

- Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 603; c) L. F. Tietze, K. H. Glösenkamp, K. Harms, G. Remberg, G. M. Sheldrick, *ibid.* 23 (1982) 1147; d) R. R. Schmidt, M. Maier, *ibid.* 23 (1982) 1789, zit. Lit.; e) B. B. Snider, D. M. Roush, T. A. Killinger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6023; f) E. Romann, A. J. Frey, P. A. Stadler, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1900.
- [2] Intramolekulare Reaktionen: L. F. Tietze, G. von Kiedrowski, B. Berger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 221; L. F. Tietze, G. von Kiedrowski, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 219.
- [3] K. Haase, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 83; H. M. R. Hoffmann, K. Haase, Z. M. Ismail, S. Preftitsi, A. Weber, *Chem. Ber.*, im Druck; Übersicht: S. Hünig, R. Schaller, *Angew. Chem.* 94 (1982) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 36.
- [4] Übersicht: A. F. Thomas, Y. Bessière in J. ApSimon: *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 4, Wiley, New York 1981, Kap. 5; siehe auch R. L. Snowden, B. L. Müller, K. H. Schulte-Elte, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 335.

## **[Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>S<sub>14</sub>]<sup>4-</sup>, ein neuartiger, sechskerniger, „reiner“ Bimetall-Schwefel-Cluster mit einem Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>-Zentrum**

Von Achim Müller\*, Winfried Hellmann, Hartmut Bögge, Rainer Jostes, Michael Römer und Uwe Schimanski  
Professor Rudolf Hoppe zum 60. Geburtstag gewidmet

Bimetall-Schwefel-Cluster und -Komplexe von Fe und Mo oder W haben im Hinblick auf das aktive Zentrum des Mo-Fe-Proteins der Nitrogenase außerordentliches Interesse hervorgerufen<sup>[1-4]</sup>, bisher konnten jedoch nur wenige verschiedenartige Typen solcher Verbindungen synthetisiert werden.

Es gelang uns jetzt, den ungewöhnlichen Bimetallcluster [Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>S<sub>14</sub>]<sup>4-</sup> 1 mit einer zentralen Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub>-Einheit herzustellen, der bemerkenswerte Strukturdetails aufweist und auch im Zusammenhang mit der erst kürzlich erkannten Bedeutung von Fe<sub>3</sub>-Zentren<sup>[13]</sup> in Proteinen interessiert. 1 bildet sich aus [Fe(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> 2<sup>[1]</sup> in Lösung und konnte als [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>(NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>S<sub>14</sub>] 1a, (PPh<sub>4</sub>)(NEt<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>S<sub>14</sub>] 1b sowie [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N](NEt<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>S<sub>14</sub>] 1c kristallin isoliert und durch Elementaranalyse, EH-SCCC-MO-Rechnung, magnetische Messungen, UV/VIS- [in CH<sub>3</sub>CN: 630 (sh), 550 (sh), 465, 427, 365 nm], IR- [KBr-Preßling: 480 (st)

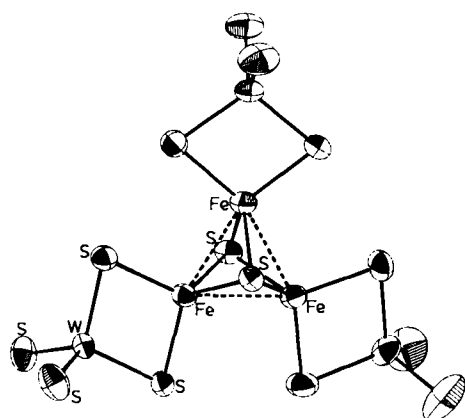


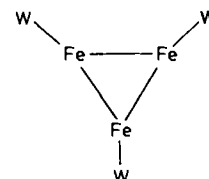
Fig. 1. Struktur des Anions 1 (ORTEP-Zeichnung) in Kristallen von 1b. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 1500.6(3)$ ,  $b = 1475.4(3)$ ,  $c = 1758.9(4)$  pm,  $\alpha = 109.56(2)$ ,  $\beta = 95.41(2)$ ,  $\gamma = 106.10(2)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $R = 0.066$  für 8160 unabhängige Reflexe ( $F > 3.92\sigma(F)$ ); MoK $\alpha$ -Strahlung.

[\*] Prof. Dr. A. Müller, W. Hellmann, Dr. H. Bögge, R. Jostes, M. Römer, U. Schimanski  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50287, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

( $\nu_{\text{WS}_{\text{term}}}$ ), 443/435 (m) ( $\nu_{\text{WS}_{\text{br}}}$ ), 365 (w) ( $\nu_{\text{Fe}-\mu_3\text{-S}}$ ), 304 (m)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{FeS}}$ ), Resonanz-Raman- und XPE-Spektroskopie sowie vollständige Röntgen-Strukturanalyse<sup>[11]</sup> charakterisiert werden.

Die drei Fe-Atome (Fe—Fe 272.1 pm) der zentralen Einheit bilden ein gleichseitiges Dreieck mit je einem  $\mu_3\text{-S}^{2-}$ -Liganden unter- und oberhalb der Ebene (Fe—S 229.4 pm). Jedes Fe-Atom ist von einem  $\text{WS}_4^{2-}$ -Liganden zweizählig koordiniert (Fe—S<sub>br</sub> 226.1, W—S<sub>br</sub> 223.8, W—S<sub>term</sub> 215.2, Fe—W 277.4 pm (Mittelwerte der Abstände)). Somit ergibt sich für Eisen eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Die Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>-Einheit



ist nahezu planar und weist Metall-Metall-Wechselwirkungen<sup>[1]</sup> auf (die Fe-Atome sind stark antiferromagnetisch gekoppelt).

Es ist bemerkenswert, daß das Fe<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Clusterzentrum ohne zweifach verbrückende Liganden „zusammengehalten“ wird, was normalerweise nur bei elektronenreichen Clustern mit starken  $\pi$ -Acceptoren vorkommt und erneut die ungewöhnlichen Eigenschaften von Thiometall-Liganden bestätigt<sup>[1]</sup>.

Erst seit kurzem wird diskutiert, daß neben [2Fe-2S]- und [4Fe-4S]-Einheiten auch Fe<sub>3</sub>-Schwefel-Clusterzentren in Proteinen und Enzymen weit verbreitet sind<sup>[13]</sup>. Das 7Fe-Protein aus *A. vinelandii*<sup>[13]</sup> z. B. enthält sowohl einen [4Fe-4S]- als auch einen [3Fe-3S]-Cluster. Es erscheint möglich, daß Fe<sub>3</sub>-Gruppierungen auch in Bimetallclustern von Proteinen und Enzymen vorkommen (so könnte in der Nitrogenase eine MoS<sub>4</sub>-Einheit zwei Dreikerncluster verknüpfen).

Eingegangen am 2. Juni 1982 [Z 60]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1757–1776

- [1] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; A. Müller, S. Sarkar, H. Bögge, A. Trautwein, U. Bender, *ibid.*, im Druck.
- [2] R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 455.
- [3] D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 201.
- [4] Vgl. auch A. Müller, W. E. Newton: *Nitrogen Fixation: Chemical, Biochemical, Genetic Interface*, Plenum Press, New York, im Druck.
- [13] D. Ghosh, W. Furey Jr., S. O'Donnell, C. D. Stout, *J. Biol. Chem.* 256 (1981) 4185; E. Münck, *ACS Adv. Chem. Ser.* No. 194 (1981) 305.

## **Ein neuer Weg zu Phloroglucinen – Synthese, Struktur und Reaktionen von In(2,4)Phloroglucinophanen\*\***

Von Franz Effenberger\*, Karl-Heinz Schönwälder und  
John J. Stezowski

Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

Aldehydenolether lassen sich mit reaktiven Säurechloriden wie Di- und Trichloracetylchlorid, Phosgen oder Malonsäuredichlorid mit sehr guten Ausbeuten zu  $\beta$ -Dicarboxylnyl- bzw. 1,3,5-Tricarboxylnylverbindungen acylieren<sup>[1]</sup>. Die

[\*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dr. K.-H. Schönwälder,  
Priv.-Doz. Dr. J. J. Stezowski  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Frau P. Kollat danken wir für Mitarbeit bei der Strukturermittlung.

Ketoenolether **2** reagieren – außer mit Malonsäuredichlorid **1** – analog; mit **1** werden 4-Hydroxy-2*H*-pyran-2-one **6** und/oder Phloroglucine **7** erhalten (Tabelle 1). Da sich die Pyranone **6** in Phloroglucine **7** umwandeln lassen<sup>[2]</sup>, ermöglicht die Umsetzung von **2** mit **1** eine allgemein anwendbare und mit sehr guten Ausbeuten verlaufende Synthese von Phloroglucin und dessen Derivaten.

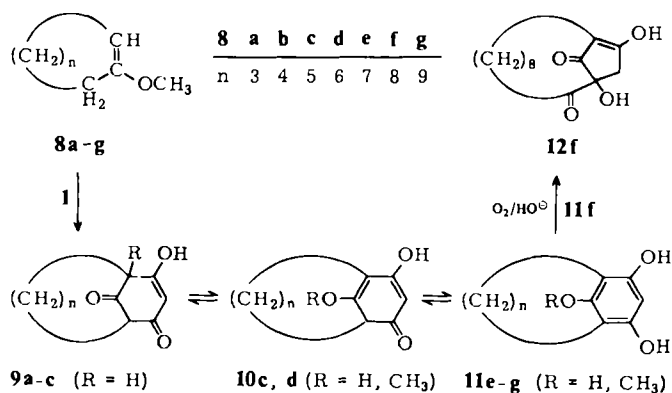
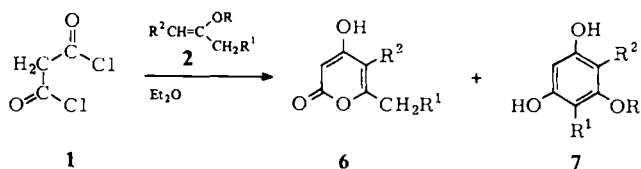


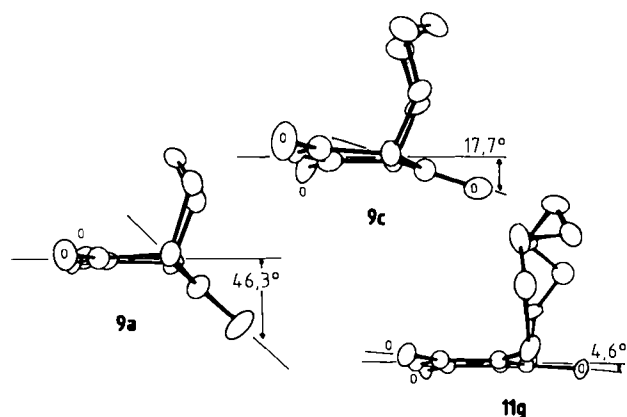
Tabelle 1. 4-Hydroxy-2*H*-pyran-2-one **6** und Phloroglucine **7** (Auszug).

2	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	6 + 7 (Ausb. [%])
2a	CH <sub>3</sub>	H	H	6a (43) 7a (52)
2b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	6a (42) 7b (43)
2c	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	6a (24) 7c (65)
2d	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	— 7d (79)
2e	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6b (11) 7e (80)
2f	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6c (30) 7f (53)
2g	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	6d (15) 7e (16)

Die Übertragung dieser Reaktion auf Enolether cyclischer Ketone **8** führt zu den Bicyclen **9** und/oder **10** und/oder den [n](2,4)Phloroglucinophanen **11**, die aufgrund der Tautomeriemöglichkeit im Arenteil interessante Rückschlüsse auf Struktur und Reaktionsverhalten von Metacyclophanen zulassen. Aus **8a–c** und **1** erhält man bei wäßriger Aufarbeitung die Bicyclen **9a–c** (Ausbeute 84, 88 bzw. 91%) und aus **8a, b** und **1** bei Aufarbeitung in Methanol die 9,9- bzw. 10,10-Dimethylketale von **9a, b**. Bei der Reaktion von **8c–g** mit **1** lassen sich die Hydrochloride der Methylether von **10c, d** und **11e–g** isolieren (Ausbeuten 70, 31, 18, 55, 28%).

Aus den Seitenansichten der röntgenographisch ermittelten Strukturen für **9a** (*n* = 3), **9c** (*n* = 5) und **11g** (*n* = 9), *R* jeweils H, läßt sich die zu erwartende Konkurrenz zwischen den Tautomeren **9–11** ableiten. In **9a** liegt eine spannungsfreie Verknüpfung von 4-Cyclohexen-1,3-dion und Cyclohexanon in Sesselform vor und in **9c** eine Kombination von 4-Cyclohexen-1,3-dion mit Cyclooctanon in der energetisch ungünstigeren Sessel-Sessel-Konformation. In **11g** ist der zwölfgliedrige Ring nahezu spannungsfrei und orthogonal mit dem Aren verknüpft.

Die Verbindungen **9–11** zeigen unterschiedliches chemisches Verhalten in Abhängigkeit von Ringgröße und Ringspannung. Die Hydrochloride von **10c** (*R* = CH<sub>3</sub>) bzw. **11f**,



*g* (*R* = CH<sub>3</sub>) mit *n* = 5, 8, 9 lassen sich bereits mit Wasser zu den Hydroxyverbindungen **9c** bzw. **11f, g** (*R* = H) spalten, dagegen erfolgt bei **10d** (*R* = CH<sub>3</sub>) und **11e** (*R* = CH<sub>3</sub>) mit *n* = 6, 7 auch unter drastischen Bedingungen (konz. HBr) keine Etherspaltung. – Mit der Umwandlung von Desoxyhumulon in Humulon und dessen Umlagerung zu Isohumulon<sup>[14]</sup> vergleichbar ist die Reaktion von **11f** (*R* = H), dessen Autoxidation und Umlagerung zum offenbar stabileren Bicyclus **12f** jedoch deutlich rascher erfolgt; dies kann durch die Spannungsminderung beim Übergang eines 11- zu einem 12gliedrigen Ring gedeutet werden.

Eingegangen am 14. Juni,  
in veränderter Fassung am 30. August 1982 [Z 63/64]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1833–1844

- [1] a) F. Effenberger, R. Meier, K.-H. Schönwälder, T. Ziegler, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2766; b) P. Fischer: „Enolethers – Structure, Synthesis and Reactions“ in S. Patai: *The Chemistry of Functional Groups*, Suppl. E, Part 1, S. 76, Wiley, New York 1980.  
[2] U. Huber, DOS 2705874 (1977); *Chem. Abstr.* 87 (1977) 167718 y.  
[14] a) R. Stevens, *Chem. Rev.* 67 (1967) 19; b) E. Collins, G. D. John, P. V. Shannon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1975, 96.

## Reversible Photoisomerisierung zwischen Silaethenen und Methylsilylenen (Methylsilandiylen)\*\*

Von Hans Peter Reisenauer, Gerhard Mihm und Günther Maier\*

Die Energiehyperfläche der SiCH<sub>3</sub>-Isomere ist nach wie vor Gegenstand intensiver Diskussion<sup>[1]</sup>. Dabei spielt die energetische Beziehung zwischen Silaethen und Methylsilylendiyl (Methylsilylen)<sup>\*\*\*</sup> eine entscheidende Rolle. Experimentelle Befunde sind bisher rar<sup>[2]</sup>, lediglich die photochemische Bildung von 1-Methylsilaethen aus Dimethylsilylendiyl bei tiefen Temperaturen in Matrices ist gesichert<sup>[2d]</sup>. Wir berichten erstmals über die reversible photochemische Umwandlung von Silaethenen in Methylsilandiyle.

Die Silaethene **2a–2c** wurden durch Blitzpyrolyse/Matrixisolation aus den Vorläufern **1a–1c** hergestellt und bei 10 K in Argon- und Stickstoffmatrices isoliert<sup>[3]</sup>. Ihre charakteristischen spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, G. Mihm  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*\*\*] Nach der IUPAC-Regel D-6.12 sind Silylene als Silandiyle zu bezeichnen.