

- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: $P2_1/c$, $a=576.2(1)$, $b=2189.9(4)$, $c=1661.3(2)$ pm, $\beta=99.45(2)^\circ$, $V=2068 \cdot 10^6$ pm³, $Z=2$, $\rho_{\text{ver}}=2.06$, $\rho_{\text{exp}}=2.04$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=39.0$ cm⁻¹. CAD4-Diffraktometer: 5120 Reflexe, davon 2795 mit $I > 2\sigma(I)$. 207 Variable, $R=0.042$, $R_w=0.058$, keine H-Atome. Dioxan teilweise fehlgeordnet: zwei unterschiedliche O-Positionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51148, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] M. Dräger, B. Mathiasch, L. Roß, M. Roß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 506 (1983) 99.
- [9] K. von Deuten, D. Rehder, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 167; A. J. Ashe, W. Butler, T. R. Diephouse, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 207; G. Becker, H. Freudenblum, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 492 (1982) 37.
- [10] H. J. Breunig, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 111.
- [11] Arbeitsvorschrift: Wie oben beschrieben werden 500 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ in C_6H_6 mit Luft umgesetzt. Nach 10 d werden die gebildeten Kristalle abfiltriert, mit C_6H_6 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an **2** beträgt 60 mg (20%). Korrekte $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sb}$ -Analyse.

Hydrogenobyrynsäure und Vitamin B₁₂**

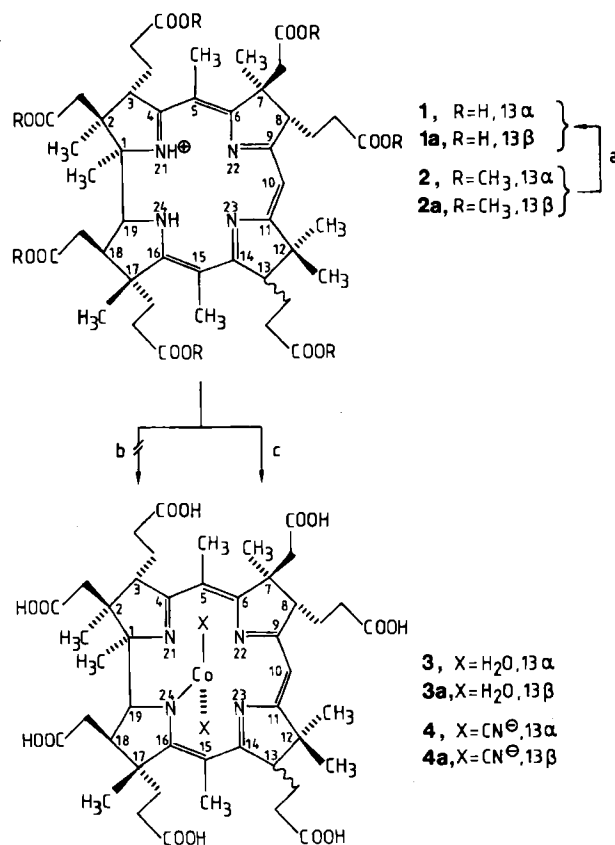
Von Trutz E. Podschun und Gerhard Müller*

Bei der Biosynthese der Vitamin-B₁₂-Vorstufe Cobyrinsäure **3** könnte als letzter Schritt der Cobalteinbau in das cobaltfreie Analogon, die sogenannte Hydrogenobyrynsäure **1**, stattfinden. **1** ist bisher weder bei Studien zur Biosynthese von **3** noch in photosynthetisierenden Bakterien, die cobaltfreie Corrinoide bilden^[1a], nachgewiesen worden. Um zu prüfen, ob **1** eine Vorstufe von **3** ist, haben wir die von *Koppenhagen* et al. beschriebenen Hydrogenobyrynsäureamide^[1b] in die freie Säure **1** überführt und diese dann mit Enzympräparationen, die einen Cobalteinbau katalysieren und zur de-novo-Synthese von **3** befähigt sind, umgesetzt.

Ein Gemisch aus Mono-, Di- und Triamiden von **1** wurde wie angegeben^[1b] mit *Rhodospseudomonas sphaeroides* hergestellt (Ausbeute: ca. 200 µg/L Kulturmedium). Methanolyse des Amidgemisches führte zu einem 3:2-Gemisch der 13α- und 13β-Hydrogenobyrynsäureheptamethylester **2** bzw. **2a** sowie zu Nebenprodukten. Hierzu wird 1 µmol des Gemischs der Hydrogenobyrynsäureamide mit 26.5 µmol $\text{BF}_3 \cdot 2\text{MeOH}$ in 11 mL MeOH unter Licht- und Sauerstoffausschluß 48 h bei 55°C umgesetzt. Nach Zusatz von CHCl_3 wird mit NaHCO_3 neutralisiert, mit H_2O gewaschen und die Na_2SO_4 -getrocknete CHCl_3 -Phase nach Einengen an DC-Silicagel 60 (Merck) chromatographiert ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1, v/v)). Das als Hauptzone auftretende Epimerengemisch **2/2a** ($R_F=0.7$; Ausbeute: 56%) liefert bei Rechromatographie (Toluol/*i*PrOH/MeOH (5:3:2, v/v/v) **2** ($R_F=0.55$) und **2a** ($R_F=0.64$). Spektren und Analysenwerte^[2] von **2** und **2a** (UV/VIS, Fluoreszenz, FD-MS und ¹H-NMR sowie Elektrophorese nach Hydrolyse) waren passend und ohne signifikante Unterschiede. Nach den CD-Spektren (Abb. 1) handelt es sich bei **2** um das 13α-Isomer^[3]. Beweisend für die Zuordnung waren dann die CD-Spektren nach chemischem Cobalteinbau in **1** und **1a** (siehe Schema 1, c), die denen der Heptamethylester von **4** bzw. **4a** entsprechen^[1b,4].

[*] Dr. G. Müller, Dr. T. E. Podschun
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung
der Universität
Azenbergstraße 18, D-7000 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



Schema 1. a: 1 µmol **2** oder **2a** in 2 mL 2 M Piperidin (entgast), 4 h, Raumtemperatur, im Dunkeln. b: Enzym + ⁵⁷Co(NO₃)₂, pH 7, 32°C, 16 h [5]. c: 1 µmol **1** oder **1a** + 1.5 µmol Co(NO₃)₂ in 2 mL NH₄OH, pH 11, 20 min siedendes Wasserbad unter Argon, anschließend Raumtemperatur, pH 7 (HCN+CH₃COOH); Elektrophorese pH 8.6 und 2.7.

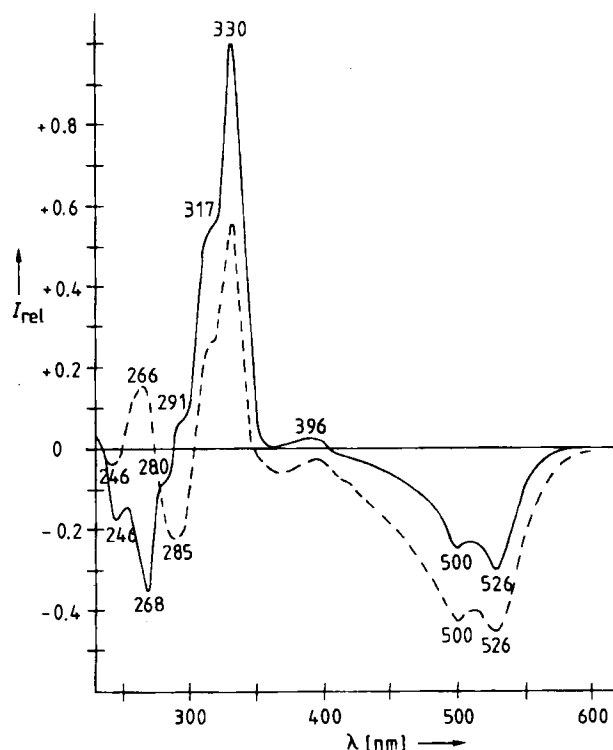


Abb. 1. CD-Spektren von 13α- und 13β-Hydrogenobyrynsäureheptamethylester **2** (—) bzw. **2a** (----). Solvens: CHCl_3 .

Hat 1 eine Bedeutung bei der Biosynthese von Vitamin B₁₂? Um diese Frage zu beantworten, prüften wir mit ⁵⁷Co²⁺, ob tetrapyrroloffre Zellextrakte aus *Propionibacterium shermanii*^[5] bei 1 (und 1a) den Cobalteinbau katalysieren (Tabelle 1, Experiment 1–4). Inkubationen, Isolierung von 4 (Umwandlungsprodukt von 3) und dessen quantitative Bestimmung durch umgekehrte Isotopenverdünnung erfolgten wie beschrieben^[5].

Tabelle 1. Bildung von 3 mit Enzympräparationen aus *P. shermanii* [5], ⁵⁷Co²⁺ und Substraten [a].

Experiment	1	2 Cobyrinsäure 3 [nmol]	3	4
a	42	17	17	80 [b]
b	—	5 [c]	7 [d]	32 [b, d]
c	—	10 [e]	14 [f]	57 [b, f]
d	5.8 [g]	—	—	—

[a] Jeweils gleiche Enzympräparation pro Versuchsserie (a–d) (25 g Bakterienfeuchtmasse/Experiment); Substrate: 3.3 μmol ⁵⁷Co(NO₃)₂, spezifische Radioaktivität: 104 Bq/nmol sowie [b] 15 μmol 5-Aminolävulinat und 37 μmol S-Adenosyl-L-methionin, [c] 0.6 μmol 1, [d] 0.4 μmol 1, [e] 0.6 μmol 1a, [f] 0.4 μmol 1a und [g] 1.3 μmol 1 + 1a.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Bildung von 3 aus den in den Enzympräparationen noch vorliegenden Vorstufen (Experimente 1a–3a) deutlich gehemmt wird, wenn den Ansätzen 1 (2b und 3b), 1a (2c und 3c) oder 1/1a (1d) zugesetzt wird. Dieser Effekt ist bei 1 am stärksten, zeigt sich aber auch bei Ansätzen, die zusätzlich Vorstufen von 3 enthalten (4b und 4c im Vergleich zu 4a).

Aus diesen Befunden wird gefolgert, daß 1 bei der Vitamin-B₁₂-Biosynthese durch *P. shermanii* keine Bedeutung zukommt. Die Frage, wann bei der Vitamin-B₁₂-Bildung das Cobalt-Ion eingebaut wird, bleibt offen.

Eingegangen am 14. August,
in veränderter Fassung am 6. November 1984 [Z 965]

- [1] a) V. B. Koppenhagen in D. Dolphin: *Vitamin B₁₂*, Vol. 2. Wiley, New York 1983, S. 106–149; b) B. Dresow, G. Schlingmann, L. Ernst, V. B. Koppenhagen, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 7637.
[2] Spektroskopische Daten von 2: UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} = 270 (rel. Int. = 0.80), 319 sh (0.81), 330 (1.00), 378 (0.16), 400 (0.16), 500 (0.48), 527 nm (0.52); FD-MS: m/z = 979 (M⁺); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.65, 3.68, 3.69, 3.695, 3.70, 3.71, 3.76 (7s/7OCH₃), 1.25, 1.32, 1.35, 1.40, 1.43, 1.61 (6s/6CH₃), 2.16 (s/CH₃-5), 2.22 (s/CH₃-15), 5.49 (s/H-10), 4.53 (br. s/H-19).
[3] A. J. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2780.
[4] R. Bonnett, J. M. Godfrey, V. B. Math, P. M. Scopes, R. N. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 252.
[5] a) H.-O. Dauner, G. Müller, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.* 356 (1975) 1353; b) R. Deeg, H.-P. Kriemler, K.-H. Bergmann, G. Müller, *ibid.* 358 (1977) 339.

Synthese und Struktur eines Thalliumkomplexes mit anionischem Sandwichkomplex als Ligand**

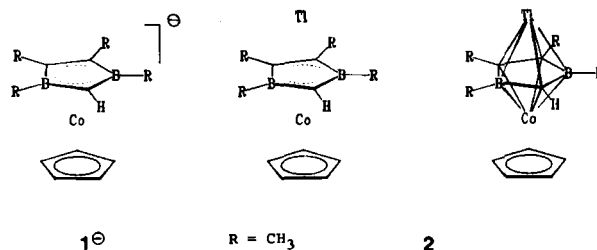
Von Klaus Stumpf, Hans Pritzkow und Walter Siebert*
Professor Gerhart Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Cyclopentadienylthallium liegt im festen Zustand ionisch als Zick-Zack-Kette, in Lösung und in der Gasphase als einkernige, molekulare Einheit vor^[1]. SCF-MO-Rechnungen^[2] stützen die Annahme einer überwiegend kova-

[*] Prof. Dr. W. Siebert, K. Stumpf, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

lenten Tl–C-Bindung^[3]. Aufgrund der Isolobal-Analogie zwischen C₅H₅[−] und der Heterocyclus-Seite des Sandwichkomplex-Ions 1[−] ist eine Thallium-Verbindung [1 · Tl] zu erwarten, deren Struktur sich jedoch von der von [Tl(C₅H₅)] unterscheiden sollte. Wir berichten über den ersten Sandwichkomplex mit einem aufgesetzten Thalliumatom 2, der auch als siebenatomiger *closo*-Cluster zu beschreiben ist.



Durch Umsetzung des Neutralkomplexes (η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁵-1,3,4,5-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-1,3-diboroly)cobalt [1 · H]^[4] mit [Tl(C₅H₅)] in siedendem Tetrahydrofuran (THF) entsteht orange-braunes, kristallines 2 in 61% Ausbeute^[5]. Der in unpolaren Solventien gut lösliche Komplex wird durch Luft rasch zerstört, als Kristall ist er

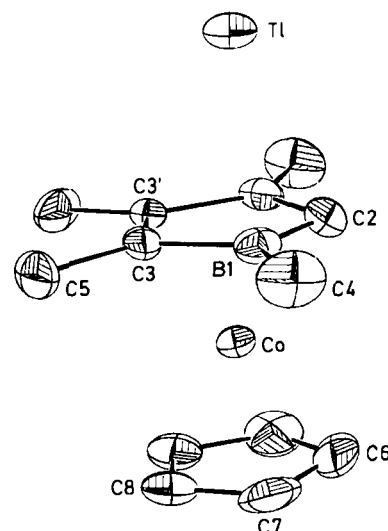


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å]: Tl–B1 2.771(8), Tl–C2 2.700(11), Tl–C3 2.892(6), Co–B1 2.101(8), Co–C2 2.035(9), Co–C3 2.034(7), B1–C2 1.527(10), B1–C3 1.574(10), C3–C3' 1.450(13).

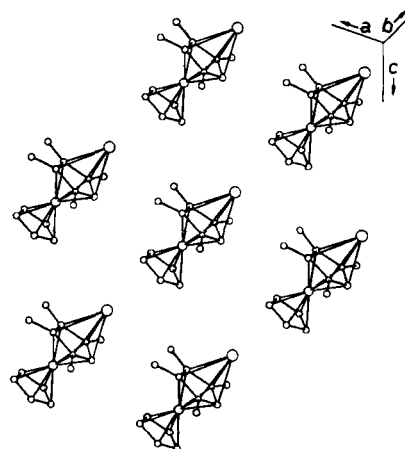


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur.