

- 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. Muller, K. H. Schulte-Elte, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 335.

[Fe₃W₃S₁₄]⁴⁻, ein neuartiger, sechskerniger, „reiner“ Bimetall-Schwefel-Cluster mit einem Fe₃(μ₃-S)₂-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^[1-4], bisher konnten jedoch nur wenige verschiedenartige Typen solcher Verbindungen synthetisiert werden.

Es gelang uns jetzt, den ungewöhnlichen Bimetallcluster [Fe₃W₃S₁₄]⁴⁻ 1 mit einer zentralen Fe₃(μ₃-S)₂-Einheit herzustellen, der bemerkenswerte Strukturdetails aufweist und auch im Zusammenhang mit der erst kürzlich erkannten Bedeutung von Fe₃-Zentren^[13] in Proteinen interessiert. 1 bildet sich aus [Fe(WS₄)₂]²⁻ 2^[1] in Lösung und konnte als [(Ph₃P)₂N]₂(NEt₄)₂[Fe₃W₃S₁₄] 1a, (PPh₄)(NEt₄)₃[Fe₃W₃S₁₄] 1b sowie [(Ph₃P)₂N](NEt₄)₃[Fe₃W₃S₁₄] 1c kristallin isoliert und durch Elementaranalyse, EH-SCCC-MO-Rechnung, magnetische Messungen, UV/VIS- [in CH₃CN: 630 (sh), 550 (sh), 465, 427, 365 nm], IR- [KBr-Preßling: 480 (st)

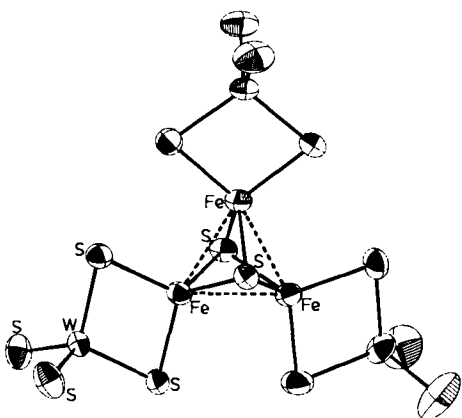


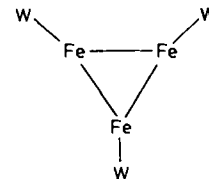
Fig. 1. Struktur des Anions 1 (ORTEP-Zeichnung) in Kristallen von 1b. Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 1500.6(3)$, $b = 1475.4(3)$, $c = 1758.9(4)$ pm, $\alpha = 109.56(2)$, $\beta = 95.41(2)$, $\gamma = 106.10(2)^\circ$; $Z = 2$; $R = 0.066$ für 8160 unabhängige Reflexe ($F > 3.92\sigma(F)$); MoK α -Strahlung.

[*] 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) cm^{-1} (ν_{FeS}), Resonanz-Raman- und XPE-Spektroskopie sowie vollständige Röntgen-Strukturanalyse^[11] 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 WS_4^{2-} -Liganden zweizählig koordiniert (Fe—S_{br} 226.1, W—S_{br} 223.8, W—S_{term} 215.2, Fe—W 277.4 pm (Mittelwerte der Abstände)). Somit ergibt sich für Eisen eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Die Fe₃W₃-Einheit



ist nahezu planar und weist Metall-Metall-Wechselwirkungen^[11] auf (die Fe-Atome sind stark antiferromagnetisch gekoppelt).

Es ist bemerkenswert, daß das Fe₃S₂-Clusterzentrum ohne zweifach verbrückende Liganden „zusammengehalten“ wird, was normalerweise nur bei elektronenreichen Clustern mit starken π -Acceptoren vorkommt und erneut die ungewöhnlichen Eigenschaften von Thiometall-Liganden bestätigt^[1].

Erst seit kurzem wird diskutiert, daß neben [2Fe-2S]- und [4Fe-4S]-Einheiten auch Fe₃-Schwefel-Clusterzentren in Proteinen und Enzymen weit verbreitet sind^[13]. Das 7Fe-Protein aus *A. vinelandii*^[13] z. B. enthält sowohl einen [4Fe-4S]- als auch einen [3Fe-3S]-Cluster. Es erscheint möglich, daß Fe₃-Gruppierungen auch in Bimetallclustern von Proteinen und Enzymen vorkommen (so könnte in der Nitrogenase eine MoS₄-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 β -Dicarboxy- bzw. 1,3,5-Tricarboxyverbindungen acylieren^[1]. 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.