

Tetrahedron Lett. 23 (1982) 603; c) L. F. Tietze, K. H. Glüsenkamp, 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.

$[\text{Fe}_3\text{W}_3\text{S}_{14}]^{4-}$, ein neuartiger, sechskerniger, „reiner“ Bimetall-Schwefel-Cluster mit einem $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-S})_2$ -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 $[\text{Fe}_3\text{W}_3\text{S}_{14}]^{4-}$ **1** mit einer zentralen $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-S})_2$ -Einheit herzustellen, der bemerkenswerte Strukturdetails aufweist und auch im Zusammenhang mit der erst kürzlich erkannten Bedeutung von Fe_3 -Zentren^[13] in Proteinen interessiert. **1** bildet sich aus $[\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ **2**^[11] in Lösung und konnte als $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_3\text{W}_3\text{S}_{14}]$ **1a**, $(\text{PPh}_4)(\text{NEt}_4)_3[\text{Fe}_3\text{W}_3\text{S}_{14}]$ **1b** sowie $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}](\text{NEt}_4)_3[\text{Fe}_3\text{W}_3\text{S}_{14}]$ **1c** kristallin isoliert und durch Elementaranalyse, EH-SCCC-MO-Rechnung, magnetische Messungen, UV/VIS- [in CH_3CN : 630 (sh), 550 (sh), 465, 427, 365 nm], IR- [KBr-Preßling: 480 (st)

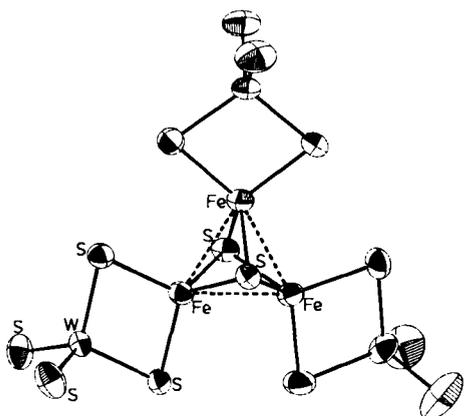


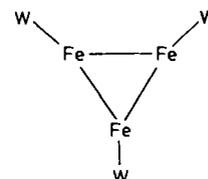
Fig. 1. Struktur des Anions **1** (ORTEP-Zeichnung) in Kristallen von **1b**. Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$; $a = 1500.6(3)$, $b = 1475.4(3)$, $c = 1758.9(4)$ pm, $\alpha = 109.56(2)$, $\beta = 95.41(2)$, $\gamma = 106.10(2)^\circ$; $Z = 2$; $R = 0.066$ für 8160 unabhängige Reflexe ($F > 3.92\sigma(F)$); $\text{MoK}\alpha$ -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) (νWS_{br}), 365 (w) ($\nu\text{Fe}-\mu_3\text{-S}$), 304 (m) cm^{-1} (νFeS)), 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 Fe_3W_3 -Einheit



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

Es ist bemerkenswert, daß das Fe_3S_2 -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 $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ - und $[4\text{Fe}-4\text{S}]$ -Einheiten auch Fe_3 -Schwefel-Clusterzentren in Proteinen und Enzymen weit verbreitet sind^[13]. Das 7Fe-Protein aus *A. vinelandii*^[13] z. B. enthält sowohl einen $[4\text{Fe}-4\text{S}]$ - als auch einen $[3\text{Fe}-3\text{S}]$ -Cluster. Es erscheint möglich, daß Fe_3 -Gruppierungen auch in Bimetallclustern von Proteinen und Enzymen vorkommen (so könnte in der Nitrogenase eine MoS_4 -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'Donell, 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 $\text{In}(2,4)$ Phloroglucinophanen**

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

Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

Aldehydenoether lassen sich mit reaktiven Säurechloriden wie Di- und Trichloracetylchlorid, Phosgen oder Malonsäuredichlorid mit sehr guten Ausbeuten zu β -Dicarbonyl- bzw. 1,3,5-Tricarbonylverbindungen 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.