTL-PLUS verfeinert. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS durchgeführt. Nichtwasserstoffatome wurden mit dem 1.2-fachen thermischen Faktor des zugehörigen Kohlenstoffatoms einbezogen. Für 5353 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und 496 Parameter wurden $R = 0.047$ und $wR2 = 0.119$ erreicht. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-139962“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] S. L. R. Barker, Y. Zhao, M. A. Marletta, R. Kopelman, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2071–2075.
 - [18] B. L. Haymore, J. C. Huffman, N. E. Butler, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 168–170.
 - [19] A. Del Zotto, A. Mezzetti, P. Rigo, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *171*, 61–69.
 - [20] A. R. Hendrickson, R. K. Y. Ho, R. L. Martin, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1279–1281.
 - [21] K. J. Franz, N. Singh, S. J. Lippard, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [22] L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 846–853.
 - [23] D. A. Wink, J. S. Beckman, P. C. Ford in *Methods in Nitric Oxide Research* (Hrsg.: M. Feilisch, J. S. Stamler), Wiley, New York, **1996**, S. 29–37.
 - [24] F. T. Bonner, G. Stedman in *Methods in Nitric Oxide Research* (Hrsg.: M. Feilisch, J. S. Stamler), Wiley, New York, **1996**, S. 3–18.

Tetraphenylphosphonium-hexaaazidoarsenat(v): die erste strukturell charakterisierte binäre As^V-Azid-Spezies**

Thomas M. Klapötke,* Heinrich Nöth, Thomas Schütt und Marcus Warchhold

Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet

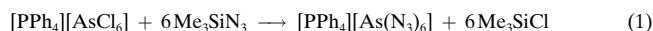
Über die Chemie kovalenter Arsenazide wurde erstmals von Revitt und Sowerby^[1] mit der Synthese, den spektroskopischen Eigenschaften und der thermischen Zersetzung einiger Organoarsen(III)-azide berichtet, jedoch ist bislang sehr wenig über deren Reaktivität oder Struktur bekannt. Unseres Wissens nach sind bisher lediglich zwei Arsen(III)-azide strukturell charakterisiert worden: die Perfluoralkylverbindungen Bis(trifluormethyl)arsenazid ((CF₃)₂AsN₃)^[2a] und Tri-fluormethylarsendiazid (CF₃As(N₃)₂)^[2b] deren Struktur durch Elektronenbeugung bestimmt wurde. Wir berichteten kürzlich über die Reaktionen von AsCl₃ und [AsCl₄][AsF₆]

[*] Prof. Dr. T. M. Klapötke, Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. T. Schütt, Dipl.-Chem. M. Warchhold
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7492
E-mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Ludwig-Maximilians-Universität München und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. B. Krumm für die Aufnahme der NMR-Spektren.

mit aktiviertem Natriumazid. Das erste binäre Arsenazid, As(N₃)₃, und die erste As^V-Azid-Spezies, [As(N₃)₄]⁺, konnten auf diesem Wege hergestellt werden.^[3a,b] Soweit wir uns bewusst sind, ist vor dieser Studie weder über eine hexakoordinierte Arsenazidverbindung berichtet, noch eine Arsenazidverbindung durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden.^[4a,b] Wir berichten hier erstmals über die Bildung und die Röntgenstrukturanalyse^[5] des extrem stickstofffreien binären Hexaaazidoarsenat(v)-Anions [As(N₃)₆][–].

Anders als bei der Synthese von As(N₃)₃ und [As(N₃)₄]⁺, welche durch Reaktion von NaN₃ und der entsprechenden As-Cl-Verbindung hergestellt wurden, wurde in dieser Arbeit Trimethylsilylazid, (CH₃)₃SiN₃, als Azid-übertragendes Reagens verwendet. [PPh₄][AsCl₆] wurde nach Literaturvorschrift hergestellt^[6] und mit Trimethylsilylazid im Überschuss in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur zu Tetraphenylphosphonium-hexaaazidoarsenat(v) **1** [Gl. (1)] umgesetzt.



Verbindung **1** wurde isoliert und vollständig durch Elementaranalyse, IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Molekülstruktur wurde durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Das IR- und das Raman-Spektrum von **1** zeigen zusätzlich zu den erwarteten Schwingungen des [PPh₄]⁺-Ions alle charakteristischen Banden eines kovalent gebundenen Azides. Die kovalente Natur des [As(N₃)₆][–]-Ions wird sowohl durch das gleichzeitige Auftreten der antisymmetrischen (2110–2084 cm^{–1}) und der symmetrischen Valenzschwingung (1270–1279 cm^{–1}) der Azidgruppen im IR- und im Raman-Spektrum als auch durch die ebenfalls im IR- und im Raman-Spektrum auftretende starke Bande bei 416 cm^{–1}, die der As-N-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, bestätigt.^[7] Eine genaue und vollständige Zuordnung aller auftretenden Banden des [As(N₃)₆][–]-Ions mit nahezu *S*₂-Symmetrie ist aufgrund einer Symmetrierniedrigung durch Kristalleffekte im festen Zustand erschwert.

Verbindung **1** wurde durch ¹H-, ¹³C-, ¹⁴N-, ³¹P- und ⁷⁵As-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die geeignetste NMR-Methode für die Charakterisierung kovalenter Azide ist zweifelsohne die ¹⁴N-NMR-Spektroskopie. Das ¹⁴N-NMR-Spektrum (Abbildung 1) zeigt drei gut aufgelöste Signale, die

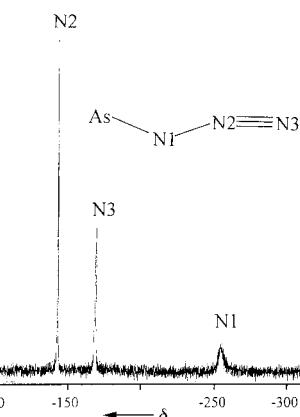


Abbildung 1. ¹⁴N-NMR-Spektrum von **1**.