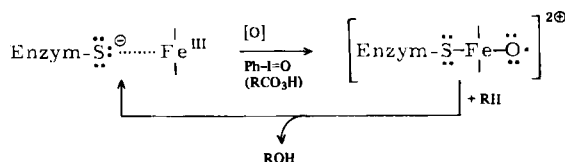
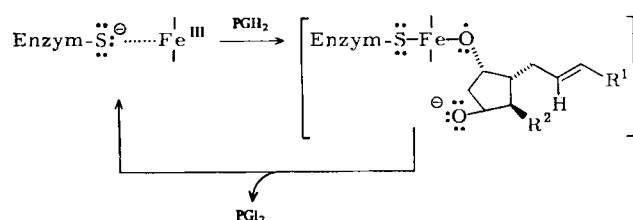


lyse der Umlagerungsreaktion spielt. Im Gegensatz zu den P450-Monooxygenasen benötigt die PGI₂-Synthase keine Elektronen, und Fe^{III} wird nicht zu Fe^{II} reduziert. Dies erinnert an die unphysiologische Übertragung von Sauerstoffatomen aus Iodosylbenzol^[5] oder Persäuren auf Substrate (RH) der Monooxygenase (Schema 1).



Schema 1.

Analog läßt sich die PGH₂-Umlagerung als heterolytische Spaltung der Peroxidbindung unter Aktivierung des 9-O-Atoms formulieren (Schema 2). Gemeinsam ist somit beiden Cytochrom-P450-Enzymen die Aktivierung des Sauerstoffs, für die offensichtlich die Wechselwirkung mit dem *trans*-Thiolatliganden entscheidend ist.



Schema 2.

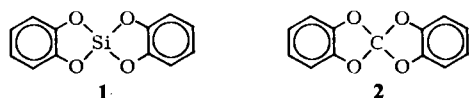
Eingegangen am 7. Februar 1983 [Z 271]

- [1] S. Moncada, R. Gryglewski, S. Bunting, J. R. Vane, *Nature* 263 (1976) 663; W. Bartmann, G. Beck, *Angew. Chem.* 94 (1982) 767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 751.
 [2] V. Ullrich, L. Castle, P. Weber, *Biochem. Pharmacol.* 30 (1981) 2033.
 [3] V. Ullrich, *Angew. Chem.* 84 (1972) 689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 701.
 [4] M. Chevion, J. Peisach, W. E. Blumberg, *J. Biol. Chem.* 252 (1977) 3637.
 [5] F. Lichtenberger, W. Nastainczyk, V. Ullrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 70 (1976) 939.

Kristall- und Molekülstruktur von Bis(1,8-naphthalindioxy)silan – zur Kontroverse über planar tetrakoordiniertes Silicium in Orthokieselsäureestern**

Von J. W. Bibber, C. L. Barnes, D. van der Helm und Jerry J. Zuckerman*

Über die Struktur von Bis(*o*-phenylendioxy)silan 1, das einer von uns vor zwanzig Jahren direkt aus Silicium herstellte^[1], hat sich in dieser Zeitschrift eine Kontroverse entwickelt.



[*] Prof. Dr. J. J. Zuckerman, Dr. J. W. Bibber, Dr. C. L. Barnes, Prof. Dr. D. van der Helm
 Department of Chemistry, University of Oklahoma
 Norman, OK 73019 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom U. S. Office of Naval Research, von der U. S. National Science Foundation (Grant CHE-78-26548, J. J. Z.) und vom U. S. National Cancer Institute (Grant CA-17562, D. v. d. H.) unterstützt. Wir danken der University of Oklahoma für Computerzeit.

Das glasartige, vermutlich polymere Produkt, vor kurzem mit großer Mühe kristallisiert, hat eine andere Raumgruppe (P2₁/c) als der analoge Orthokieselsäureester 2 (Pccn). 2 enthält das erwartete tetraedrische Spiro-C-Atom (\angle O-C-O 108.3–111.7°). Bei 1 gelang keine detaillierte Strukturaufklärung, weil die Kristalle nicht stabil genug waren. Es wurde jedoch gefolgert, daß die beiden Si-Atome in der Elementarzelle (falls die Zuordnung der Raumgruppe richtig ist) sich auf speziellen Symmetriezentren befinden müssen, welche die Planarität des SiO₄-Systems erfordern^[2]. Diese Folgerung wird durch theoretische Argumente gestützt, die nur einen kleinen Energieunterschied zwischen tetraedisch und planar koordiniertem Silicium ergeben^[2,3]. Das π -System von Brenzcatechin soll die Planarisierung erleichtern^[2].

Diesen Folgerungen ist entgegengehalten worden, daß 1, falls es in der Raumgruppe P2₁/c kristallisierte, kein planar koordiniertes Silicium enthalten müßte; daß eine mögliche Fehlordnung im Kristall es verhinderte, von der Raumgruppe auf die Molekülsymmetrie zu schließen; und daß möglicherweise anstelle von 1 dessen Hydrolyseprodukt Brenzcatechin untersucht wurde, das ähnliche Zelldimensionen aufweist^[4]. Es gibt aber auch Gegenargumente^[5]. Wir berichten nun über die Struktur von Bis(1,8-naphthalindioxy)silan 3 (Fig. 1).

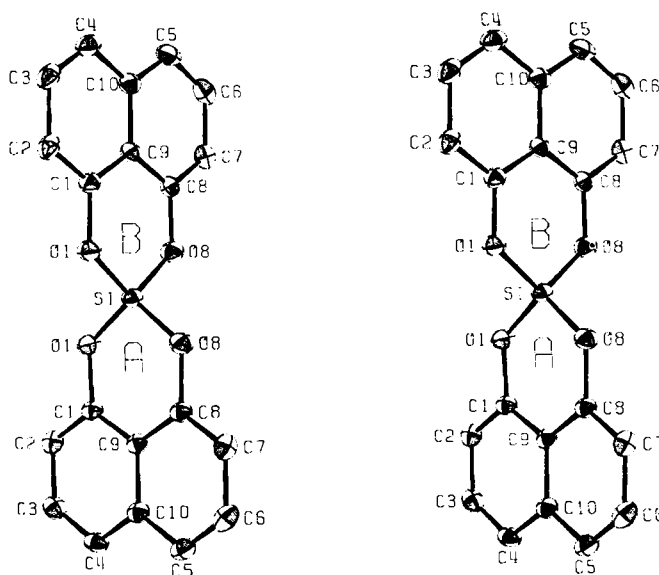


Fig. 1. Stereobild der Struktur des Orthokieselsäureesters 3 im Kristall.

Die Winkel am Spiro-Si-Atom von 3 entsprechen tetraedischer Koordination (Mittelwert \angle O-Si-O 109.48(6)°, Bereich 106.90(6)–111.61(6)°). Es gibt keine kurzen intermolekularen Kontakte, die nahelegen würden, daß eine Wechselwirkung mit Donororbitalen der Sauerstoffatome benachbarter Moleküle eine oktaedrische Geometrie am Silicium herbeiführt. Das 1,8-Dioxysystem wird durch die Naphthalingruppen planar gehalten, so daß ein „Homologes“ von 1 mit sechsgliedrigem Ring entsteht. Intramolekulare Abstände in 3: O1...O8 2.601(2) Å (Mittelwert) [in 2: 2.250 Å^[2]], O(1A)...O(1B) und O(8A)...O(8B) 2.676(2) bzw. 2.646(2) Å [in 2: 2.285 Å^[2]], O(1A)...O(8B) und O(1B)...O(8A) 2.655(2) bzw. 2.668(2) Å.

Demnach gibt es immer noch keinen eindeutigen Beweis für planar tetrakoordiniertes Silicium^[8].

Eingegangen am 5. November 1982 [Z 195]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 668–674

- [1] J. J. Zuckerman, *J. Chem. Soc.* 1962, 837.
 [2] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* 91 (1979) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 551.
 [3] E. U. Würthwein, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 553.
 [4] J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1034.
 [5] G. Nagorsen, H. Meyer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1034.
 [8] Die kürzlich mitgeteilte Kristallstruktur von Bis(tetramethylethylendioxy)silan ist ähnlich enttäuschend (Mittelwert $\angle \text{O-Si-O}$ 106.9°, Bereich 98.3–116.3°) [9].
 [9] D. Schomburg, *Angew. Chem.* 95 (1983) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 65.

$(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4(\text{tmhda})_2$, eine polymere Organolithiumverbindung mit kubischen Li_4C_4 -Struktureinheiten**

Von Bernd Schubert und Erwin Weiss*

Für systematische Untersuchungen zur Struktur von Organolithiumverbindungen stellten wir einige Phenylethynyllithium-Verbindungen mit zusätzlichen Diaminliganden her: $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_2\text{tmhda}]$, $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_2\text{tmpda}]$ 1 und $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4(\text{tmhda})_2]$ 2 (tmhda: *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$; tmpda: *N,N,N',N'*-Tetramethylpropandiamin, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$; tmhda: *N,N,N',N'*-Tetramethylhexandiamin, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NMe}_2$).

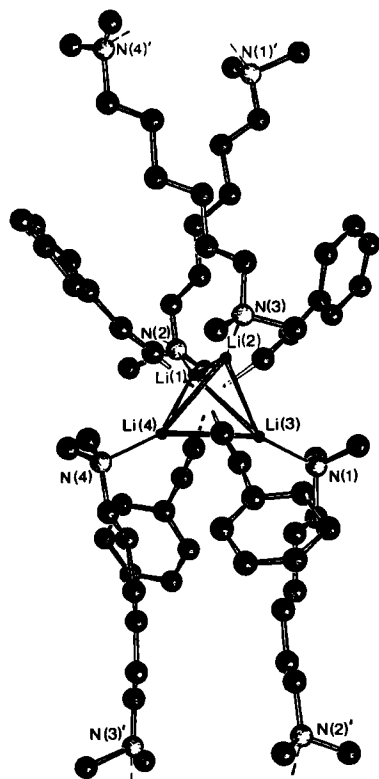


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von 2 im Kristall. Monoklin, $P2_1/n$, $a = 1574.7(9)$, $b = 1563.9(9)$, $c = 2140.3(8)$ pm, $\beta = 102.87(4)^\circ$, $\rho = 1.004$ g cm^{-3} , $Z = 4$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Lösung mit Direktmethoden (MULTAN 78), Verfeinerung (SHEL X) bis $R = 0.092$ mit 1515 Reflexen (anisotrope Temperaturfaktoren, H nicht bestimmt). Wichtigste Abstände (pm, Mittelwerte): Li–Li 272(2), Li–C 220(1), Li–N 211(2), C=C 124(2) [6].

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. B. Schubert
 Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 31. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 30. Mitteilung: [1].

Die Länge des Diaminliganden hat offensichtlich großen Einfluß auf Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindungen. So ist 1 ein Dimer mit zwei Phenylethynyl-Brücken^[1], isostrukturell der Phenylverbindung $[(\text{PhLi})\text{tmhda}]_2$ ^[2].

Das längerkettige Diamin tmhda lagert sich an $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ unter Bildung der 1:2-Verbindung 2 an. Überraschenderweise ergab die Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1), daß 2 verzerrte kubische Li_4C_4 -Einheiten ähnlich wie in $[(\text{CH}_3\text{Li})_4]$ und $[(\text{CH}_3\text{Li})_4(\text{tmhda})_2]$ 3^[4] enthält. Strukturell analog sind die Li_4O_4 -Einheiten in Li-Enolaten^[5]. Benachbarte $(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4$ -Einheiten in 2 sind jeweils durch Paare von tmhda-Liganden verbunden, wodurch hochpolymere Stränge mit helixartigem Aufbau entstehen. In 3 verknüpft tmhda die $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ -Einheiten in anderer Weise unter Bildung einer Raumnetzstruktur.

Eingegangen am 1. Februar,
 in veränderter Fassung am 24. März 1983 [Z 262]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 703–709

- [1] B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.*, im Druck.
 [2] D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157.
 [4] H. Köster, D. Thönnies, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 1.
 [5] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.
 [6] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50359, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das Kation Di- μ -oxo-*trans*-dioxo-bis(1,4,7-triazacyclononan)molybdän(v)(Mo–Mo) und seine säurekatalysierte *cis*-Isomerisierung**

Von Karl Wiegardt*, Manfred Hahn, Wolfgang Swiridoff und Johannes Weiss

Zweikernige Molybdän(v)-Komplexe mit dem zentralen Strukturelement Di- μ -oxo-dioxo-bis(molybdän(v)), $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$, sind diamagnetisch; ihr kurzer MoMo-Abstand (254–258 pm) wird als Metall-Metall-Einfachbindung interpretiert^[1a–d, f]. Der Mo_2O_2 -Vierring ist immer gewellt, und die beiden terminalen Oxogruppen befinden sich immer in *cis*-Stellung^[1a–d, f]. Diese Anordnung ist offenbar thermodynamisch am stabilsten; eine Struktur mit *trans*-Oxogruppen wurde bisher nicht beobachtet.

Wir berichten nun über Herstellung und Struktur des ersten $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ -Komplexes mit *trans*-Oxogruppen sowie dessen irreversible, säurekatalysierte Umwandlung in die stabile *cis*-Form.

Die Hydrolyse des monomeren, paramagnetischen Komplexes 1 in wäßriger, NaHCO_3 -haltiger Lösung führt zum grünen, diamagnetischen, zweikernigen Kation 2. Nach Zugabe von NaI wird das kristalline Iodid 2·2I erhalten. Die Umsetzung wäßriger Lösungen von 2 mit verdünnter Perchlorsäure unter Argon ergibt kirschrote Lösungen, aus denen mit NaI rotes, diamagnetisches 3·2I gefällt werden kann. In wäßriger Lösung reagiert 3 säurekatalysiert zu 4, einem gelben, diamagnetischen, zweikernigen μ -Oxokomplex von Molybdän(v) (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. K. Wiegardt, M. Hahn
 Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Universität
 Postfach 102148, D-4630 Bochum 1
 Prof. Dr. J. Weiss, W. Swiridoff
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

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