

zweibindige P-Atome und die beiden N-Atome eines tme<sub>da</sub>-Moleküls koordiniert (Abb. 1). Ein besonders wichtiges

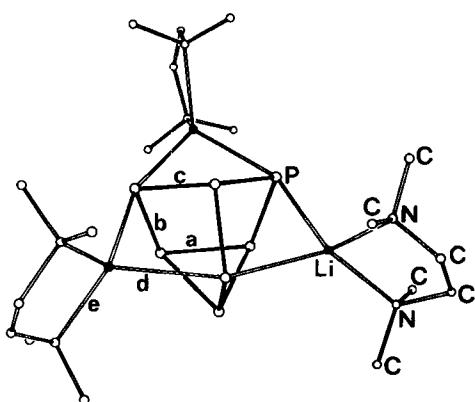


Abb. 1. Struktur des solvatisierten Ionenkomplexes  $[Li(tmeda)]_2P$  im Kristall. Mittlere Bindungslängen:  $a = 225.5$ ,  $b = 215.0$ ,  $c = 220.4$ ,  $d = 255.5$ ,  $e = 207.1$  pm.

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  $Q^* = h/a = 302$  pm/226 pm = 1.34,  $h$  = Abstand des apicalen P-Atoms von der  $P_3$ -Basis, eindeutig das Vorliegen eines ionischen  $P_7^{2-}$ -Gerüstes<sup>[11]</sup>. Die Li(tmeda)-Ringe sind verdrillt. Die sehr starke Anisotropie der Schwingungsellipsoide an den Atomen der Li(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. Höhne, 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. Höhne, 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;  $M_{\text{rel}}$ ; 2684 Reflexe, davon 1089 Reflexe mit  $|F_0| \geq 3\sigma(F_0)$ . Starker Intensitätsabfall nach  $2\theta > 30^\circ$ ;  $R(\text{aniso}) = 0.08$ ;  $R(\text{w}) = 0.063$ . 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  $LiCH_2PPh_2 \cdot tmeda$  [12] in je 20 mL Tetrahydrofuran und *n*-Hexan wurde mit 2.48 g (20 mmol)  $P_4$  30 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei bildete sich ein ölicher, dunkelroter Niederschlag. Die Lösung zeigte ausschließlich das  $^{31}P$ -NMR-Signal von  $P_7^{2-}$ . Aus der noch warm abdekantierten roten Lösung schieden sich bei Raumtemperatur in ca. 12 h ca. 1.5 g blaßorange  $Li_2P_7(tmeda)_2$ -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. Höhne, 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

#### $VS_5^-$ - und $VOS_4^-$ -Zentren:

Synthese und Struktur von  $[VS(SC_2H_4S)_2]^{2-}$  und  $Na_2[VO(SC_2H_4S)_2] \cdot 8 MeOH^{**}$

Von Detlef Szymies, 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  $[VS(edt)]^{2-}$  1 ( $edt^{2-}$  = Ethan-1,2-dithiolat) und das Salz  $Na_2[VO(edt)] \cdot 8 MeOH$  2 sowie das in Lösungen von 2 auftretende Anion  $[VO(edt)]^{2-}$  3 könnten neben den mehrkernigen Komplexanionen  $[V_2(edt)]^{2-}$  4 und  $[Fe_2VS_4(SPh)_4]^{2-}$ <sup>[3c]</sup> als Vergleichsverbindungen zur Identifizierung von Vanadium-Schwefel-Zentren in Metalloproteinen nützlich sein.

Bei der Umsetzung von  $VS_4^{2-}$  mit  $[V_2(edt)]^{2-}$  oder mit  $edt^{2-}$  im Überschuss in Methanol entsteht neben dem Hauptprodukt 3 der Thiovandylkomplex  $[VS(edt)]^{2-}$  1, der neben grünem  $Na_2[VO(edt)] \cdot 8 MeOH$  2 nach Zugabe von  $Ph_4PBr$  als  $(Ph_4P)_2[VS(edt)] \cdot MeOH$  5 in braunroten Säulen kristallisiert<sup>[4]</sup>. 3 bildet sich auch durch Oxidation von 4 mit  $Na_2S_2$  in Methanol oder aus  $[VO(acac)_2]$  ( $acac^{2-}$  = Acetylacetonat) durch Ligandenaustausch<sup>[3c]</sup>. Das einkernige Anion 1 ist nach  $[VS(acen)]$  6 ( $acen^{2-}$  =  $N,N'$ -Ethyl-bis(acetylacetonidamin)-dianion)<sup>[5]</sup> der zweite Thiovandylkomplex, dessen Struktur bestimmt werden konnte; daneben ist 1 der erste fünffach koordinierte Vanadiumkomplex mit vollständiger Schwefel-Ligandenosphäre und auch der erste Sulfid-Thiolat-Komplex von Vanadium.

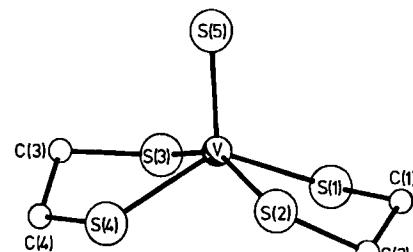


Abb. 1. Struktur des Anions 1 im Kristall von 5 mit Atombezeichnungen (ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å]:  $V-S_a = 2.098(2)$ ,  $V-S_b = 2.348(2)-2.386(2)$ ; Winkelbereiche [°]:  $S_a-V-S_b = 103.48(7)-113.88(7)$ ;  $S_b-V-S_a = 82.96(6)-85.86(6)$  und  $132.54(6)-152.96(6)$  ( $S_a = S(5)$ ;  $S_b = S(1)-S(4)$ ).

Das Anion 1 (Abb. 1) enthält ein Metallzentrum, das von vier S-Atomen zweier  $edt^{2-}$ -Liganden und einem sulfidischen S-Atom umgeben ist. Das Koordinationspolyeder ist eine stark verzerrte quadratische Pyramide mit dem Sulfid-Substituenten an der Spitze. Die  $V=S$ -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. Szymies, 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···(μ<sub>2</sub>-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.

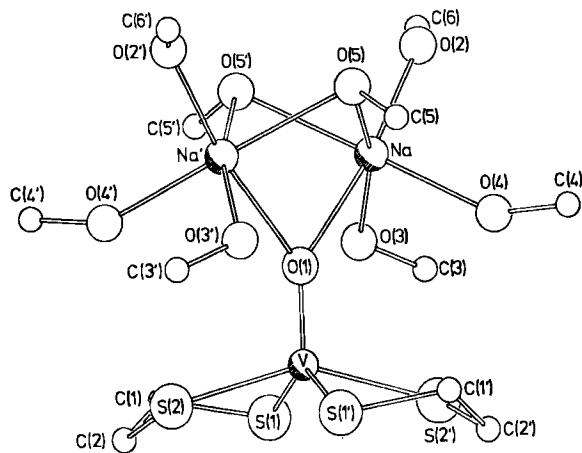


Abb. 2. Struktur von 2 im Kristall mit Atombezeichnungen (ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å]: V-O(1) 1.607(6), V-S(1) 2.366(2), V-S(2) 2.407(2); Winkelbereiche [°]: O(1)-V-S 104.8(1)-109.9(1); S-V-S 84.71(7)-85.35(7) und 140.26(8)-150.45(8).

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  $[VS_x(edt)]^{n-}$  ( $9 > x + 2y > 3$ ) auftreten könnten. So wäre z. B. der (hypothetische) sechsfach koordinierte Komplex  $[VS_2(edt)]^{3-}$  ein Thioanalogon zu bekannten Dioxygenvanadium(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<sup>-1</sup>) und in  $(Me_4N)Na[VO(edt)] \cdot 2EtOH$ <sup>[3c]</sup> (928 cm<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>) ist mit denen von  $[VS(salen)]$  (salen<sup>2-</sup> = *N,N'*-Ethylenbis(salicylidienamin)-dianion) und 6 (543 bzw. 556 cm<sup>-1</sup>) vergleichbar<sup>[8]</sup>.

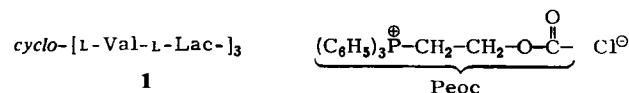
eingegangen am 7. Mai,  
in veränderter Fassung am 27. August 1984 [Z 822]

- [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: Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer; Mo<sub>Kα</sub>, 2θ-Scan,  $2\theta_{max} = 50^\circ$ ; -130°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,  $\beta = 122.23(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.320 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 7.3 \text{ cm}^{-1}$ , 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,  $\alpha = 95.35(2)$ ,  $\beta = 94.17(2)$ ,  $\gamma = 109.28(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber.} = 1.355 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 5.4 \text{ cm}^{-1}$ , 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. Zubietta, *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 erschwerenden 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.