

res „CuCN-Molekül“ ist an die freien S-Koordinationsstellen des Thiomolybdat-Liganden gebunden. Für die nichtäquivalenten Cu-Atome ergibt sich so eine verzerrt-tetraedrische oder trigonal-planare Umgebung. Das

gelbebraunen Kristalle werden abfiltriert, mit 5 mL eiskaltem Acetonitril sowie 10 mL Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausbeute 0.22 g.

Eingegangen am 11. Februar,
in geänderter Fassung am 9. Juni 1981 [Z 895 a]

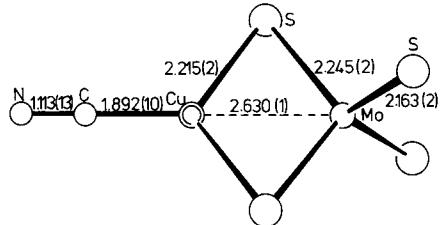


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions in Kristallen von (1).

Cu...Mo...CuCN-Fragment ist linear und befindet sich parallel zur z-Achse auf einer kristallographischen C₂-Achse. Das komplexe Anion in (2) kann man auch als CuCN-Kette mit den anionischen Zweikernkomplexen von (1) als Liganden beschreiben. Die geometrischen Daten der äquivalenten Teile von (1) und (2) sind dementsprechend sehr ähnlich und deshalb für (2) in Abbildung 2 nicht angegeben.

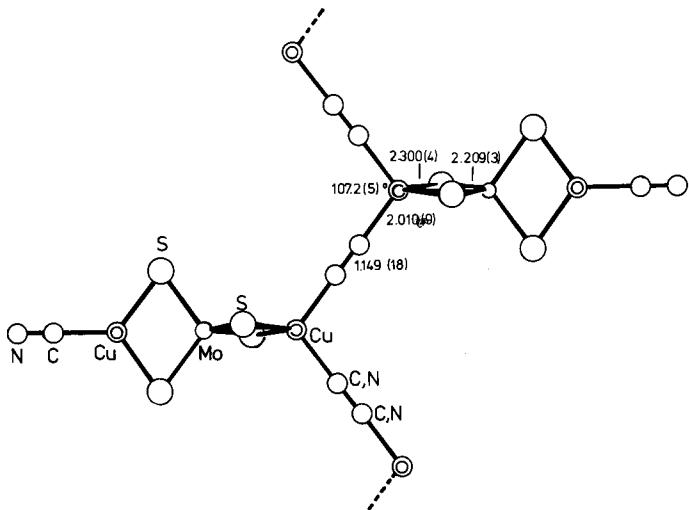


Abb. 2. Teilstruktur des komplexen catena-Anions in Kristallen von (2).

Die Struktur könnte aufschlußreich für den Cu-Mo-Antagonismus sein, da dieser durch die Bildung eines [Cu]TM-Protein-Komplexes gedeutet worden ist^[1] (Blockierung von Cu für den Metabolismus durch Koordination von MoS₄²⁻ an ein Cu-tragendes Protein).

Arbeitsvorschrift

(1): Zur Suspension von 0.18 g CuCN in 50 mL CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:1) werden 1.6 g (Ph₄P)₂MoS₄ gegeben. Das Gemisch wird ca. 10 min gerührt (bis eine nahezu klare Lösung entstanden ist). Nach Filtrieren gibt man ca. 28 mL Et₂O hinzu (bis zum Auftreten einer schwachen Trübung). Bei Kühlung auf ca. 5 °C fällt (1) langsam aus. Die roten Kristalle werden abfiltriert, mit 5 mL eiskaltem CH₂Cl₂ sowie 10 mL Et₂O gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausbeute 1.0 g.

(2): 0.28 g (Me₄N)₂MoS₄ und 0.135 g CuCN werden in 50 mL CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:1) in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben 60 min gerührt. Das Filtrat wird nach Zugabe von 5 mL Et₂O im verschlossenen Gefäß 2 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Die ausgefallenen dun-

kelbraunen Kristalle werden abfiltriert, mit 5 mL eiskaltem Acetonitril sowie 10 mL Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausbeute 0.22 g.

Eingegangen am 11. Februar,
in geänderter Fassung am 9. Juni 1981 [Z 895 a]

- [1] C. F. Mills, Chem. Br. 15, 512 (1979); Philos. Trans. R. Soc. London B 288, 51 (1979).
- [2] A. Müller, E. Diemann in A. Müller, E. Diemann: Transition Metal Chemistry: Current Problems of General, Biological and Catalytical Relevance, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 221.
- [3] Vgl. A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böggel, Angew. Chem. 93, 957 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 934 (1981).
- [4] A. Müller, H. Böggel, H. G. Tölle, R. Jostes, U. Schimanski, M. Dartmann, Angew. Chem. 92, 665 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 654 (1980); A. Müller, H. Böggel, U. Schimanski, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 91; Inorg. Chim. Acta 45, L249 (1980).
- [5] (1) (Strukturbestimmung in Bielefeld): Raumgruppe C2/c, $a = 1119.3(1)$, $b = 2013.0(4)$, $c = 2023.7(3)$ pm, $\beta = 91.66(1)^\circ$, $Z = 4$; 3959 Reflexe mit $I \geq 1.96\sigma(I)$, $R = 0.071$.
- [6] (2) (Strukturbestimmung in Göttingen): Raumgruppe I2_2_2_2, $a = 815.7(2)$, $b = 1201.9(2)$, $c = 2139.6(4)$ pm, $Z = 4$; 1094 Reflexe mit $I \geq 1.5\sigma(I)$, $R = 0.061$. Die C- und N-Atome in der zickzack-Kette sind fehlgeordnet (Rechnung mit C_{1/2}N_{1/2}).

Strukturbestimmung neuer Tetrathiomolybdato-Komplexe von Fe^{II}, Cu^I und Ag^I mit dem Resonanz-Raman-Effekt: Schulbeispiele für die Anwendung in der Koordinationschemie

Von Achim Müller, Anne-Marie Domröse,
Wolfram Jaegermann, Erich Krickemeyer
und Sabyasachi Sarkar^[*]

Auf die Bedeutung von MoS₄²⁻ im Zusammenhang mit dem MoFe-Cofaktor^[1,2] der Nitrogenase sowie dem Cu-Mo-Antagonismus^[3] wurde mehrfach hingewiesen. Wir berichten über die Herstellung neuer Thiomolybdato-(TM)-Komplexe von Eisen und Silber sowie über die strukturelle Charakterisierung dieser und verwandter Komplexe mit dem Resonanz-Raman-Effekt (RRE). Mit der RRE-Methode wird hier der Einfluß der nächsten und übernächsten Nachbarn auf die Schwingungen des Liganden-Chromophors untersucht. Hierfür sind TM-Komplexe geradezu Schulbeispiele (hohe Symmetrie des freien Liganden, der einen sehr intensiven Elektronenübergang im VIS-Bereich und einzigartige elektronische Eigenschaften aufweist^[1,2]).

Bei der Hydrolyse des MoFe-Proteins der Nitrogenase entstehen neben MoS₄²⁻ wahrscheinlich auch Spezies mit FeS₂MoS₂-Gruppen^[1a]. Für den Aufbau des Cofaktors^[1a] sind Vorstufen mit hohem Fe-Gehalt, z. B. der Komplex [Fe(DMSO)₆][Cl₂FeS₂MoS₂]^[1] besonders geeignet. Im System M⁺ (M = Cu, Ag)/PPh₃ (= L)/TM bilden sich verschiedenartige Mehrkernkomplexe^[1b,2], aber nur mit Ag⁺, ein „symmetrischer“ Dreikernkomplex, nämlich L₂AgMoS₄AgL₂ (2) (mit doppelt-verbrückendem TM-Liganden), dessen Synthese hier erstmals beschrieben wird.

Abbildung 1 zeigt die Resonanz-Raman-Spektren (vgl. ^[4]) von (1) und (2) sowie von L₂CuMoS₄CuL (3)^[2] und (Me₄N)₂(CuCN)₂MoS₄ (4)^[5]. Auch die Spektren der zu (3) analogen Verbindung L₂AgMoS₄AgL (5)^[2] sowie von (Ph₄P)₂[(CuCN)MoS₄] (6)^[5] wurden gemessen. Durch Einstrahlen mit Licht der 488 nm-Linie eines Ar-Ionen-Lasers in die Absorptionsbande eines Liganden-internen Charge-Transfer-Übergangs des MoS₄²⁻-Chromophors^[2,6] (für alle Verbindungen wie für MoS₄²⁻ selbst^[7] bei ca. 470 nm) werden die Linien totalsymmetrischer Schwingungen des TM-

[*] Prof. Dr. A. Müller, A. M. Domröse, Dipl.-Chem. W. Jaegermann, E. Krickemeyer, Dr. S. Sarkar
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Liganden^[8] außerordentlich verstärkt (Festkörper, rotierende Zelle). Diese Intensitätszunahme sowie die Zahl der Obertonbanden ist bei den Komplexen mit hoher lokaler Symmetrie des Liganden (vor allem bei (2), aber auch bei (3), (4) und (5)) besonders groß (Abb. 1). Für (5) findet man: $\nu_1 = 442$, $2\nu_1 = 882$, $3\nu_1 = 1320$, $4\nu_1 = 1760$, $5\nu_1 = 2200$, $\nu^* = 460$, $\nu_1 + \nu^* = 900$, $2\nu_1 + \nu^* = 1340$ cm⁻¹ (vgl. unten). Die Analyse der Spektren ergibt die in Abbildung 1 angegebenen Strukturen oder Strukturfragmente.

(2), deutlich erkennbar, da auf der höherenergetischen Seite der Linien verschiedener Obertöne schwache Banden oder Schultern auftreten, die näherungsweise Kombinations-Schwingungen mit $n\nu_1(A_1) + \nu^*(A_1)$ -Charakter zuzuordnen sind (bei Annahme von C_{2v}-Symmetrie für das erweiterte Fragment; für den Übergang D_{2d} → C_{2v} ergibt sich die Korrelation B₂ → A₁). Ein Strukturbeweis für einen symmetrisch koordinierten Dreikernkomplex im oben erwähnten System gelang erstmals für (2) (Abb. 1), von dem

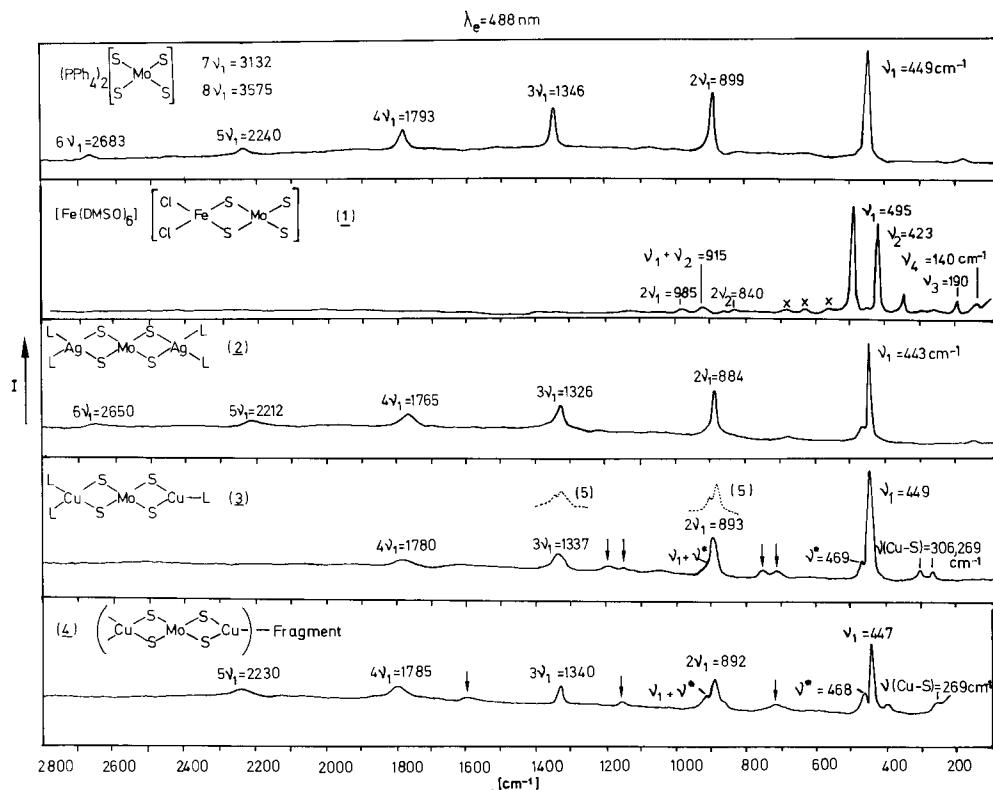


Abb. 1. Resonanz-Raman-Spektren von MoS₄²⁻ (ohne Ober- und Kombinationstöne [2, 7]), (2), (3) und (4) mit symmetrisch [9] und unsymmetrisch koordinierten MS₂MoS₂-M-Gruppen (lokale D_{2d}-Symmetrie; $\Gamma_{\text{sym}}(\nu) = 1 A_1$; $\nu_1 = \nu_1(\text{MoS})$ sowie von (1) [9] mit MS₂MoS₂-Gruppen (lokale C_{2v}-Symmetrie; $\Gamma_{\text{sym}}(\nu, \delta) = 4 A_1$; $\nu_1 = \nu_1(\text{MoS})$; $\nu_2 = \nu_2(\text{MoS})$, $\nu_3 = \delta_3(\text{MoS})$, $\nu_4 = \delta_3(\text{MoS}^b)$. \times : Kombinationstöne von ν und δ , \downarrow : von $\nu(\text{CuS})$ mit $n\nu_1(\text{MoS})$ [10].

Einfluß der nächsten Nachbarn: Die Spektren von Spezies mit einem koordinierten Metallatom (lokale C_{2v}-Symmetrie des MS₂MoS₂-Fragmentes) wie von (1) oder (6) zeigen erwartungsgemäß verstärkte charakteristische Banden der totalsymmetrischen Schwingungen der terminalen wie auch der verbrückenden Mo—S-Bindungen^[9] (und zwar sowohl Valenz- (ν) als auch Deformationsschwingungen (δ)) sowie entsprechende Kombinations- und Obertöne. Bei den Komplexen mit zwei koordinierten Metallatomen, d. h. mit äquivalenten (wie bei (2)) oder nahezu äquivalenten Mo—S-Bindungen ((3) bis (5)), d. h. mit lokaler D_{2d}-Symmetrie des MS₂MoS₂-M-Fragmentes erkennt man (wie erwartet) dominierend die verstärkten Linien einer symmetrischen Valenzschwingung (ν) sowie die Linien der entsprechenden Obertöne (vgl. Abb. 1 und Legende).

Einfluß der übernächsten Nachbarn: Die Abweichung von der „D_{2d}-Symmetrie“ (etwa C_{2v} für das Fragment P₂MS₂MoS₂MP) ist jedoch bei den an Cu und Ag unsymmetrisch substituierten Verbindungen (3) bzw. (4) (daher folgt für das komplexe Anion wegen der Stöchiometrie eine neuartige Festkörperstruktur mit unsymmetrisch koordinierten Cu-Atomen^[5]) und besonders bei (5) (vgl. gestrichelt angegebene Obertöne in Abb. 1), aber nicht bei

bisher keine für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden konnten^[10].

Arbeitsvorschrift

(1): Unter Rühren werden zu einer Lösung von 0.52 g (NH₄)₂MoS₄ in 50 mL Dimethylsulfoxid (DMSO) 1.2 g FeCl₂ · 4H₂O gegeben. Die Lösung wird 5 min auf 40°C erwärmt, auf Raumtemperatur abgekühlt und nach Zugabe von 5 mL CH₂Cl₂ filtriert. Im Filtrat bildet sich während 12 h im Kühlschrank ein dunkelroter Niederschlag, der abfiltriert, mit CH₂Cl₂ gewaschen und über P₄O₁₀ getrocknet wird; Ausbeute 1.2 g [Raumgruppe P1, $a = 855.8(2)$, $b = 999.5(2)$, $c = 1035.0(2)$ pm, $\alpha = 86.89(2)$, $\beta = 89.78(2)$, $\gamma = 89.62(2)$ °, $Z = 2$; 3500 beobachtete Reflexe, $R = 0.069$; Fe—Mo 2.775 Å; entsprechend statistischer Fehlbesetzung von X₂M'S₂MX'₂^[2] (X'/X = Cl, S; M'/M = Fe, Mo): Fe(Mo)—S_{br} 2.268 Å].

(2): Eine Lösung von 0.22 g (NH₄)₂MoS₄ in 100 mL H₂O wird mit einer Lösung von 0.21 g AgNO₃ und 0.73 g PPh₃ in 25 mL CH₂Cl₂ 3 min extrahiert. Die filtrierte organische Phase wird mit 6 g PPh₃ versetzt und mit einem Aceton/n-

Pentan-Gemisch (10 mL/50 mL) überschichtet. Nach 2 d scheiden sich rote Nadeln von (2) ab; Ausbeute 0.25 g.

Eingegangen am 11. Februar,
in geänderter Fassung am 9. Juni 1981 [Z 895b]

- [1] a) E. I. Stiefel in M. P. Coughlan: Molybdenum and Molybdenum Containing Enzymes, Pergamon Press, New York 1980; b) A. Müller, E. Diemann: Transition Metal Chemistry: Current Problems of General, Biological and Catalytical Relevance, Verlag Chemie, Weinheim 1981 (Beiträge von D. Coucouvanis sowie A. Müller, E. Diemann).
- [2] Vgl. A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böge, Angew. Chem. 93, 957 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 934 (1981).
- [3] a) C. F. Mills, Chem. Br. 15, 512 (1979); b) Philos. Trans. R. Soc. London B 288, 51 (1979).
- [4] R. J. H. Clark in F. J. Comes, A. Müller, W. J. Orville-Thomas: Spectroscopy in Chemistry and Physics: Modern Trends, Elsevier, Amsterdam 1980.
- [5] A. Müller, M. Dartmann, C. Römer, W. Clegg, G. M. Sheldrick, Angew. Chem. 93, 1118 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Nr. 12 (1981).
- [6] A. Müller, E. Diemann, C. K. Jørgensen, Struct. Bonding 14, 23 (1973).
- [7] Das Spektrum von MoS_2^- zeigt mehr Details als die früher von uns und anderen Autoren publizierten, da bei Ph_4P^+ -Salzen oder solchen mit größeren organischen Kationen ein optimaler RRE beobachtet wird (z. B. bei $\text{Ph}_4\text{P}(\text{ReS}_4)$) [2] u. a. Obertöne bis $10\nu(\text{A}_1)$ und gleichzeitig ein Fluoreszenzeffekt.
- [8] K. H. Schmidt, A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).
- [9] Das Spektrum von (6) entspricht bezüglich der Bandenfolge dem von (1) ($\nu_1 = 482$, $\nu_2 = 418$, $\nu_3 = 205$, $\nu_4 = 151$, $\nu(\text{CuS}) = 288 \text{ cm}^{-1}$). Geringe Anteile ($\text{Ph}_4\text{P}_2\text{MoS}_4$ mit ähnlichem Kristallgitter, daher mögliche Fehlordnung in (6)), für das der RRE viel stärker ist (vgl. Text), führen zum Auftreten einer Linie bei 447 cm^{-1} .
- [10] Interessant ist auch die Interpretation von Detailunterschieden (Auftreten von Kombinationstönen des TM-Chromophors, von schwächeren Linien anderer Schwingungen z. B. $\nu(\text{CuS})$ und besonders von Kombinationstönen des Typs $\nu(\text{CuS}) + n\nu(\text{MoS})$) zur Untersuchung der Elektronenstruktur derartiger Multimetall-Komplexe. Das Auftreten der zuletzt genannten Kombinationstöne beweist eindrucksvoll die starke elektronische Wechselwirkung zwischen Cu^+ und MoS_2^- in (3), (4) und (6), die sich auch mit EH-SCCC-MO-Rechnungen nachweisen lässt.

Totalsynthese von Zizyphin A und N-Acetylzizyphin B^[**]

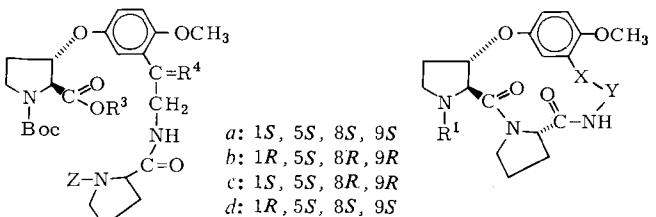
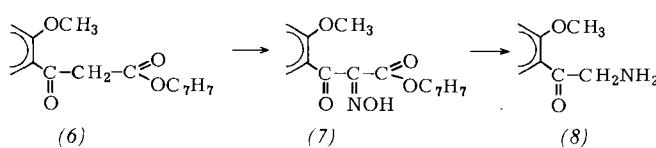
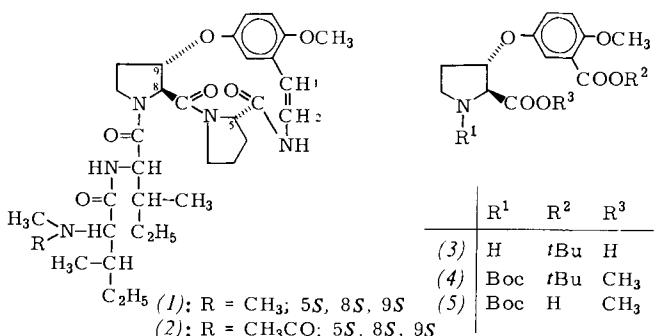
Von Ulrich Schmidt, Albrecht Lieberknecht,
Hilmar Bökens und Helmut Griesser^[†]

Versuche zum Aufbau von Ansapeptiden haben bisher nur Teilerfolge gezeigt^[1]. Ca. 80 dieser „Peptidalkaloide“ wurden in der letzten Dekade isoliert und aufgeklärt^[2]. Sie komplexieren Erdalkalimetall-Ionen und fungieren als Ionophore in Pflanzen. Die meisten Peptidalkaloide sind aktiv gegen gram-positive Bakterien und niedere Pilze. Einige hemmen die Energieübertragung in den Chloroplasten. – Wir berichten über die erste Totalsynthese zweier Peptidalkaloide – Zizyphin A (1) und N-Acetylzizyphin B (2) aus *Zizyphus oenoplia*^[3] – mit 13-gliedrigem Ring bei 10-gliedrigem „Henkel“ mit einer von uns entwickelten Cyclisierungsmethode^[4].

Auf dem für die Herstellung von *trans*-3-Phenoxyprolin ausgearbeiteten Weg^[5] haben wir 3-Brom-dehydroprolin-

methyleneester mit Natrium-3-*tert*-butoxycarbonyl-4-methoxyphenolat^[6] umgesetzt, die Methoxycarbonylgruppe verseift und das Dehydroprolin-Derivat mit Dimethylaminoboran reduziert. Die resultierende Mischung aus *cis*- und *trans*-Phenoxyprolin-Derivat ließ sich durch Umkristallisieren trennen. Die *trans*-Verbindung (3) wurde am Prolinstickstoff acyliert und anschließend mit Diazomethan zum Methylester (4) umgesetzt. Nach Spaltung der beiden *tert*-Butylestergruppen und Acylierung am Prolinstickstoff zu (5) [Ausbeute 21% aus Brom-dehydroprolin-methylester] bauten wir aus der aromatischen Carboxygruppe die Amidoacetylgruppe auf. Einen sicheren Weg bot die Reaktion^[7] des Imidazolids von (5) mit dem Magnesiumsalz des Malonsäure-monobenzylesters zum Acylessigsäure-benzylester (6) [Ausbeute 97% aus (5)], Oximierung zu (7) [Ausbeute 91%] und katalytische Hydrierung der Oximgruppe mit gleichzeitiger katalytischer Debenzylierung des Esters und Decarboxylierung der Ketosäure zum Aminoketon (8), das ohne Isolierung mit *N*-Benzoyloxycarbonylprolin-hydroxysuccinimidester zum Gemisch der diastereomeren Amide (9a) und (9b) [Ausbeute 56% aus (7)] umgesetzt wurde. Reduktion der Carbonylgruppe an C-1 mit NaB(CN)H, zu (10)^[8] [Ausbeute 100%], Verseifung der Methylestergruppe [Ausbeute 95%] und Bildung des Gemisches der vier diastereomeren Pentafluorphenylester (11a-d) [Pentafluorphenol/Dicyclohexylcarbodiimid; Ausbeute 83%] gab das Ausgangsmaterial für den Ringschluß, der durch katalytische Hydrierung an Palladiumkohle unter Verdünnungsbedingungen^[4] nach 5 h die vier diastereomeren Alkohole (12a-d) in 80% Ausbeute ergab.

Die Doppelbindung zwischen C-1 und C-2 sollte aus den Bromiden durch Eliminierung gebildet werden. Um



[*] Prof. Dr. U. Schmidt, Dr. A. Lieberknecht, Dipl.-Chem. H. Bökens, H. Griesser
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Synthese von Peptidalkaloiden, 4. Mitteilung; über Aminosäuren und Peptide, 33. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Dr. J. M. Müller (Ciba-Geigy) und Dr. G. Eckhardt für eine Probe Zizyphin A, Dr. W. Rozdzinski für zahlreiche Massenspektren und Dr. K.-D. Jany für *allo*-Isoleucin-Bestimmungen. – 3. bzw. 32. Mitteilung: Tetrahedron Lett., im Druck.