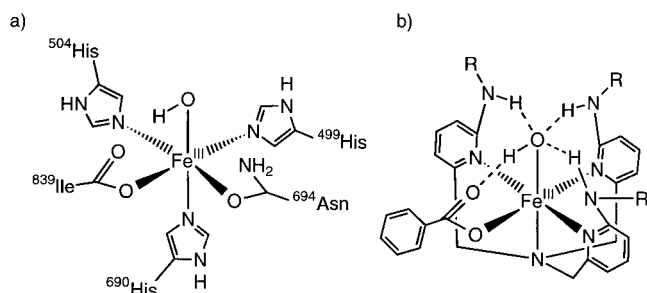


Synthese, Struktur und spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tnpa})(\text{OH})(\text{PhCOO})]\text{ClO}_4$: ein Modellkomplex für die aktive Form von Sojabohnen-Lipoxygenase-1**

Seiji Ogo, Senji Wada, Yoshihito Watanabe,*
Masakazu Iwase, Akira Wada, Manabu Harata,
Koichiro Jitsukawa, Hideki Masuda* und
Hisahiko Einaga

Lipoxygenasen (LOs) sind einkernige Nicht-Häm-Eisenenzyme, die die Peroxidierung von mehrfach ungesättigten Fettsäuren und Fettsäureestern, die die *cis,cis*-1,4-Dien-Einheit enthalten, zum entsprechenden 1-Hydroperoxy-*trans,cis*-2,4-Dien katalysieren. Es wird angenommen, daß die aktive oxidierende Spezies im Katalysezyklus der Sojabohnen-Lipoxygenase-1 (SLO-1) wahrscheinlich eine Kernstruktur mit sechsfach koordiniertem Eisen(III) aufweist, wobei als Liganden drei Histidin-Imidazol-Einheiten, ein Carboxylatoligand vom C-terminalen Isoleucin, ein Asparagin-Carboxamidat-Carbonylsauerstoffatom und ein Hydroxoligand auftreten (Schema 1 a).^[1–5]



Schema 1. a) Vorgesetzte Hydroxo-Eisen(III)-Kernstruktur der aktiven Spezies im Katalysezyklus der Sojabohnen-Lipoxygenase-1. Übernommen aus Lit. [1a], S. 285. b) Der Hydroxo-Eisen(III)-Komplex **1** mit sechsfach koordiniertem Fe^{III} -Zentrum. Gestrichelte Linien stellen intramolekulare Wasserstoffbrücken dar. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Strukturen einkerniger Komplexe mit sechsfach koordiniertem Eisen(III) und Sauerstoffdonorliganden, wie Methoxo-, CH_3OH -, Carboxylato- oder Carboxamidatoliganden, und zweikerniger Eisen(III)-Komplexe mit terminalen oder verbrückenden Hydroxoliganden wurden zwar bereits als

Modelle für die Eisen(III)-Form von SLO-1 (Fe^{III} -SLO-1) beschrieben,^[6] doch fehlen bisher Berichte über einkernige Hydroxo-Eisen(III)-Komplexe mit sechsfach koordiniertem Fe^{III} . Hier berichten wir über die Synthese, Struktur und spektroskopischen Eigenschaften eines derartigen Komplexes: $[\text{Fe}(\text{tnpa})(\text{OH})(\text{PhCOO})]\text{ClO}_4$ **1** (tnpa = Tris(6-neopentylamino-2-pyridylmethyl)amin); dies ist das erste Strukturmodell für das aktive Zentrum von Fe^{III} -SLO-1 mit einem Hydroxoliganden. **1** wurde röntgenstrukturanalytisch, UV/Vis-, IR- und EPR-spektroskopisch sowie durch ESI-MS (electrospray ionization mass spectrometry) charakterisiert.

Der neue vierzählige, tripodale Ligand tnpa wurde entworfen und synthetisiert, um spezielle Eigenschaften von Fe^{III} -SLO-1 nachzubilden (Schema 1b), in dem das Fe^{III} -Zentrum durch ein tertiäres Amin und drei Pyridin-Untereinheiten vierfach koordiniert ist und noch Platz für einen fünften und einen sechsten exogenen (z. B. Carboxylato- oder Hydroxo-) Liganden ist. Der Komplex **1** wurde durch Reaktion von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und tnpa sowie PhCOONa in äquimolaren Mengen in Acetonitril synthetisiert, das eine kleine Menge an H_2O enthält. Um die Herkunft des Hydroxoliganden von **1** zu ermitteln, wurde die gleiche Synthese von **1** auch in Acetonitril durchgeführt, das eine geringe Menge an H_2^{18}O enthält. ESI-MS-Ergebnisse bestätigen, daß das markierte Sauerstoffatom in den Hydroxoliganden eingebaut wird. Das IR-Spektrum von **1** zeigt die O-H-Schwingung bei 3277 cm^{-1} ; sie wird durch Zugabe von H_2^{18}O nach 3273 cm^{-1} verschoben.^[7] Der Komplex **1** ist bei Raumtemperatur an der Luft monatelang stabil.

Violette Kristalle von **1**, die für die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) geeignet waren, wurden durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **1** in Acetonitril erhalten.^[8] Alle Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen

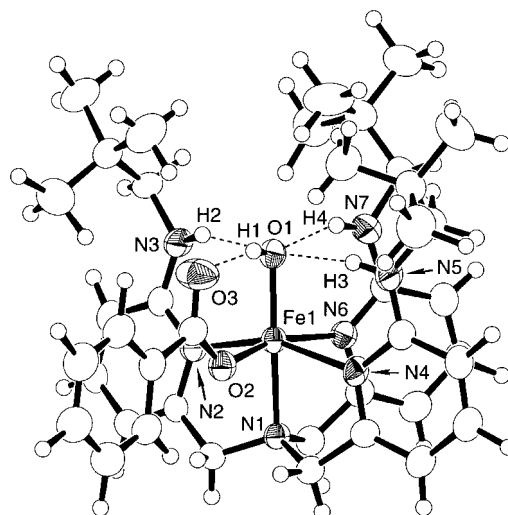


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **1**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie Abstände [Å]: Fe1-O1 1.876(2), Fe1-O2 1.988(2), Fe1-N1 2.158(3), Fe1-N2 2.183(2), Fe1-N4 2.182(2), Fe1-N6 2.228(3), O1-H1 0.83(3); O1-Fe1-N1 174.0(1), O2-Fe1-N6 164.9(1), N2-Fe1-N4 156.8(1), O1-Fe1-O2 97.2(1), O1-Fe1-N2 100.13(9), O1-Fe1-N4 103.04(9), O1-Fe1-N6 95.4(1), O2-Fe1-N1 88.2(1), O2-Fe1-N2 90.06(9), O2-Fe1-N4 88.83(9), N1-Fe1-N2 77.37(9), N1-Fe1-N4 79.39(9), N1-Fe1-N6 79.5(1), N2-Fe1-N6 95.86(9), N4-Fe1-N6 80.23(9), O1-H1-O3 157(4); O1-O3 2.680(3), O1-N3 2.857(3), O1-N5 2.894(3), O1-N7 2.835(3).

[*] Prof. Y. Watanabe, Dr. S. Ogo, Dr. S. Wada
Institute for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki 444-8585 (Japan)
Fax: (+81) 564-54-2254
E-mail: yoshi@ims.ac.jp

Prof. H. Masuda, M. Iwase, A. Wada, M. Harata, Dr. K. Jitsukawa,
Prof. H. Einaga
Department of Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555 (Japan)
Fax: (+81) 52-735-5254
E-mail: masuda@ach.nitech.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research an Y.W. (Molecular Biometallics), S.O. (09740503) und H.M.) sowie von der Ichihara International Science Foundation (H.M.) gefördert. S.O. dankt Herrn Prof. L. Que, Jr. für hilfreiche Diskussionen. – tnpa = Tris(6-neopentylamino-2-pyridylmethyl)amin.

lokalisiert und bei der Strukturverfeinerung berücksichtigt. Die Geometrie in der Umgebung des Eisenatoms entspricht einer verzerrten oktaedrischen Koordination; das Eisenatom ist vom vierzähligen, tripodalen Liganden tnpa und den einzähligen Liganden PhCOO^- und OH^- umgeben. Die Fe-OH-Bindungslänge beträgt 1.876(2) Å, was gut mit dem durch EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) bestimmten Wert für Fe^{III} -SLO-1 (1.88 Å) im Einklang steht.^[3a] Der Komplex **1** weist zwischen dem OH^- -Liganden und dem PhCOO^- sowie den drei NH-Liganden von tnpa eine *cis*-Konfiguration auf, so daß vier intramolekulare Wasserstoffbrücken entstehen (Abb. 1; H1-O3 1.89(4), H2-O1 2.04(4), H3-O1 2.08(4), H4-O1 2.03(3) Å). Diese Wasserstoffbrücken können zur Stabilisierung der Hydroxo-Eisen(III)-Kernstruktur von **1** beitragen. Eine solche Stabilisierung durch Wasserstoffbrücken wurde bereits bei $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ und $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{OOH})]\text{ClO}_4$ nachgewiesen^[9] (tpa = Tris(6-pivalamido-2-pyridylmethyl)amin; bpa = Bis(2-pyridylmethyl)(6-pivalamido-2-pyridylmethyl)amin). Außerdem verhindert die Sperrigkeit der Neopentylaminogruppen von tnpa die Polymerisation des Komplexes, diese sind insofern für die Bildung eines stabilen Hydroxo-Eisen(III)-Komplexes erforderlich.

Das EPR-Spektrum von **1** in Acetonitril bei 77 K zeigt im wesentlichen Signale bei $g = 5.16$ und 1.97 , die rhombischem High-spin- Fe^{III} zugeschrieben werden. Die magnetische Suszeptibilität von **1** beträgt bei 297 K $\mu_{\text{eff}} = 5.9 \mu_{\text{B}}$ (geschätzter maximaler Fehler $\pm 10\%$), was High-spin- Fe^{III} entspricht ($S = 5/2$).^[10] Das Cyclovoltammogramm von **1** in Acetonitril bei Raumtemperatur zeigt eine quasireversible Welle mit $E_{1/2} = -0.125$ V (vs. Ag^+/AgCl , $\Delta E = 100$ mV), die dem $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Redoxpaar zugeordnet wird. Durch ESI-MS wurde bestätigt, daß die Struktur von **1** in Acetonitril erhalten bleibt (Abb. 2a).^[11] Das Positiv-Ionen-Massenspektrum von **1** zeigt im Bereich m/z 100–2000 auffallende Signale bei m/z 739.6 (relative Intensität (I) = 100%) und m/z 617.4 ($I = 70\%$). Das Signal bei m/z 739.6 weist eine charakteristische Verteilung von Isotopomeren auf, die gut zur berechneten Isotopenverteilung von $[\text{Fe}(\text{tnpa})(\text{OH})(\text{PhCOO})]^+$ paßt ($[\mathbf{1} - \text{ClO}_4]^+$, Abb. 2c, d). MS/MS-Messungen zeigen, daß das Signal bei m/z 617.4 dem aus $[\mathbf{1} - \text{ClO}_4]^+$ gebildeten Fragmentation $[\mathbf{1} - \text{ClO}_4 - \text{PhCOOH}]^+$ entspricht.

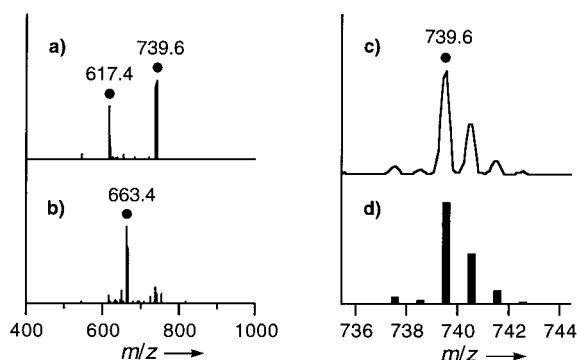


Abb. 2. a) Positiv-Ionen-ESI-Massenspektrum von **1** in Acetonitril. Das Signal bei m/z 739.6 entspricht $[\mathbf{1} - \text{ClO}_4]^+$ und das bei m/z 617.4 einem aus $[\mathbf{1} - \text{ClO}_4]^+$ gebildeten Fragmentation. b) Positiv-Ionen-ESI-Massenspektrum von **1** in Methanol. Das Signal bei m/z 663.4 entspricht $[\mathbf{2} - \text{ClO}_4]^+$. c) Vergrößerte Darstellung des Signals bei m/z 739.6. d) Die berechnete Isotopenverteilung für $[\mathbf{1} - \text{ClO}_4]^+$.

Das UV/Vis-Spektrum von **1** in Acetonitril zeigt eine ausgeprägte Bande bei 536 nm ($\epsilon = 1000 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Abb. 3). Dies steht im Widerspruch zu Berichten, denen zufolge das gelbe Fe^{III} -SLO-1 eine breite Absorptionsbande bei 330 nm aufweist ($\epsilon = 1600 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in H_2O).^[12] Interessanterweise gibt **1** in Methanol laut UV/Vis-Spektrum (Abb. 3) und ESI-MS (Abb. 2b) einen orangefarbenen Dimethoxo-Eisen(III)-Komplex, $[\text{Fe}(\text{tnpa})(\text{OMe})_2]\text{ClO}_4$ **2**. Ein auffallendes Signal

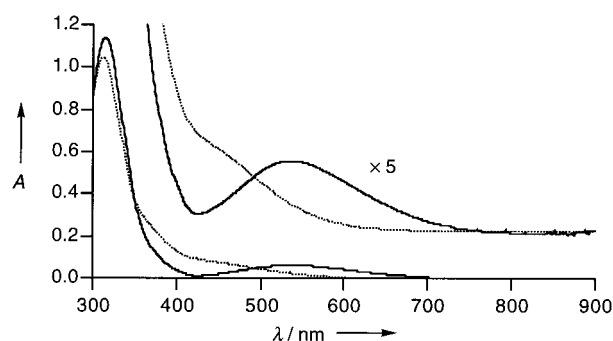


Abb. 3. UV/Vis-Spektren von **1** in Acetonitril (durchgezogene Linien) und in Methanol (gepunktete Linien).

bei m/z 663.4 ($I = 100\%$) im ESI-MS entspricht $[\text{Fe}(\text{tnpa})(\text{OMe})_2]^+$ ($[\mathbf{2} - \text{ClO}_4]^+$). Der Komplex **2** wurde aus der Lösung von **1** in Methanol als orangefarbenes Pulver isoliert.^[13] Er gibt ein EPR-Signal bei $g = 4.25$, was auf rhombisches High-spin- Fe^{III} hinweist. Scarrow et al. haben darauf hingewiesen, daß die Koordination in Fe^{III} -SLO-1 durch die Gegenwart von Alkoholen weniger stark beeinflusst wird als das Metallzentrum in der Eisen(II)-Form von SLO-1 (Fe^{II} -SLO-1).^[3a] Die OH-Gruppe im Nicht-Häm-Eisenkomplex **1** läßt sich jedoch leicht durch Methanol substituieren.

Der neuartige Hydroxo-Eisen(III)-Komplex **1** mit sechsfach koordiniertem Fe^{III} -Zentrum weist vier N-Donor-Liganden (einen tertiären Amino- und drei Pyridylliganden) und zwei O-Donor-Liganden (einen Hydroxo- und einen Carboxylatoliganden) auf, die denen des vorgeschlagenen aktiven Zentrums von Fe^{III} -SLO-1 mit drei N-Donor-Liganden (Imidazolliganden) und drei O-Donor-Liganden (je einen Hydroxo-, Carboxylato- und Carboxamidatoliganden) ähnlich sind. In **1** sind der OH^- -Ligand einerseits und der PhCOO^- sowie die drei NH-Liganden von tnpa andererseits in *cis*-Konfiguration angeordnet. Die vorgeschlagene Kernstruktur von Fe^{III} -SLO-1 weist ebenfalls *cis*-Konfiguration zwischen dem Hydroxo- und dem Carboxylatoliganden des C-terminalen Isoleucin sowie dem Carboxamidatoliganden von Asparagin auf. Die *cis*-Konfiguration scheint für die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken wichtig zu sein, die die Hydroxo-Eisen-Kernstruktur von Fe^{III} -SLO-1 stabilisieren.

Experimentelles

$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und PhCOONa wurden von Wako Pure Chemical Industries, Ltd., bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. **Vorsicht!** Die hier hergestellten Perchlorate sind explosiv und sollten mit Vorsicht gehandhabt werden.

tnpa: Eine Lösung von Tris(6-pivalamido-2-pyridylmethyl)amin^[14] (588 mg, 1 mmol) in Tetrahydrofuran (20 mL) wurde zu einem Gemisch

aus Pyridin (20 mL) und LiAlH_4 (380 mg, 10 mmol) in Tetrahydrofuran (70 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktion durch Zugabe von H_2O abgebrochen. Das wäßrige Gemisch wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit einer wäßrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Chloroform/Methanol als Eluens gereinigt. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether erhielt man nadelförmige Kristalle von **1** (20% Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 23 °C, TMS): δ = 0.97 (s, 27 H; CH_3), 3.01 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.2 Hz, 6 H; $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3$), 3.68 (s, 6 H; NCH_2), 4.52 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.2 Hz, 3 H; NH), 6.23 (d, $^3J(\text{H}_5, \text{H}_4)$ = 7.8 Hz, 3 H; H5), 6.96 (d, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_3)$ = 7.8 Hz, 3 H; H3), 7.39 (dd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4)$ = 7.8, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5)$ = 7.8 Hz, 3 H; H4); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{57}\text{N}_7$: C 72.62, H 9.42, N 17.96; gef.: C 72.59, H 9.20, N 17.80.

1: PhCOONa (72 mg, 0.05 mmol), in H_2O (2.5 mL) gelöst, wurde zu einer Lösung von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (177.1 mg, 0.5 mmol) und **1** (273.0 mg, 0.5 mmol) in Acetonitril (10 mL) gegeben. Nach 1 h Rühren wurde die Lösung eingeengt, wobei man ein violettes Pulver von **1** erhielt, das abfiltriert, mit einer kleinen Menge an Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde (89% Ausbeute); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{N}_7\text{O}_8\text{ClFe}$: C 55.70, H 7.15, N 11.37, gef.: C 56.04, H 6.94, N 11.44.

2: $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (177.1 mg, 0.5 mmol) wurde in Methanol gelöst, das 3-Å-Molekularsieb enthält. Nach 24 h gab man **1** (273.0 mg, 0.5 mmol) zu. Nach 30 min Rühren wurde das Gemisch eingeengt, wobei man **2** als orangefarbenes Pulver erhielt, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde (65% Ausbeute). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{57}\text{N}_7\text{O}_6\text{ClFe}$: C 55.08, H 7.53, N 12.85, gef.: C 54.90, H 7.72, N 12.72.

Eingegangen am 16. Januar 1998 [Z11385]

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Eisen • Enzymmetica

- [1] Übersichten: a) M. J. Nelson, S. P. Seitz in *Active Oxygen in Biochemistry* (Hrsg.: J. S. Valentine, C. S. Foote, A. Greenberg, J. F. Liebman, Chapman & Hall, London, **1995**, S. 276–312; b) L. Que, Jr., R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2607–2624; c) T. Funabiki in *Oxygenases and Model Systems* (Hrsg.: T. Funabiki), Kluwer Academic, Dordrecht, **1997**, S. 69–77, 140–145.
- [2] EPR-Untersuchungen: a) S. Slappendel, G. A. Veldink, J. F. G. Vliegthart, R. Aasa, B. G. Malmström, *Biochim. Biophys. Acta* **1981**, 667, 77–86; b) E. K. Pistorius, B. Axelrod, G. Palmer, *J. Biol. Chem.* **1976**, 251, 7144–7148; c) M. J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2985–2986.
- [3] Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen: a) R. C. Scarrow, M. G. Trimitsis, C. P. Buck, G. N. Grove, R. A. Cowling, M. J. Nelson, *Biochemistry* **1994**, 33, 15023–15035; b) L. M. Van der Heijdt, M. C. Feiters, S. Navaratnam, H.-F. Nolting, C. Hermes, G. A. Veldink, J. F. G. Vliegthart, *Eur. J. Biochem.* **1992**, 207, 793–802.
- [4] MCD-Untersuchungen (MCD = magnetischer Circular dichroismus): a) M. A. Pavlosky, Y. Zhang, T. E. Westre, Q.-F. Gan, E. G. Pavel, C. Campochiaro, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4316–4327; b) Y. Zhang, M. S. Gebhard, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5162–5175.
- [5] Kristallographische Untersuchungen der katalytisch inaktiven Eisen(II)-Form von SLO-1: a) J. C. Boyington, B. J. Gaffney, L. M. Amzel, *Science* **1993**, 260, 1482–1486; b) W. Minor, J. Steczko, J. T. Bolin, Z. Otwinowski, B. Axelrod, *Biochemistry* **1993**, 32, 6320–6323.
- [6] a) S. K. Mandal, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5424–5425; b) R. T. Jonas, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8566–8567; c) Y. Zang, T. E. Elgren, Y. Dong, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 811–813; d) Y. Zang, J. Kim, Y. Dong, E. C. Wilkinson, E. H. Appelman, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4197–4205; e) D. D. Cox, S. J. Benkovic, L. M. Bloom, F. C. Bradley, M. J. Nelson, L. Que, Jr., D. E. Wallick, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2026–2032; f) S. Hikichi, T. Ogihara, K. Fujisawa, N. Kitajima, M. Akita, Y. Morooka, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4539–4547; g) J. W. Buchler, K. L. Lay, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 432; h) Y. Dong, H. Fujii, M. P. Hendrich, R. A. Leising, G. Pan, C. R. Randall, E. C. Wilkinson, Y. Zang, L. Que, Jr., B. G. Fox, K. Kauffman, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2778–2792; i) A. Hazell, K. B. Jensen, C. J. McKenzie, H. Toftlund, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3127–3134.
- [7] Die IR-Spektren der Verbindungen in Acetonitril bei Raumtemperatur wurden mit einem Spektrometer des Typs React IR 1000 (ASI Applied Systems) im Bereich 4000–650 cm^{-1} gemessen.
- [8] Violette Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus einer Lösung in Acetonitril/Diethylether erhalten. Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{FeClO}_8\text{N}_7$, M_r = 857.25, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), a = 10.720(1), b = 16.390(2), c = 26.23(1) Å, β = 100.40(2)°, V = 4532(1) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.256 g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 4.46 cm^{-1} , R = 0.079, R_w = 0.113. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101084“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] a) M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Einaga, *Chem. Lett.* **1996**, 813–814; b) A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, M. Mukai, T. Kitagawa, H. Einaga, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 874–875; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 798–799.
- [10] S. Slappendel, B. G. Malmström, L. Petersson, A. Ehrenberg, G. A. Veldink, J. F. G. Vliegthart, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1982**, 108, 673–677.
- [11] Für die ESI-MS-Experimente wurde ein API-300-Tripelquadrupol-Massenspektrometer (PE-Sciex) im Positiv-Ionen-Modus verwendet, das mit einer Ionensprüh-Vorrichtung gekoppelt war. Die Sprüheinheit wurde auf einem Potential von 4.5 kV gehalten, und komprimiertes N_2 wurde verwendet, um die Zerstäubung der Flüssigkeit zu unterstützen. Das Potential der Düse wurde auf 25 V gehalten.
- [12] M. R. Egmond, P. M. Fasella, G. A. Veldink, J. F. G. Vliegthart, J. Boldingh, *Eur. J. Biochem.* **1977**, 76, 469–479.
- [13] Es ist noch ein weiteres Beispiel für eine solche Farbe (rotorange) bei einem Methoxo-Eisen(III)-Komplex bekannt: $[\text{Fe}(\text{2,6-}[(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-CH}_2\text{OCH}_2]_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})(\text{OMe})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (2-C₅H₄N = 2-Pyridyl, C₅H₃N = 2,6-Pyridindiy),^[6b]
- [14] M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Einaga, *Chem. Lett.* **1995**, 61–62.