

einheit ist ein verzerrter Würfel [Mo—S: 238.2(2), 238.1(2) pm ($2 \times$)], die Mo- und S-Atome bilden jeweils ein nahezu regelmäßiges Tetraeder [Mo—Mo: 285.5(1), 285.3(1) ($2 \times$); S—S: 375.5(3), 376.0(3) pm ($2 \times$)]. Jedes Mo ist oktaedrisch von drei CN⁻ und drei S²⁻ umgeben [Mo—C: 219.0(10), 219.1(8) pm ($2 \times$)].

In 2 gibt es starke Mo-Mo-Wechselwirkungen, da 1 diamagnetisch ist. Ähnliche Metall-Metall-Abstände findet man in Mo-Clustern mit Einfachbindungen.

Die ESCA-Bindungsenergien [$E_B(\text{Mo}-3p_{3/2})=395.1$, $E_B(\text{Mo}-3d_{5/2})=229.0$ eV rel. $E_B(\text{C}-1s_{1/2})=285.0$ eV] entsprechen Erwartungswerten für Mo^{III}(d³). Für diese Elektronenkonfiguration ist nach einer einfachen Cluster-Regel ein Metall-Tetraeder zu erwarten, das allerdings im Gegensatz zum Metall-Dreieck (für d²) bisher selten angetroffen wurde.

Von Cyanothiomolybdaten konnten bisher die Spezies [(CN)₄MoS₂Mo(CN)₄]⁶⁻, [(CN)₄MoS₂Mo(CN)₄]⁴⁻, [(CN)₆MoSMo(CN)₆]⁶⁻ und das sich bei der oben beschriebenen Reaktion ebenfalls bildende [Mo₃S₄(CN)₉]⁵⁻ (das Gerüst entsteht formal durch Herausnahme einer Mo(CN)₃-Ecke aus 2) isoliert werden^[8, 14, 17]. Bedeutsam ist, daß Komplexe mit verschiedener Elektronenpopulation existieren und nach ESCA-Daten eine große Variabilität der Bindungsenergie der 2p-Elektronen in den sulfidischen S-Atomen aufweisen (somit als Elektronen-Reservoir fungieren können).

Für die Evolution der Mo-Enzyme erscheinen folgende Schritte plausibel: MoS_x+CN⁻ („Lösungsprozeß“) → Cyanothiomolybdate → Mo-Komplexe mit einfachen S-haltigen Liganden (Aminosäuren) → Urenzyme.

Eingegangen am 28. Dezember 1981,
in geänderter Fassung am 30. August 1982 [Z 40a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1643–1661

- [1] H. Föllmann: *Chemie und Biochemie der Evolution*, Quelle und Meyer, Heidelberg 1981.
- [2] M. T. Beck, J. Ling, *Naturwissenschaften* 64 (1977) 91; vgl. M. T. Beck "Prebiotic Coordination Chemistry: The Possible Role of Transition Metal Complexes in the Chemical Evolution" in H. Sigel: *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 7, Dekker, New York 1978; vgl. [17].
- [3] Vgl. R. E. Dickerson, *Sci. Am.* 239 (1978) Heft 3, 62.
- [8] A. Müller, U. Reinsch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 72.
- [14] P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, *J. Inorg. Biochem.* 11 (1979) 25.
- [17] Vgl. A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, unveröffentlicht.

Fixierung des Dithiosulfat-Ions S₃O₂²⁻; Herstellung, Kristallstruktur und ESCA-Spektrum von (PPh₄)₂[(S₂)OMoS₂MoO(S₃O₂)]

Von Achim Müller*, Uta Reinsch-Vogell,
Erich Krickemeyer und Hartmut Bögge

Bisher gelang es nicht, S₃O₂²⁻ als Salz zu isolieren oder im Komplex zu stabilisieren. Wir konnten nun durch Oxidation von S_x²⁻-Liganden in einem Metallkomplex mit Sauerstoff das hierbei entstehende S₃O₂²⁻ als Ligand fixieren. Solche Reaktionen sind für den Metabolismus phototroper Mikroorganismen relevant, die S⁰ oder S²⁻ oxidierten und in den Schwefelzyklus der Natur eingreifen^[1]. Die Reaktion ist aber auch allgemein zum Verständnis der Oxidation einfacher „Schwefel-Spezies“ von Interesse.

* Prof. Dr. A. Müller, U. Reinsch-Vogell, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

In einer Lösung von (PPh₄)₂MoOS₃ und Schwefel in Acetonitril [Reaktion (a)] oder von (PPh₄)₂MoS₄ in Dimethylformamid [Reaktion (b)] entsteht bei Gegenwart von wenig Sauerstoff allmählich braunes, kristallines (PPh₄)₂[(S₂)OMoS₂MoO(S₃O₂)] 1. Wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab [Cc, $a = 2082.4(9)$, $b = 1364.6(8)$, $c = 1885.7(8)$ pm, $\beta = 108.98(3)$ °, $V = 5066.9 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$; $R = 0.062$ für 4124 Reflexe], sind im komplexen Anion von 1 ein S²⁻ sowie der zweizähnige Dithiosulfat-Ligand S₃O₂²⁻ an die bekannte zentrale OMO₂Einheit^[2a] koordiniert (vgl. Fig. 1 mit Atomabständen). Der mittlere SS-Abstand im Dithiosulfat-Liganden ist wie erwartet länger, der mittlere SO-Abstand etwas kürzer als im „isolierten“ S₂O₃²⁻ 2 (ca. 200 bzw. 146 pm^[1b]). Während die OSS-Winkel [110.5(7), 110.2(6), 110.6(6), 112.1(6)°] etwa Werte wie im regelmäßigen Tetraeder oder wie in 2^[1b] haben, ist der SSS-Winkel [96.2(2)°] wie erwartet kleiner und der OSO-Winkel [115.6(9)°] entsprechend größer als die OSS-Bindungswinkel. Asymmetrisch koordinierte Komplexe mit der OMO₂Einheit sind bereits bekannt.

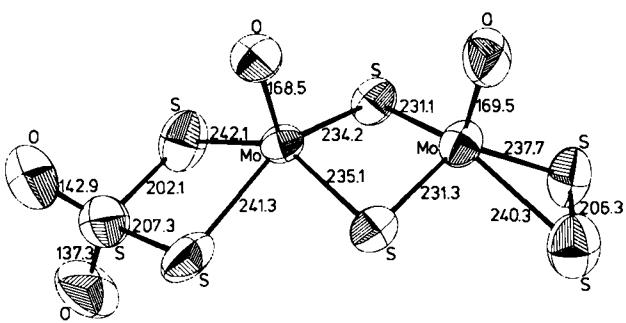
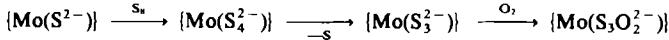


Fig. 1. Struktur des komplexen Anions in Kristallen von 1. Maximale Standardabweichungen (in pm): Mo—S 0.5, S—S 0.7, Mo—O 1.1, S—O 1.5.

Der Ligand S₃O₂²⁻ ist eindrucksvoll mit der ESCA-Methode nachzuweisen: Neben einem S-2p-Signal bei 162.7 eV (für insgesamt sechs „sulfidische“ Schwefelatome in 1, d. h. zwei vom Dithiosulfat-Liganden und vier weitere) wird ein Signal bei 168.6 eV (für S^{+VI}) im Intensitätsverhältnis 6:1 beobachtet; $E_B(\text{Mo}-3d_{5/2})$ erscheint bei 230.3 eV (alle Werte relativ zu $E_B(\text{C}-1s_{1/2})=285.0$ eV). Der Ligand zeigt auch charakteristische IR-Banden im Festkörper-Spektrum (KBr-Preßling) von 1: $\nu_{as}(\text{SO}_2)=1255$, $\nu_{as}(\text{SS}_2)/\delta(\text{SO}_2)=598, 557$ cm⁻¹; $\nu(\text{MoO})=955$ cm⁻¹.

Über die Oxidation von S_x²⁻-Liganden (x=1-5) ist nur wenig bekannt. Im vorliegenden Fall könnte S₃O₂²⁻ bei Reaktion (a) schematisch (ohne Berücksichtigung intramolekulärer Redox-Prozesse^[2a], d. h. Reduktion von Mo^{VI}) nach



entstehen (durch Aktivierung von S₃²⁻ und Stabilisierung von S₃O₂²⁻ an Mo), da sich der Komplex [(S₄)OMoS₂MoO(S₄)]²⁻ (neben [OMo(S₄)₂]²⁻) bei der gleichen Reaktion – jedoch unter N₂ – bildet^[2a]. Bei Reaktion (b) könnte sich aus MoS₂²⁻ das Fragment {Mo(S₃²⁻)} bilden, das entsprechend (a) weiterreagieren sollte^[3].

In den für die Biosphäre und unser Ökosystem wichtigen Schwefelzyklus greifen Mikroorganismen ein, die SO₄²⁻ (dissimilatorisch oder assimilatorisch bei der „Sulfatatmung“) reduzieren, oder die wie die phototrophen Prokaryonten Chromatiaceae und Chlorobiaceae reduzierte

Spezies wie S^{2-} oder S^0 oxidieren. Bei den photosynthetischen Prozessen entstehen hierbei schwefelreiche Anionen wie $S_2O_3^{2-}$ ^[1], möglicherweise aber auch bisher noch nicht nachgewiesene wie $S_3O_2^{2-}$ (z. B. als Zwischenprodukt).

Eingegangen am 10. Mai 1982 [Z 40b]

[1] a) H. Bothe, A. Trebst: *Biology of Inorganic Nitrogen and Sulfur*, Springer-Verlag, Berlin 1981; b) B. Meyer: *Sulfur, Energy and Environment*, Elsevier, Amsterdam 1977.

[2] Vgl. a) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böggel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; b) W. Clegg, N. Mohan, A. Müller, A. Neumann, W. Rittner, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2066; A. Müller, W. Jaegermann, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.

[3] *Arbeitsvorschrift:* Zu 25 mL Dimethylformamid (p. a.) in einem 100 mL-Erlenmeyer-Kolben werden 0.6 g $(PPh_3)_2MoS_4$ gegeben und unter Rühren sowie Einleiten von N_2 bei 20 °C gelöst. Nach Zugabe von 25 mL wasserfreiem Ethanol (p. a.) wird 15 min auf 60 °C erwärmt, wobei sich wieder ausgefallenes $(PPh_3)_2MoS_4$ weitgehend löst. Nach Verschließen des Gefäßes läßt man die Lösung 1 h bei 20 °C stehen (alle Operationen wurden unter N_2 vorgenommen). Unter Luftzutritt wird filtriert und das Filtrat 14 d im verschlossenen Gefäß bei 20 °C belassen. Dann gibt man 75 mL Ethanol hinzu und beläßt das Gemisch in einem verschlossenen 250 mL-Erlenmeyer-Kolben erneut 16 h bei 20 °C. Die ausgefallenen rotbraunen Kristalle werden abfiltriert, mit wasserfreiem EtOH, CS_2 sowie Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 0.15 g). Nach Reaktion (a) läßt sich 1 nicht rein erhalten. – Bei abgewandelterem Verfahren (b) bildet sich der neuartige schwarze „mixed valence“-Komplex $(PPh_3)_2[(S_2)OMo^{VII}S_2Mo^{VI}O(Mo^{VI}S_4)]$ (durch Kristallstrukturbestimmung charakterisiert) oder der 1 entsprechende Monothiosulfat-Komplex.

Oxidative Spaltung von Benzylestern mit Triarylamin-Radikalkationen – selektive Deblockierung geschützter Carboxyfunktionen**

Von Steffen Dapperheld und Eberhard Steckhan*

Die Möglichkeit zur selektiven Spaltung von Benzylestern – in der Schutzgruppen-Chemie von Bedeutung – konnten wir gegenüber bisherigen Verfahren^[1] erweitern. Analog zu Benzylethern^[3] werden auch Benzylester oxidativ mit stabilen Triarylamin-Radikalkationen als Elektronenüberträgern gespalten; diese können entweder in stöchiometrischem Verhältnis als Hexachloroantimonate^[4] eingesetzt (Verfahren A) oder anodisch in geteilter Zelle aus Triarylaminen (Benzylester : Triarylamin ca. 5:1) erzeugt und regeneriert (Verfahren B, indirekte Elektrolyse) werden. Die treibende Kraft für die Reaktion ist die Deprotonierung des primär gebildeten Ester-Radikalkations.

4-Methoxybenzylbenzoat reagiert mit 2b nach Verfahren B in Gegenwart von Na_2CO_3 zu Benzoësäure (94% Ausbeute). 2,4-Dimethoxy- und 4-Methoxybenzylester lassen sich leicht mit 2a⁺ spalten, Benzhydrylester wegen ihres wesentlich höheren Oxidationspotentials rasch nur mit 2b⁺ oder 2c⁺. Unsubstituierte Benzylester werden auch mit 2b⁺ nur unvollständig gespalten (siehe auch Tabelle 2).

Die unterschiedliche Reaktivität der Ester gegenüber 2a⁺-2c⁺ läßt sich zur selektiven Deblockierung geschützter Carboxygruppen verwenden. Um die Selektivität zu ermitteln, wurden in Konkurrenzversuchen 1:1-Gemische unterschiedlich substituierter Caprinsäurebenzylester 1 nach Verfahren A umgesetzt. Dabei zeigte sich, daß nicht nur die substituierten Benzylester ($R^1 = 4\text{-MeO---C}_6H_4$,

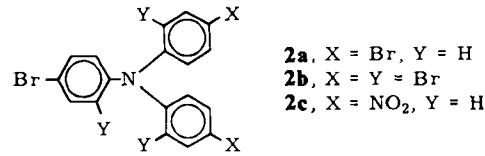
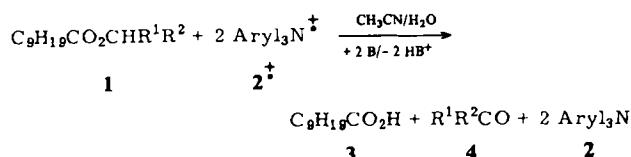
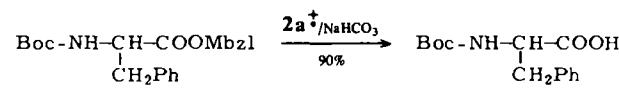


Tabelle 2. Oxidative Spaltung substituierter Caprinsäurebenzylester 1 mit Triarylamin-Radikalkationen 2⁺ (Auszug).

R ¹	R ²	Mediator	Verfahren	Umsatz [%]	Ausb. [%] [c]
2,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	H	a, b	A	100	83–86 [d]
4-MeO—C ₆ H ₄	H	a, b	A	100	93
4-MeO—C ₆ H ₄	H	a	B	83	76 (91)
Ph	Ph	a	A	10	8
Ph	Ph	b, c	A+B	100	84–90
Ph	H	a	A+B	0	0
Ph	H	b	B	82	54 (66)

[a] Standardredoxpotential [V] vs. Normalwasserstoffelektrode: 2a +1.30, 2b +1.74, 2c +1.63. [b] In feuchtem Acetonitril in Gegenwart von ca. 0.2 g 2,6-Dimethylpyridin auf 2 mmol 1 bei 2a und ca. 1 g $NaHCO_3$ oder Na_2CO_3 auf 2 mmol 1 bei 2b und 2c. [c] Isolierte Ausbeute; Werte in Klammern bezogen auf umgesetztes Edukt. [d] Bei 2,4-Dimethoxybenzylestern ergibt Verfahren B mehr Nebenprodukte; daher ist Verfahren A vorzuziehen.

$R^2 = H$; $R^1 = 2,4\text{-}(MeO)_2C_6H_3$, $R^2 = H$; $R^1 = R^2 = Ph$ mit vollständiger Selektivität neben unsubstituierten Benzylestern ($R^1 = Ph$, $R^2 = H$) mit 2a⁺ oder 2b⁺ deblockierbar sind, sondern daß im Unterschied zu den bisher bekannten Verfahren auch die säurelabile 2,4-Dimethoxybenzylestergruppe neben den gleichfalls säurelabilen 4-Methoxybenzyl- und Benzhydrylesterfunktionen mit hoher Selektivität (>90%) mit 2a⁺ gespalten werden kann. Dabei werden bei vollständigem Umsatz der leichter oxidierbaren Komponente zwischen 84 und 93% Ausbeute an Carbonsäure erreicht. Trotz der großen Differenz der Oxidationspotentiale ergibt sich hingegen zwischen 4-Methoxybenzyl- und Benzhydrylestern keine Selektivität.



Die *tert*-Butylestergruppe und die *N*-Boc-Schutzgruppe – beide sind sauer abspaltbar – bleiben bei der Reaktion mit 2a⁺ und 2b⁺ erhalten, so daß in Gegenwart dieser Schutzgruppen 4-Methoxybenzyl-, 2,4-Dimethoxybenzyl- und Benzhydrylester selektiv gespalten werden können. Auch die Z-Schutzgruppe ist gegenüber 2a⁺/NaHCO₃ stabil, während sie von 2b⁺ langsam angegriffen wird^[7].

Eingegangen am 13. Mai,
in veränderter Fassung am 22. Juli 1982 [Z 42/43]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1730–1738

- [1] Th. W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1981, S. 171.
 [2] W. Schmidt, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 90 (1978) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 673; 91 (1979) 850, 851 bzw. 18 (1979) 801, 802.
 [4] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* 113 (1980) 577.
 [7] S. Dapperheld, E. Steckhan, unveröffentlicht; Versuche zur selektiven Deblockierung *N*- und *C*-geschützter Aminosäuren sind im Gange.

[*] Prof. Dr. E. Steckhan, S. Dapperheld
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 12. Mitteilung über indirekte elektrochemische Prozesse. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 11. Mitteilung: R. Wolf, E. Steckhan, *J. Electroanal. Chem.* 130 (1981) 367.