

zweibindige P-Atome und die beiden N-Atome eines tmeda-Moleküls koordiniert (Abb. 1). Ein besonders wichtiges

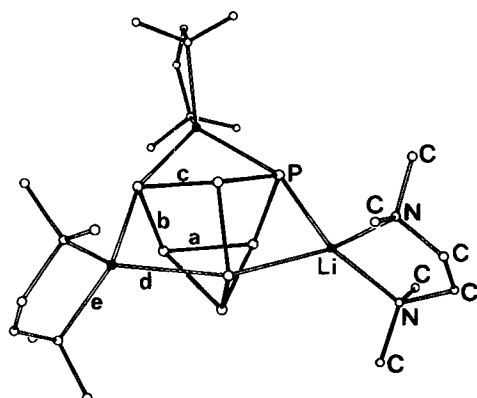


Abb. 1. Struktur des solvatisierten Ionenkomplexes  $[\text{Li}(\text{tmeda})]_3\text{P}_7$  im Kristall. Mittlere Bindungslängen:  $a=225.5$ ,  $b=215.0$ ,  $c=220.4$ ,  $d=255.5$ ,  $e=207.1$  pm.

Detail ist dabei die Brückenfunktion der Li-Atome am Heptaphosphan(3)-Gerüst, die offenbar auch für andere Kationen typisch ist<sup>[1,2]</sup> und auf deren Bedeutung in Organolithium-Verbindungen kürzlich erneut hingewiesen wurde<sup>[10]</sup>. Die dreibindigen P-Atome sind an der Koordination der Li-Atome nicht beteiligt, was für solvensfreie Polyphosphide typisch ist. Die Bindungslängen (Abb. 1) zeigen mit der Reihenfolge  $a > c > b$  sowie mit der relativen Höhe  $Q^*$  des Polycyclus  $Q^* = h/a = 302 \text{ pm}/226 \text{ pm} = 1.34$ ,  $h = \text{Abstand des apicalen P-Atoms von der } P_3\text{-Basis}$ , eindeutig das Vorliegen eines ionischen  $\text{P}_7^{3-}$ -Gerüsts<sup>[11]</sup>. Die  $\text{Li}(\text{tmeda})$ -Ringe sind verdreht. Die sehr starke Anisotropie der Schwingungsellipsoide an den Atomen der  $\text{Li}(\text{tmeda})$ -Ringe kann auf Orientierungsfehlordnungen oder eventuell auch auf dynamische Konformationsänderungen zurückgehen<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 7. Juni,  
in veränderter Fassung am 6. Juli 1984 [Z 866]

- [1] a) H. G. von Schnering, W. Hönl, V. Manriquez, T. Meyer, C. Mensing, W. Giering, *Proceedings of the Second European Conference of solid State Chemistry*, Veldhoven, Niederlande, Juni 1982; R. Metselaar, H. J. M. Heijligers, J. Schoonman: *Studies in Inorganic Chemistry*, Bd. 3, Elsevier, Amsterdam 1983; b) V. Manriquez, Dissertation, Universität Stuttgart 1983.
- [2] W. Hönl, V. Manriquez, C. Mujica, D. Weber, H. G. von Schnering, *Collect. Abstr. 29th IUPAC Congress*, Köln 1983, S. 36.
- [3] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1690.
- [4] G. Fritz, J. Härer, K. H. Scheider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 487 (1982) 44.
- [5] M. Baudler, T. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger, W. Faber, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 517.
- [6] H. G. von Schnering in A. H. Cowley: *Rings, Clusters and Polymers of the Main Group Elements*, ACS Symp. Ser. 232, Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1983, Kap. 4.
- [7] Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19);  $a=1614.9(17)$ ,  $b=1963.1(18)$ ,  $c=1131.0(9)$  pm;  $Z=4$ ; SYNTEX-R3-Diffraktometer;  $\text{MoK}\alpha$ ; 2684 Reflexe, davon 1089 Reflexe mit  $|F_o| > 3\sigma(F_o)$ . Starker Intensitätsabfall nach  $2\theta > 30^\circ$ ;  $R(\text{aniso})=0.08$ ;  $R(w)=0.063$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50918, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Die frisch bereitete dunkelrote Lösung von 20 mmol  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2 \cdot \text{tmeda}$  [12] in je 20 mL Tetrahydrofuran und *n*-Hexan wurde mit 2.48 g (20 mmol)  $\text{P}_4$  30 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei bildete sich ein ölig-er, dunkelroter Niederschlag. Die Lösung zeigte ausschließlich das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von  $\text{P}_3^{3-}$ . Aus der noch warm abdekantierten roten Lösung schied sich bei Raumtemperatur in ca. 12 h ca. 1.5 g blaßorange  $[\text{Li}_3\text{P}_7(\text{tmeda})_3]$ -Kristalle ab.
- [9] A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering, D. Weber, *Angew. Chem.* 96 (1984) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 10; A.

Schmidpeter, S. Lochschmidt, G. Burget, W. S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 23.

[10] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 355.

[11] W. Hönl, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 171.

[12] D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 199.

## Vanadium-Thiolat-Komplexe mit

### $\text{VS}_5$ - und $\text{VOS}_4$ -Zentren:

### Synthese und Struktur von $[\text{VS}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$ und $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_2] \cdot 8 \text{ MeOH}$ \*\*

Von Detlef Szezmies, Bernt Krebs und Gerald Henkel\*

Aufgrund der Bedeutung von S(Cys)-Metall-Bindungen in Metalloproteinen wird gegenwärtig die Thiolatchemie biologisch essentieller Spurenelemente, zu denen auch Vanadium gehört, intensiv bearbeitet. Untersuchungen zum Problem der V-Nitrogenase<sup>[1,2]</sup> haben dabei Hinweise auf eine mögliche Vanadium-Schwefel-Koordination in Proteinen ergeben. Das im Titel genannte Anion  $[\text{VS}(\text{edt})_2]^{2-}$  1 ( $\text{edt}^{2-} = \text{Ethan-1,2-dithiolat}$ ) und das Salz  $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{edt})_2] \cdot 8 \text{ MeOH}$  2 sowie das in Lösungen von 2 auftretende Anion  $[\text{VO}(\text{edt})_2]^{2-}$  3 könnten neben den mehrkernigen Komplexanionen  $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$  4 und  $[\text{Fe}_2\text{VS}_4(\text{SPh})_4]^{3-}$  als Vergleichsverbindungen zur Identifizierung von Vanadium-Schwefel-Zentren in Metalloproteinen nützlich sein.

Bei der Umsetzung von  $\text{VS}_4^{3-}$  mit  $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$  oder mit  $\text{edt}^{2-}$  im Überschuß in Methanol entsteht neben dem Hauptprodukt 3 der Thiovanadylkomplex  $[\text{VS}(\text{edt})_2]^{2-}$  1, der neben grünem  $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{edt})_2] \cdot 8 \text{ MeOH}$  2 nach Zugabe von  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  als  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{VS}(\text{edt})_2] \cdot \text{MeOH}$  5 in braunroten Säulen kristallisiert<sup>[4]</sup>. 3 bildet sich auch durch Oxidation von 4 mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$  in Methanol oder aus  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  ( $\text{acac}^- = \text{Acetylacetonat}$ ) durch Ligandenaustausch<sup>[3c]</sup>. Das einkernige Anion 1 ist nach  $[\text{VS}(\text{acen})]^{2-}$  6 ( $\text{acen}^{2-} = N,N'$ -Ethylen-bis(acetylacetonylidenamin)-dianion)<sup>[5]</sup> der zweite Thiovanadylkomplex, dessen Struktur bestimmt werden konnte; daneben ist 1 der erste fünffach koordinierte Vanadiumkomplex mit vollständiger Schwefel-Ligandensphäre und auch der erste Sulfid-Thiolat-Komplex von Vanadium.

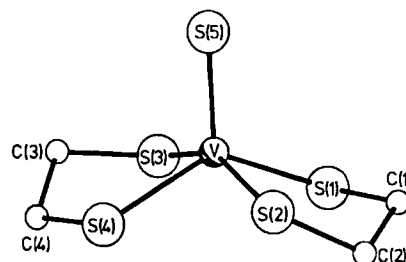


Abb. 1. Struktur des Anions 1 im Kristall von 5 mit Atombezeichnungen (ohne H-Atome). Wichtige Abstände (Å):  $\text{V}-\text{S}_a$  2.098(2),  $\text{V}-\text{S}_b$  2.348(2)–2.386(2); Winkelbereiche [ $^\circ$ ]:  $\text{S}_a-\text{V}-\text{S}_b$  103.48(7)–113.88(7);  $\text{S}_b-\text{V}-\text{S}_b$  82.96(6)–85.86(6) und 132.54(6)–152.96(6) ( $\text{S}_a = \text{S}(5)$ ;  $\text{S}_b = \text{S}(1)-\text{S}(4)$ ).

Das Anion 1 (Abb. 1) enthält ein Metallzentrum, das von vier S-Atomen zweier  $\text{edt}^{2-}$ -Liganden und einem sulfidischen S-Atom umgeben ist. Das Koordinationspolyeder ist eine stark verzerrte quadratische Pyramide mit dem Sulfid-Substituenten an der Spitze. Die  $\text{V}=\text{S}$ -Bindung ist in 1 mit 2.098(2) Å etwas länger als in 6 (2.061(1) Å). Die

[\*] Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. D. Szezmies, Prof. Dr. B. Krebs  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

anderen V–S-Bindungen (2.348(2)–2.386(2) Å) sind im Mittel um 0.02 Å kürzer als in der Oxovanadylverbindung 2.

Im Gegensatz zu 1 kann 3 aus Methanol als solvenshaltiges Natriumsalz 2 (Abb. 2) isoliert werden. In den wegen des hohen Methanolgehaltes äußerst empfindlichen Kristallen ist das V-Atom von vier ungefähr in einer Ebene angeordneten Thiolat-S-Atomen im Abstand von 2.387 Å (Mittelwert) sowie einem O-Atom im Abstand von 1.607(6) Å umgeben. An dieses O-Atom sind noch zwei Na-Atome koordiniert, die die Zentren flächenverknüpfter Sauerstoffoktaeder besetzen. An der Na-Koordination beteiligen sich die acht Methanol-O-Atome (Na...( $\mu_2$ -O) 2.430(5)–2.490(5) Å, Na...O<sub>term</sub> 2.288(6)–2.407(6) Å). Die Na-Atome sind 3.775(3) Å vom V-Atom und 3.283(3) Å voneinander entfernt. Da die Na-Atome in Kristallen von 2 Koordinationsplätze einnehmen, wie sie auch für Übergangsmetallatome typisch sind, kann 2 auch als neutraler Vanadium-Natrium-Komplex beschrieben werden, der durch Festkörpereffekte stabilisiert ist.

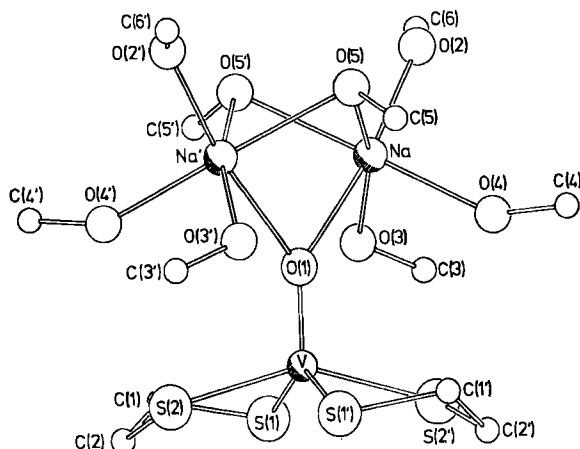


Abb. 2. Struktur von 2 im Kristall mit Atombezeichnungen (ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å]: V–O(1) 1.607(6), V–S(1) 2.366(2), V–S(2) 2.407(2); Winkelbereiche [°]: O(1)–V–S 104.8(1)–109.9(1); S–V–S 84.71(7)–85.35(7) und 140.26(8)–150.45(8).

Bei der Bildung von 1 und 3 ist der Mechanismus interessant; bei 3 muß der Sauerstoff der Oxovanadylgruppe aus dem Lösungsmittel stammen. Bei der Reduktion von  $VS_4^{3+}$  ist vermutlich 1 die unmittelbare Vorstufe, aus der durch Substitution des Thiovanadyl-S-Atoms 3 entsteht. Für die Bildung von 1 sind mehrere Möglichkeiten denkbar, wobei als Zwischenstufen gemischte Komplexe wie  $[VS_x(edt)_y]^{n+}$  ( $9 > x + 2y > 3$ ) auftreten könnten. So wäre z. B. der (hypothetische) sechsfach koordinierte Komplex  $[VS_2(edt)_2]^{3+}$  ein Thioanalogon zu bekannten Dioxovanadium(V)-Verbindungen wie  $(NH_4)_3[VO_2(C_2O_4)_2]$ <sup>[6]</sup>. Die Tatsache, daß mit  $[ReS(edt)_2]^{+}$  ein Rheniumanalogon von 1 bekannt ist<sup>[7]</sup>, bestätigt einmal mehr das Prinzip der *Schrägbeziehung*; es läßt auch die Existenz einkerniger Schwefel-Ethandithiolat-Komplexe von Molybdän erwarten.

Die IR-spektroskopisch bestimmten V=O-Streckschwingungsfrequenzen in Kristallen von 2 (948  $cm^{-1}$ ) und in  $(Me_4N)Na[VO(edt)_2] \cdot 2EtOH$ <sup>[3c]</sup> (928  $cm^{-1}$ ) können mit den V=O-Bindungslängen (1.607(6) bzw. 1.625(2) Å) korreliert werden. Die V=S-Valenzschwingung von 5 (ca. 515  $cm^{-1}$ ) ist mit denen von  $[VS(salen)]$  ( $salen^{2-} = N,N'$ -Ethylenbis-(salicylidenamin)-dianion) und 6 (543 bzw. 556  $cm^{-1}$ ) vergleichbar<sup>[8]</sup>.

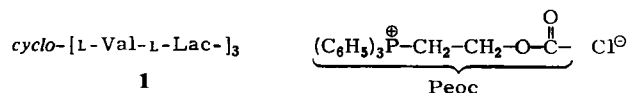
Eingegangen am 7. Mai,  
in veränderter Fassung am 27. August 1984 [Z 822]

- [1] N. D. Chasteen, *Struct. Bonding (Berlin)* 53 (1983) 105.
- [2] C. E. McKenna, J. R. Benemann, T. G. Traylor, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 41 (1970) 1501; R. C. Burns, W. H. Fuchsman, R. W. F. Hardy, *ibid.* 42 (1971) 353; J. R. Benemann, C. E. McKenna, R. F. Lie, T. G. Traylor, M. D. Kamen, *Biochim. Biophys. Acta* 264 (1972) 25.
- [3] a) D. Szymies, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 95 (1983) 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 885; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1176; b) J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3179; c) R. W. Wiggins, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1313; d) Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6731.
- [4] Kristallstrukturanalysen: Syntax P21-Vierkreisdiffraktometer;  $MoK\alpha$ , 2 $\theta$ -Scan,  $2\theta_{max} = 50^\circ$ ;  $-130^\circ C$ ; empirische Absorptionskorrekturen; Verfeinerung der Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren; aromatische sowie Methylen-H-Atome in 5 berechnet und fixiert ( $B = 3 \text{ \AA}^{-2}$ ), übrige H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen (Ortskoordinaten frei,  $B = 3 \text{ \AA}^{-2}$ ). – 2: C2/c,  $a = 22.916(7)$ ,  $b = 8.476(3)$ ,  $c = 16.952(5)$  Å,  $\beta = 122.23(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{calc} = 1.320 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(MoK\alpha) = 7.3 \text{ cm}^{-1}$ , 2467 Reflexe, 1684 beobachtet ( $F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$ ); 188 Variable;  $R(R_w) = 0.065$  (0.057). – 5: P1,  $a = 10.546(3)$ ,  $b = 11.857(3)$ ,  $c = 20.523(5)$  Å,  $\alpha = 95.35(2)$ ,  $\beta = 94.17(2)$ ,  $\gamma = 109.28(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{calc} = 1.355 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(MoK\alpha) = 5.4 \text{ cm}^{-1}$ , 7854 Reflexe, 6700 beobachtet, 571 Variable,  $R(R_w) = 0.061$  (0.080). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51056, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] M. Sato, K. M. Miller, J. H. Enemark, C. E. Strouse, K. P. Callahan, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3571.
- [6] W. R. Scheidt, C. Tsai, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3867.
- [7] P. J. Blower, J. R. Dilworth, J. P. Hutchinson, J. A. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta Lett.* 65 (1982) 225.
- [8] K. P. Callahan, P. J. Durand, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3211.

## Synthese des all-L-konfigurierten Cyclohexadepsipeptids *cyclo*-[L-Val-L-Lac]<sub>3</sub> nach der Peoc/Säurechlorid-Methode\*\*

Von Horst Kunz\* und Hans-Georg Lerchen

Cyclische Depsipeptide interessieren wegen ihrer antibiotischen und komplexierenden Wirkungen<sup>[1]</sup>. Die Synthese von Depsipeptiden ist im Vergleich zur Peptidsynthese durch die Estergruppen erschwert. Sind  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren Kettenglieder, so handelt es sich sogar um Aktivester. Daher ist bei Depsipeptidsynthesen eine starke Carboxy-Aktivierung nötig. Diese Schwierigkeiten beeinträchtigen besonders den Cyclisierungsschritt sowohl nach dem Säurechlorid<sup>[2]</sup> als auch nach dem Phosphit<sup>[3]</sup> oder Aktivester-Verfahren<sup>[4]</sup>. Darüber hinaus sind die Cyclisierungsausbeuten besonders niedrig, wenn alle Bausteine die gleiche Konfiguration haben und die Aminosäureglieder keine N-Methylgruppen enthalten<sup>[5]</sup>. Beim alternierend aus L-Valin und L-Milchsäure aufgebauten Cyclohexadepsipeptid 1 sind alle diese erschwernenden Faktoren vereinigt.



Am Problem der Synthese von 1 haben wir die Leistungsfähigkeit des Säurechlorid-Verfahrens mit 2-(Triphenylphosphonio)ethoxycarbonyl(Peoc)-geschützten Aminosäure- und Hydroxysäurebausteinen<sup>[6]</sup> getestet. Die linearen Depsipeptide werden sowohl durch Einzelschrittverlängerungen als auch durch Anknüpfung von Zweierbausteinen aufgebaut (Schema 1).

\* Prof. Dr. H. Kunz, Dipl.-Chem. H.-G. Lerchen  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

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