

keine Carboxylierung durch das „nackte“, in der Aktivstelle eingeschlossene CO<sub>2</sub> erfolgen kann. Unsere Ergebnisse sprechen für einen Zweistufenmechanismus für die Übertragung der Carboxygruppe: 1) Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus 1'-N-Carboxybiotin, 2) Abfangen des eingeschlossenen CO<sub>2</sub> durch das Enolat des Substrates (Abb. 2, Variante b). Ob das bei der Decarboxylierung entstandene Biotin-Enolat als Base für die Deprotonierung des Substrates dient, wie von J. R. Knowles<sup>[1]</sup> vorgeschlagen, ist ungeklärt. Im Gegensatz zu **5** wird Propionylcarba(dethia)-CoA in der Transcarboxylase-Reaktion zum entsprechenden Methylmalonyl-Derivat carboxyliert<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 26. September 1992 [Z 5599]

- [1] Übersicht: J. R. Knowles, *Annu. Rev. Biochem.* **1989**, *58*, 195–221.  
 [2] F. Lynen, J. Knappe, E. Lorch, G. Jütting, E. Ringelmann, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 481–486.  
 [3] J. Rétey, E. Lynen, *Biochem. Z.* **1965**, *342*, 256–271.  
 [4] D. Arigoni, F. Lynen, J. Rétey, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 311–316.  
 [5] D. J. Prescott, J. L. Rabinowitz, *J. Biol. Chem.* **1968**, *243*, 1551–1557.  
 [6] I. A. Rose, *J. Biol. Chem.* **1970**, *245*, 6052–6056.  
 [7] Y. F. Cheung, C. H. Fung, C. Walsh, *Biochemistry* **1975**, *14*, 2981–2986.  
 [8] I. A. Rose, E. L. O'Connell, F. Solomon, *J. Biol. Chem.* **1976**, *251*, 902–904.  
 [9] J. Stubbe, R. H. Abeles, *J. Biol. Chem.* **1977**, *252*, 8338–8340.  
 [10] S. J. O'Keefe, J. R. Knowles, *Biochemistry* **1986**, *25*, 6077–6084.  
 [11] P. V. Attwood, P. A. Tipton, W. W. Cleland, *Biochemistry* **1986**, *25*, 8197–8205.  
 [12] M. Michenfelder, J. Rétey, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 337–338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 366–367.  
 [13] G. M. Tener, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 159–168; M. Shimizu, O. Nagase, J. Hosokawa, H. Tagawa, J. Jotsui, *Chem. Pharm. Bull.* **1970**, *18*, 838–841.  
 [14] <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O): δ = 0.76 (s, 3H), 0.87 (s, 3H), 1.08 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 2.22 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 2.45 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.37 (s, 4H), 3.45 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.68 (ABX, J<sub>AX</sub> = 9.7, J<sub>AX</sub> = 4.9 Hz, 2H), 4.01 (s, 1H), 4.24 (m, 2H), 6.18 (d, 6.5 Hz), 8.27 (s, 1H), 8.56 (s, 1H); <sup>31</sup>P-NMR (121.49 MHz, <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O): δ = 2 (s, 1P), –10 (m, 2P).  
 [15] J. A. Goldstein, J. F. Cheung, M. A. Marletta, C. Walsh, *Biochemistry* **1978**, *17*, 5567–5575.

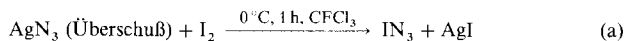
## Iodazid\*\*

Von Peter Buzek, Thomas M. Klapötke\*,  
 Paul von Ragué Schleyer\*, Inis C. Tornieporth-Oetting\*  
 und Peter S. White\*

Bis heute sind nur vier binäre Iod-Stickstoff-Verbindungen beschrieben worden. Diese sind aufgrund der sehr labilen N-I-Bindung<sup>[1]</sup> und der damit verbundenen thermodynamischen Instabilität alle explosiv: IN<sub>3</sub><sup>[2a, b]</sup>, I(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[3]</sup>, NI<sub>3</sub><sup>[4]</sup> und I<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>[5]</sup>. Iodazid IN<sub>3</sub> ist zwar seit Anfang dieses Jahrhunderts bekannt<sup>[2a]</sup> und somit das erste Beispiel aus dieser Verbindungsklasse, jedoch gelang erst 1976 durch Dehnicke die erstmalige Isolierung und schwingungsspektroskopische Charakterisierung<sup>[2b]</sup>. Lediglich das anionische I(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>–</sup>

konnte bislang strukturell charakterisiert werden<sup>[3]</sup>. Das von Jander et al.<sup>[6]</sup> röntgenographisch untersuchte [NI<sub>3</sub> · NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub> besteht im Kristall aus Ketten, in denen das N-Atom annähernd tetraedrisch von I-Atomen umgeben ist, die wiederum teilweise schwach kovalent (2.53 Å) an NH<sub>3</sub> koordiniert sind, und ist damit keine binäre Verbindung. Im folgenden berichten wir über die Reinstdarstellung von kristallinem IN<sub>3</sub>, die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung sowie über eine ab-initio-Berechnung ihrer Struktur.

Die Darstellung von IN<sub>3</sub> erfolgt nach modifizierter Literaturvorschrift<sup>[2b]</sup> aus Iod und frisch hergestelltem Silberazid gemäß Gleichung (a) in CFCI<sub>3</sub>.



Nach dekantierender Filtration von CFCI<sub>3</sub>-unlöslichem AgN<sub>3</sub> und AgI und anschließendem Abpumpen des Lösungsmittels bei 0 °C (14 Torr) kann hochreines, leuchtend gelbes Iodazid in Ausbeuten bis zu 95 % (0.5 g) pro Ansatz isoliert werden. Zur Röntgenbeugung geeignete Einkristalle lassen sich durch Sublimation innerhalb von 1 h bei ca. 200 Torr (N<sub>2</sub>-Schutzgasdruck im Sublimationskolben) züchten, wobei das Rohprodukt ständig bei 4 °C und der Kühlfinger bei 0 °C gehalten werden. Zur Isolierung werden die Kristalle vorsichtig mit „Kel-F“ (F<sub>2</sub>CCFCl<sub>3</sub>)<sub>n</sub> beschichtet, auf eine ebenfalls mit Kel-F beschichtete Glasfaser aufgebracht und sofort auf das Röntgendiffraktometer montiert.

Nach der Kristallstrukturanalyse liegt IN<sub>3</sub> in Form von I-N-I-N-Ketten vor, die entlang der a-Achse angeordnet sind, wobei jedes N-Atom der Kette (N4, N5) ein terminales N-Atom einer N<sub>3</sub>-Einheit ist (Abb. 1). Die Ketten liegen an-

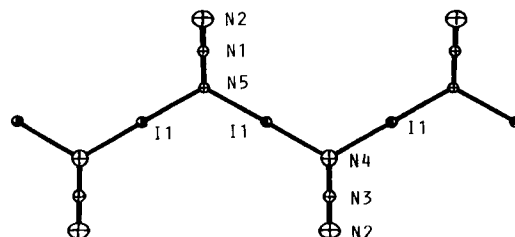


Abb. 1. Struktur von IN<sub>3</sub> im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°], Standardabweichungen in Klammern: I1-N4 2.264(23), I1-N5 2.30(3), N1-N5 1.19(9), N2-N3 1.05(6), N3-N4 1.28(7), N1-N2 1.09(6), N4-I1-N5 177.2(20), N2-N3-N4 174(6), I1-N4-N3 114.2(14), I1-N5-I1 121(3), I1-N5-N1 117.7(18), N2-N1-N5 171(7).

nähernd in der IN<sub>3</sub>-Ebene und bilden Schichten<sup>[7]</sup>. Da die Iod-Atome verschiedener Schichten auf Deckung liegen, sind die N<sub>3</sub>-Einheiten, wie erwartet, fehlgeordnet, so daß sich die terminalen N-Atome der N<sub>3</sub>-Einheit (N2) überlagern. Daher konnte die Struktur mit 100 % Besetzungswahrscheinlichkeit für N2 und 50 % Besetzungswahrscheinlichkeit für die übrigen N-Atome verfeinert werden. I und N2 wurden wie die übrigen N-Atome anisotrop verfeinert, letztere mit jeweils nur 3.5 Elektronen pro Atom. Die geringfügig größeren thermischen Parameter der N2-Atome sind in Einklang mit leicht unterschiedlichen Positionen der sich überlagernden Atome<sup>[8f]</sup>. Der für IN<sub>3</sub> gefundene N-I-Abstand (2.30 Å) stimmt auffallend gut mit dem für das Anion I(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>–</sup> beobachteten Wert von 2.27 Å überein<sup>[3]</sup>. Darüber hinaus treten in IN<sub>3</sub> und I(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>–</sup> gewinkelte N<sub>3</sub>-Einheiten mit deutlich unterschiedlichen N-N-Bindungslängen auf<sup>[3]</sup>. Lediglich die I-N-N-Bindungswinkel variieren zwischen IN<sub>3</sub> (114°) und I(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>–</sup> (124°)<sup>[3]</sup>.

Die Ergebnisse einer von uns durchgeführten ab-initio-Berechnung der Struktur von IN<sub>3</sub> stimmen gut mit den experi-

[\*] Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke, Dr. I. C. Tornieporth-Oetting  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
 Technischen Universität  
 Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12  
 Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. P. Buzek  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Henkestraße 42, W-8520 Erlangen  
 Dr. P. S. White  
 Department of Chemistry  
 University of North Carolina  
 Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der NATO (T.M.K. und P.S.W., CRG 920034), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/2–2) und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“) gefördert.

mentellen Bindungslängen und -winkel für das polymere  $\text{IN}_3$  überein (Abb. 2), wie auch die erst kürzlich publizierten Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen an Halogenaziden<sup>[9]</sup>.

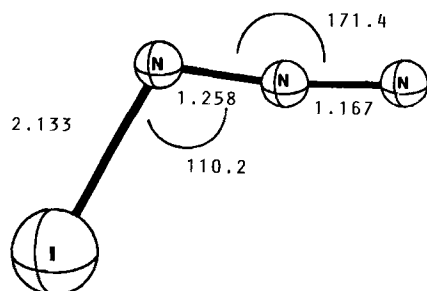


Abb. 2. MP2-optimierte Struktur von  $\text{IN}_3$ . Basissätze siehe Text, Bindungswinkel in  $^\circ$ , Abstände in Å [18].

Die geringfügigen Abweichungen zwischen experimentellen und theoretischen Werten können zum Teil durch Packungseffekte im Kristall sowie beim Iod-Atom durch die zweifache Koordination in der Kette erklärt werden. Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 90 unter Verwendung des 6-31 + G\*-Standardbasissatzes für N durchgeführt<sup>[10, 11]</sup>; für I wurde ein quasirelativistisches Pseudopotential<sup>[12]</sup> und ein [5s5p1d]/(2s2p1d) (DZ + P)-Basissatz<sup>[13]</sup> verwendet. Die Geometrien wurden unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation nach Möller-Plesset 2. Ordnung (MP(FU)) voll optimiert.

Dampfdruckmessungen an festem  $\text{IN}_3$  zeigten, daß der Dampfdruck bei Raumtemperatur ca. 2 Torr beträgt<sup>[14]</sup>. Somit konnte auch erstmals ein Gasphasen-IR-Spektrum aufgenommen werden<sup>[15]</sup>, welches, wie auch die Lösungs- und Feststoffspektren<sup>[2b]</sup>, mit der Molekülsymmetrie  $C_s$  und einer gewinkelten I-N-N-Einheit vereinbar ist. Mit Ausnahme der unterhalb des gemessenen Bereiches zu erwartenden I-N-N-Deformationsschwingung lassen sich alle Grundschwingungen zuordnen sowie eine Kombinationsschwingung ( $\nu_s + \nu_{as}$ ) und eine Obertonschwingung ( $2\nu_s$ ) beobachten<sup>[2b, 15]</sup>. Eine Elektronenbeugungsuntersuchung scheiterte in der Gasphase daran, daß  $\text{IN}_3$  während der Messung bei Raumtemperatur (eine niedrigere Temperatur ist aufgrund des relativ geringen Dampfdruckes nicht möglich<sup>[16]</sup>) heftig explodierte.

**Achtung:**  $\text{IN}_3$  ist explosiv<sup>[17]</sup>. Die Explosivität steigt mit zunehmender Reinheit.

Eingegangen am 19. Oktober 1992 [Z 5634]

- [1] R. H. Davies, A. Finch, P. N. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1461.
- [2] a) A. Hantzsch, M. Schüman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 522; b) K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 553.
- [3] U. Müller, R. Dübgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 463, 7.
- [4] I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 677.
- [5] I. C. Tornieporth-Oetting, P. Buzek, P. von R. Schleyer, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1338.
- [6] H. Hartl, H. Bärnighausen, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 375, 225.
- [7] Strukturbestimmung von  $\text{IN}_3$ : Kristallabmessungen:  $0.25 \times 0.25 \times 0.15$  mm,  $M_r = 168.92$ ,  $a = 4.0033(4)$ ,  $b = 6.5596(13)$ ,  $c = 12.809(7)$  Å,  $V = 336.37(20)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnmb$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 3.336$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu = 9.17$  mm<sup>-1</sup>, 997 gemessene Reflexe, davon 343 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R(000) = 293.27$ , gemessen bei  $-168(2)^\circ\text{C}$  im  $\theta/2\theta$ -Bereich,  $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$ , Rigaku-Diffraktometer. Strukturlösung und Verfeinerung mit 6 Atomen, 25 Parametern und 280 von 343 Reflexen mit NRCVAX [8a-e];  $R_F = 0.070$ ,  $R_w = 0.093$ ,  $F_0 < 2.5 \sigma(F)$ ,  $R_I = \sum (F_0 - F_c) / \sum F_0$ ;  $R_w = [\sum (w(F_0 - F_c)^2) / \sum (w F_0^2)]^{0.5}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung kön-

nen beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56767, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

- [8] a) Strukturprogramm: E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Cryst.* **1989**, 22, 384; b) Streufaktoren: *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, **1974**; c) ORTEP: C. K. Johnson, *ORTEP - A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program*, Technical Report ORNL-5138, Oak Ridge, Tennessee, USA **1976**; d) Behandlung fehlender Symmetrie: Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, 21, 983; e) Ordnen äquivalenter Reflexe: Y. Le Page, E. J. Gabe, *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, 12, 464; f) eine andere denkbare Fehlordnungstruktur mit am I-Atom gewinkelten Ketten erscheint chemisch nicht sinnvoll.
- [9] M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3647.
- [10] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, *Gaussian 90, Revision F*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1990**.
- [11] W. J. Here, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [12] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1762.
- [13] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6012.
- [14] H. Oberhammer, Universität Tübingen, unveröffentlicht.
- [15] IR ( $\text{IN}_3$ , 10 cm-Gasküvette, CsI-Fenster mit Nujol beschichtet, 2 Torr):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3240 vw ( $\nu_{as} + \nu_s \text{ N}_3$ ), 2350 sh ( $2\nu_s \text{ N}_3$ ), 2330 m ( $2\nu_s \text{ N}_3$ ), 2055 vs ( $\nu_{as} \text{ N}_3$ ), 1320 w, 1178 sh ( $\nu_s \text{ N}_3$ ), 1170 s ( $\nu_s \text{ N}_3$ ), 648 m ( $\sigma \text{ N}_3$ ), 578 m ( $\gamma \text{ N}_3$ ), 360 m ( $\nu \text{ N-I}$ ).
- [16] H. Oberhammer, *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Vol. 4, The Chemical Society, London, **1976**.
- [17] Mit  $\Delta H_f^\circ(\text{IN}_3, g) = +90.2$  kcal mol<sup>-1</sup> [5, 18] ergeben sich für  $\text{IN}_3$  unter Vernachlässigung der Sublimationswärme ( $\Delta H_{\text{subl}}: l = 0$ ) folgende Kenngrößen [19]: Explosionswärme ( $\Delta H$ ) =  $-490$  kcal mol<sup>-1</sup>, Normalgasvolumen  $V = 265$  L kg<sup>-1</sup>, Detonationstemperatur ( $T_{\text{ex}}$ ) = 6000 K, spezifische Energie  $f = 60$  m t kg<sup>-1</sup>, Bleiblockausbuchtung (normiert auf 10 g) = 140 cm<sup>3</sup>.
- [18] Da international üblich, wurden die folgenden Nicht-SI-Einheiten verwandt:  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ;  $1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$ ;  $1 \text{ H} = 27.2 \text{ eV} = 627.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ .
- [19] J. Köhler, R. Meyer, *Explosivstoffe*, 7. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1991**.

## Nickel(III)-katalysierte DNA-Spaltung mit Luftsauerstoff\*\*

Von Chien-Chung Cheng, Steven E. Rokita\* und Cynthia J. Burrows\*

Die Übergangsmetallkomplex-katalysierte Modifizierung von Nucleinsäuren ist nützlich zur Strukturaufklärung, in der Gentechnik und bei der Entwicklung von Chemotherapeutika. Für in-vivo-Anwendungen sollten Reaktionen, die mit einer Übergangsmetall-katalysierten DNA-Oxidation einhergehen, eher auf dem physiologisch verfügbaren Oxidationsmittel  $\text{O}_2$  basieren als auf Hydroperoxiden und Peroxysäuren, die gewöhnlich in vitro eingesetzt werden<sup>[1, 2]</sup>. Der Metallkomplex sollte gegenüber  $\text{O}_2$  nur mäßig reaktiv sein, da hoch reaktive Spezies für biologische Verwendungszwecke zu instabil sein könnten. Man kennt nur wenige Nickelkomplexe, die  $\text{O}_2$  aktivieren können<sup>[3]</sup>. Pentaamindioxidonickel(II)-Komplexe, deren Reaktivität gegenüber  $\text{O}_2$  seit den Arbeiten von Kimura et al. bekannt ist<sup>[4]</sup> und die kürzlich von Martell et al. nochmals untersucht wurden,

[\*] Prof. S. E. Rokita, Prof. C. J. Burrows, C.-C. Cheng  
Department of Chemistry  
State University of New York at Stony Brook  
Stony Brook, NY 11794-3400 (USA)

[\*\*] Chemistry of Nickel with Nucleic Acids, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Stony Brook Center for Biotechnology, unterstützt von der New York State Science and Technology Foundation, sowie von der American Cancer Society und der National Science Foundation (CHE-9006684) gefördert. - 3. Mitteilung: J. G. Muller, X. Chen, A. C. Dadiz, S. E. Rokita, C. J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6407.