Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XL [1]

Iridium(III)-Komplexe mit 9-Methylguanin

Metal Complexes with Biologically Important Ligands, XL [1]

Iridium(III) Complexes with 9-Methylguanine

Herbert Bauer^a, George M. Sheldrick^b, Ulrich Nagel^a und Wolfgang Beck^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

^b Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Herrn Professor Dr. Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **40b**, 1237–1242 (1985); eingegangen am 4. März 1985

Iridium(III) Complexes, Hydride, Dinitrogen, Tetrafluoroborate, Sulfonate, 9-Methylguanine as Ligands

The dinitrogen-tetrafluoroborato complex $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{N}_2)(\text{H})\text{IrF}_2\text{BF}_3$ reacts with 9-methylguanine in CH_2Cl_2 to give $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(9\text{-methylguanine})]^+\text{BF}_4^-$ (**2**). From a solution of **2** in methanol the complex $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(9\text{-methylguanine})$ (**3**) is obtained. The reaction of $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{N}_2)(\text{H})\text{IrOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9]$ with 9-methylguanine affords the complexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{N}_2)(\text{H})\text{Ir}(9\text{-methylguanine})]^+\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ (**5**) and $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\text{H})\text{Ir}(9\text{-methylguanine})]^+\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ (**6**). The coordination of the guanine derivative to the iridium atom in **2**, **5**, **6** is discussed on the basis of the infrared spectra. The crystal structure of **3** was determined. 9-Methylguanine is coordinated via N(7). Intermolecular hydrogen bonding between the chloro-ligand and HN(1) of guanine leads to linear chains in the crystal.

Einleitung

Obwohl heute die Koordination von zwei benachbarten Guanin-Basen der DNS an Platin („intra-strand crosslinking“) als Ursache für die Antitumorstimmung von *cis*-Platinverbindungen favorisiert wird [2], ist die Bildung eines Guanin-Chelat-Komplexes ein attraktives Modell [3], um die ausschließliche Aktivität von *cis*-(NH_3)₂PtCl₂ zu erklären. Für verschiedene Guanin-Komplexe von Palladium- und Platin(II) wurde auf Grund der IR-Spektren eine Chelatstruktur (über N(7) und O(6)) angenommen [4, 5]; ein eindeutiger, röntgenographischer Nachweis steht jedoch aus. In den Komplexen mit Guaninat als anionischem Ligand läßt sich die niedrige Lage der C(6)=O(6)-Schwingung auch ohne Annahme eines Chelatrings erklären [6]. Jedoch sind auch Platin-Komplexe mit Guanin als Neutral-Ligand bekannt [4, 5], deren C(6)=O-Bande auf Chelat-Bildung hinweisen kann [7].

Die Umsetzung eines Guanin-Derivats mit dem Tetrafluoroborato-dinitrostickstoff-Komplex **1**, der durch oxidative Addition von Tetrafluoroborsäure an *trans*-(Ph_3P)₂Ir(N₂)Cl zugänglich ist [8] und zwei aus-

gezeichnete Abgangsgruppen (N₂, BF₄[−]) enthält, erschien uns als eine ideale Reaktion, um eine solche Guanin-Metall-Chelatstruktur nachzuweisen.

Ein einfaches Modell für das in der DNS über das N(9)-Atom an Ribose gebundene Guanin ist 9-Methylguanin [9, 10].

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von **1** mit 9-Methylguanin in Methylenchlorid (−25 °C) erkennt man an dem Auftreten von IR-Banden des in CH₂Cl₂ schwerlöslichen Guanins die Bildung eines Komplexes, der bei Raumtemperatur rasch Stickstoff verliert unter Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(9\text{-methylguanine})]^+\text{BF}_4^-$ (**2**).

Im IR-Spektrum von **2** wird die $\nu(\text{BF}_4)$ -Bande gefunden; d.h. Guanin tritt als Neutral-Ligand auf. Die C(6)=O-Bande des 9-Methylguanin ist gegen-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Beck.

über dem freien Liganden stark nach kleineren Wellenzahlen verschoben (Abb. 1 und Tab. I), was mit der angegebenen Chelatstruktur vereinbar ist. Eine N(7)–O(6)-Chelatstruktur wurde auch für einen Theophyllinat-Komplex von Platin(IV) vorgeschlagen [11]. Möglich erscheint auch eine dimere Struktur von **2** mit 9-Methylguanin als Brücke (über N(7) und O(6)) [5]. In einem tetrameren Kupfer(II)-Inosin-Komplex wurde eine Verbrückung über N(7) und O(6) röntgenographisch nachgewiesen [12]. Die $\nu(\text{Ir}-\text{H})$ -Bande von **2** wird bei 2180 cm^{-1} gefunden. Für eine *trans*-H–Cl- oder *trans*-H–O-Anordnung wäre eine Ir–H-Schwingung bei größeren Wellenzahlen zu erwarten [13].

Aus einer gesättigten Lösung von **2** in Methanol wurden nach längerem Stehen farblose Kristalle von **3** erhalten. **3** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Der zweite Chloro-Ligand in **3** kann nur aus einem weiteren Molekül **2** stammen. Die C(6)=O-Bande liegt in **3** wieder bei höheren Wellenzahlen als in **2** (Abb. 1).

Bei der Reaktion des Nonafluorbutansulfonato-Komplexes **4** mit 9-Methylguanin läßt sich der wegen seiner Schwerlöslichkeit in CH_2Cl_2 stabilere N_2 -Komplex **5** isolieren.

5 zeigt im IR-Spektrum eine gegenüber freiem 9-Methylguanin fast unveränderte C(6)=O-Bande. Die $\nu(\text{N}_2)$ - und $\nu(\text{IrH})$ -Absorptionen von festem **5** verschwinden bei Raumtemperatur in einer Nujol-

Verreibung allmählich. Der dabei gebildete Komplex **6** entsteht quantitativ, wenn man **5** einen Tag an Luft stehen läßt. **6** zeigt im IR-Spektrum eine IrH-Bande bei 2204 cm^{-1} , eine gegenüber dem freien Liganden nur wenig verschobene C(6)=O-Bande und eine auffällig scharfe $\nu(\text{OH})$ -Absorption bei 3565 cm^{-1} . Für **6** kommt eine Struktur mit Wasserstoffbrücken zwischen dem koordinierten Wasser und dem O(6)-Atom des Guanins und/oder zwischen dem H_2O -Liganden und einem O-Atom des Sulfonats in Betracht. Ein „indirektes Chelat“ konnte in verschiedenen Fällen bei Oxopurin-Komplexen, die gleichzeitig Aqua- oder Amin-Liganden enthalten, nachgewiesen werden [9, 14].

Da bereits durch Spuren von Feuchtigkeit aus **5** der Aqua-Komplex **6** entsteht, ist die Existenz eines Guanin-N(7)–O(6)-Chelat-Komplexes in wäßriger Lösung sehr unwahrscheinlich [15], während dies in unpolarem Medium durchaus möglich erscheint (vgl. Lit. [4c]).

Röntgenstrukturanalyse von **3**

Die Elementarzelle (Abb. 3) enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, deren Guaninliganden parallel der *xy*-Ebene auf der Höhe $z = 0,125$ angeordnet sind. Die beiden unabhängigen Moleküle lassen sich durch eine Spiegelung an $\{001\}$ und Translation um $0,5 \times$ annähernd zur Deckung bringen. Das 9-Methylguanin ist erwartungsgemäß [9, 10] über N(7) an das Iridiumatom koordiniert. Der nichtbindende Ir–O(6)-Abstand beträgt 365 pm . Intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen N(1) und dem zu N(7) *cis*-ständigen Chloro-Liganden des nächsten Moleküls $\text{N}(1) \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}'(1) = 323\text{ pm}$ und $\text{N}'(1) \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}(1) = 323\text{ pm}$ auf der gleichen Höhe z führen zur Ausbildung von Ketten in jeder Schicht des Kristalls. Es ist bekannt, daß durch Platin-Koordination an N(7) die Acidität des Protons

Abb. 1. IR-Absorptionen von **2**, **3**, **5** und **6** und von freiem 9-Methylguanin im Bereich von 1760 bis 1500 cm⁻¹ (in Nujol).

Abb. 2. Struktur eines Moleküls von **3** im Kristall.

Abb. 3. Ansicht der Elementarzelle von **3** entlang der *b*-Achse.

an N(1) erhöht wird [16]. Die Bindungslängen in den planaren Guaninliganden entsprechen der Erwartung [17] (Standardabweichung bis 4 pm). Das Iridiumatom ist annähernd oktaedrisch koordiniert, wobei die *trans*-ständigen Phosphoratome einen auf 166,5(3)° verringerten Bindungswinkel aufweisen, was auf dem geringen Raumbedarf des nicht lokali-

sierten Wasserstoffatoms am Iridium beruht. Die im Vergleich zu Ir–Cl(2) signifikant längere Bindung Ir–Cl(1) zeigt den starken *trans*-Einfluß des Hydrid-Liganden. Da nur Daten bis $2\theta < 31,5^\circ$ gesammelt wurden, sind die Standardabweichungen relativ groß.

	(IrH)	(IrCl)	(Ligand)	Sonstige Absorptionen
2	2180 w	322 vw	1631 vs (CO), 1599 s, 1574 s	1050 s, br (νBF_4)
5	2210 w	317 w	1703 s, 1658 vs, 1602 s, 1576 s	2240 m (νN_3), 1235 s, 1060 m ($\text{SO}_3\text{C}_4\text{F}_9$)
6	2200 w		1675 s, 1645 vs, 1607 s, 1572 s	3565 w (OH), 1236 s, 1055 s ($\text{SO}_3\text{C}_4\text{F}_9$)
3	2280 w		1700 s (CO), 1680 sh, 1622 vs, 1573 s, 1546 m	

Tab. I. IR-Daten (cm^{-1}) von **2**, **3**, **5** und **6**.

Ir–P(1)	235,0(7)	P(1)–Ir–P(2)	166,5(4)	P(2)–Ir–Cl(2)	86,2(3)
Ir–P(2)	233,8(7)	P(1)–Ir–Cl(1)	93,3(3)	Cl(1)–Ir–Cl(2)	90,7(3)
Ir–Cl(1)	257,3(8)	P(1)–Ir–Cl(2)	89,3(3)	Cl(1)–Ir–N(7)	91,1(6)
Ir–Cl(2)	238,2(8)	P(1)–Ir–N(7)	91,7(5)	P(2)–Ir–N(7)	92,5(5)
Ir–N(7)	205 (17)	P(2)–Ir–Cl(1)	99,5(3)	Cl(2)–Ir–N(7)	178,0(5)

Tab. II. Wichtige Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) in **3**^a.

^a Mittelwerte aus zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle.

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **3**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
Ir(1)	8932(1)	8555(1)	1231(1)	58(1)*
C(11)	9014(12)	5917(22)	1281(4)	50(8)
C(12)	9957(13)	6441(22)	1270(5)	63(8)
C(15)	9998(12)	5151(20)	1290(5)	51(7)
N(13)	10522(10)	4360(17)	1270(4)	65(6)
C(16)	9134(15)	3603(26)	1290(6)	93(10)
N(11)	9334(10)	6875(17)	1268(4)	56(6)
N(14)	9368(9)	4793(15)	1294(4)	48(5)
N(12)	11687(11)	4403(20)	1241(4)	89(8)
C(14)	11067(13)	4978(25)	1255(5)	74(9)
N(15)	11167(11)	6240(19)	1253(4)	84(8)
C(13)	10622(15)	7060(25)	1258(6)	84(9)
O(1)	10745(10)	8134(16)	1235(4)	88(6)
P(1)	8835(4)	8509(7)	710(2)	70(4)*
P(2)	9241(4)	8912(7)	1739(2)	58(3)*
Cl(1)	7731(3)	7694(7)	1226(2)	74(3)*
Cl(2)	8491(4)	10564(6)	1194(2)	81(3)*
Ir(2)	3957(1)	5951(1)	1266(1)	61(1)*
N(21)	4353(9)	7723(15)	1294(3)	38(5)
C(21)	4004(14)	8742(23)	1301(5)	71(9)
C(22)	5000(13)	8092(23)	1284(5)	66(8)
C(25)	5045(15)	9390(26)	1290(6)	88(10)
N(23)	5553(11)	10191(18)	1255(4)	73(7)
C(26)	4192(16)	11035(29)	1287(6)	113(12)
N(24)	4404(11)	9727(20)	1304(4)	81(7)
C(24)	6121(15)	9536(26)	1237(6)	89(10)
N(25)	6160(11)	8313(18)	1243(4)	74(7)
N(22)	6678(12)	10206(21)	1208(5)	96(8)
C(23)	5642(14)	7486(24)	1259(6)	83(9)
O(2)	5762(10)	6374(16)	1259(4)	91(6)
P(3)	3852(4)	5936(8)	745(2)	77(4)*
P(4)	4265(4)	5638(7)	1783(2)	65(3)*
Cl(3)	2750(4)	6788(7)	1241(2)	82(4)*
Cl(4)	3544(4)	3899(7)	1249(2)	94(4)*

Äquivalente Atome: Übliche Nomenklatur für Guanin N1, C2, N3, C4, C5, C6, O6, N7, C8, N9, CH₃, NH₂.

Molekül 1: N15, C14, N13, C15, C12, C13, O1, N11, C11, N14, C16, N12, P1, P2, Cl1, Cl2, Ir1.

Molekül 2: N25, C24, N23, C25, C22, C23, O2, N21, C21, N24, C26, N22, P3, P4, Cl3, Cl4, Ir2.

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenk-Gefäßen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt.

Chloro-hydrido-9-methylguanin-bis-(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat (**2**)

590 mg **1** [8] (0,68 mmol) und 115 mg völlig trockenes 9-Methylguanin (0,69 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und bei -10°C noch ein-

mal 2 h i. Hochvak. getrocknet. Dann werden 9 ml auf -20°C vorgekühltes CH₂Cl₂ zugegeben und 48 h bei -25°C gerührt. Die erhaltene Suspension wird aus dem Kühlbad genommen und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 6 ml CH₂Cl₂ und zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Anschließend wird das Produkt 3 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb.: 630 mg (92%).

Zur weiteren Reinigung wird eine Probe von 120 mg in 11 ml Methanol aufgelöst, von einem geringen ungelösten Rückstand abfiltriert und durch Zugabe von 13 ml Diethylether und 18 ml *n*-Pentan aus der Lösung gefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und 3 h i. Hochvak. getrocknet.

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{BClF}_4\text{IrN}_5\text{OP}_2$ (1005,2)

Ber. C 50,18 H 3,81 N 6,97,

Gef. C 49,51 H 4,66 N 7,62.

Dichloro-hydrido-9-methylguanin-bis(triphenylphosphan)-iridium(III) (**3**)

Läßt man eine gesättigte Lösung von **2** in Methanol (0,01 mol/l) einige Tage bei Raumtemperatur stehen, so beginnen farblose Kristalle von **3** auszufallen.

Chloro-distickstoff-hydrido-9-methylguanin-bis-(triphenylphosphan)-iridium(III)-nonafluorbutansulfonat (**5**)

540 mg **4** [8] (0,50 mmol) und 80,2 mg 9-Methylguanin (0,49 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen. 15 ml kaltes (-25°C) CH₂Cl₂ werden zugegeben und die Suspension bei -25°C 48 h gerührt. Der farblose Niederschlag wird bei tiefer Temperatur abzentrifugiert, zuerst mit 8 ml kaltem CH₂Cl₂ und danach zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Das farblose Produkt wird bei tiefer Temperatur abzentrifugiert, zuerst mit 8 ml kaltem CH₂Cl₂ und danach zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Das farblose Produkt wird 5 h bei -10 bis -5°C am Hochvakuum getrocknet. Ausb.: 580 mg (93%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{ClF}_9\text{IrN}_7\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$ (1245,5)

Ber. C 44,36 H 3,08 N 7,87,

Gef. C 43,86 H 3,74 N 7,95.

Röntgenstrukturanalyse von **3**

Formel C₄₃H₄₂B₁Cl₂F₄IrN₅O₂P₂; Kristallgröße 0,3×0,3×0,5 mm³ (unregelmäßiges Bruchstück, farblos, aus Methanol kristallisiert, mit Mutterlauge in ein Markröhrchen eingeschmolzen). $a = 2000,1(1,3)$ pm; $b = 1096,8(0,5)$ pm; $c = 4560,2(3,3)$ pm; $\alpha = \gamma = 90(-)^\circ$; $\beta = 100,156(55)^\circ$.

Zelldimensionen und Intensitätsmessungen mit Mo-K $_{\alpha}$ (71,069 pm) und Graphitmonochromator bei 25 °C.

Raumgruppe P $2_1/n$; $Z = 8$; $\mu = 28,7$ (cm $^{-1}$) Absorption mit ψ -Scan korrigiert; Nicolet-R3-Diffraktometer; Strukturlösung mit SHELXTL-Programmsystem. ω -Scan im Bereich $4^\circ < 2\theta < 31,5^\circ$ ($-h, -k, -l \rightarrow h, k, l$); gemessene Reflexe 18137;

unabhängige beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] 4233 (Mittelung $R = 0,035$);

zur Lösung verwendet 4229 Reflexe;

Zahl der Parameter 331;

$R = 0,097$; $R_w = 0,113$ $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0012 F^2)$

Restelektronendichte: $+2 \cdot 10^{-6}$ e $\cdot$ pm $^{-3}$ bzw.

$1 \cdot 10^{-6}$ e $\cdot$ pm $^{-3}$ am Iridium, Minimum:

$-1 \cdot 10^{-6}$ e $\cdot$ pm $^{-3}$.

Die Phenylgruppen wurden als reguläre Sechsecke angenommen; die Wasserstoffatome wurden in be-

rechnete Lagen eingesetzt und dabei ihre U-Werte auf den 1,2-fachen Wert des gebundenen Atoms festgelegt. Die Wasserstoffatome an den Iridiumatomen wurden weggelassen. Der Kristall enthielt wahrscheinlich Methanol. Versuche dieses in die Verfeinerung einzuschließen brachten kein eindeutiges Ergebnis (R -Wert unverändert, hohe thermische Parameter für die Methanolatome).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51267, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

- [1] XXXIX. Mitteilung: H. Bissinger und W. Beck, Z. Naturforsch. **40b**, 507 (1985).
- [2] Vgl. z.B. A. W. Prestayko, S. T. Crooke und S. K. Carter (eds): „Cis-Platin, Current Status and New Developments“, Academic Press, N.Y. (1980); S. J. Lippard (ed.): „Platinum, Gold and other Metal Chemotherapeutic Agents“, ACS Symposium Series 204, Washington, D.C. (1983); B. Lippert und W. Beck, Chemie in unserer Zeit **17**, 190 (1983); vgl. zuletzt: J. Girault, J. Chottard, J. Neumann, S. Tran-Dinh, T. Huynh-Dinh und J. Igolen, Nouv. J. de Chimie **8**, 7 (1984); J. H. J. den Hartog, C. Altona, J. H. van Boom, G. A. van der Marel, C. A. G. Haasnoot und J. Reedijk, J. Am. Chem. Soc. **106**, 1528 (1984) und dort zit. Lit.
- [3] B. Rosenberg, in H. Sigel (ed.): Metal Ions in Biological Systems, Vol. **11**, S. 127, Marcel Dekker, N.Y. 1980.
- [4] a) J.-P. Macquet und T. Theophanides, Bioinorg. Chem. **5**, 59 (1975); Inorg. Chim. Acta **18**, 189 (1976); b) D. M. L. Goodgame, I. Jeeves, F. L. Phillips und A. C. Skapski, Biochim. Biophys. Acta **378**, 153 (1975); G. Pneumatikakis, N. Hadjiliadis und T. Theophanides, Inorg. Chem. **17**, 915 (1978); Inorg. Chim. Acta **22**, L1 (1977); c) J. Dehand und J. Jordanov, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1976**, 598; d) A. Pasini und R. Mena, Inorg. Chim. Acta **56**, L17 (1981); D. Camboli, J. Bensancon, J. Tirouflet, B. Gautheron und P. Meunier, Inorg. Chim. Acta **78**, L51 (1983); J. R. Lusty und P. F. Lee, Inorg. Chim. Acta **91**, L47 (1984) und dort zit. Lit.
- [5] N. Hadjiliadis und T. Theophanides, Inorg. Chim. Acta **16**, 77 (1976); G. Pneumatikakis, Inorg. Chim. Acta **93**, 5 (1984); H. A. Tajmir-Riahi und T. Theophanides, Can. J. Chem. **62**, 5 (1984); H. A. Tajmir-Riahi und T. Theophanides, Can. J. Chem. **62**, 1429 (1984) und dort zit. Lit.
- [6] A. J. Canty und R. St. Tobias, Inorg. Chem. **18**, 413 (1979); W. Beck und N. Kottmair, Chem. Ber. **109**, 970 (1976).
- [7] Überraschenderweise wurde bei Rhodium(I)-Komplexen, die nach den ^{13}C -NMR-Spektren Guanin über O(6) binden, keine Verschiebung der Keto-Bande nach kleineren Wellenzahlen festgestellt (D. W. Abbott und C. Woods, Inorg. Chem. **22**, 597, 1918 (1983); vgl. auch L. G. Marzilli, B. de Castro und C. Solorzano, J. Am. Chem. Soc. **104**, 461 (1982)).
- [8] B. Olgemöller, H. Bauer und W. Beck, J. Organomet. Chem. **213**, C57 (1981).
- [9] R. W. Gellert, R. Bau, R. B. Martin und Y. H. Mariani, in H. Sigel (ed.): Metal Ions in Biological Systems, Vol. 8, Marcel Dekker, N.Y. 1979; D. J. Hodgson und L. G. Marzilli, Progr. Inorg. Chem. **23** (1976).
- [10] Vgl. z.B. B. Lippert, G. Raudaschl, C. J. L. Lock und P. Pilon, Inorg. Chim. Acta **93**, 43 (1984) und dort zit. Lit.
- [11] N. H. Agnew, T. G. Appleton, J. R. Hall, G. F. Kilmister und I. J. McMahon, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1979**, 324.
- [12] R. W. Gellert, B. E. Fischer und R. Bau, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7812 (1980).
- [13] L. Vaska, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5325 (1966).
- [14] L. G. Marzilli und T. J. Kistenmacher, Acc. Chem. Res. **10**, 146 (1977); vgl. z.B. auch G. Y. H. Chu, S. Mansy, R. E. Duncan und R. St. Tobias, J. Am. Chem. Soc. **100**, 593 (1978); A. T. M. Marcelis, C. G. van Kralingen und J. Reedijk, J. Inorg. Biochem. **13**, 213 (1980); U. K. Häring und R. B. Martin, Inorg. Chim. Acta **80**, 1 (1983).
- [15] Vgl. F. J. Dijt, G. W. Canters, J. H. J. den Hartog, A. T. M. Marcelis und J. Reedijk, J. Am. Chem. Soc. **106**, 3644 (1984); G. Raudaschl-Sieber, L. G. Marzilli und B. Lippert, Inorg. Chem. **24**, 989 (1985); S. K. Miller und L. G. Marzilli, Inorg. Chem. **24**, 2421 (1985).
- [16] R. Faggiani, B. Lippert, C. J. L. Lock und R. A. Speranzini, Inorg. Chem. **21**, 3216 (1982).
- [17] R. Taylor und O. Kennard, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3209 (1982).