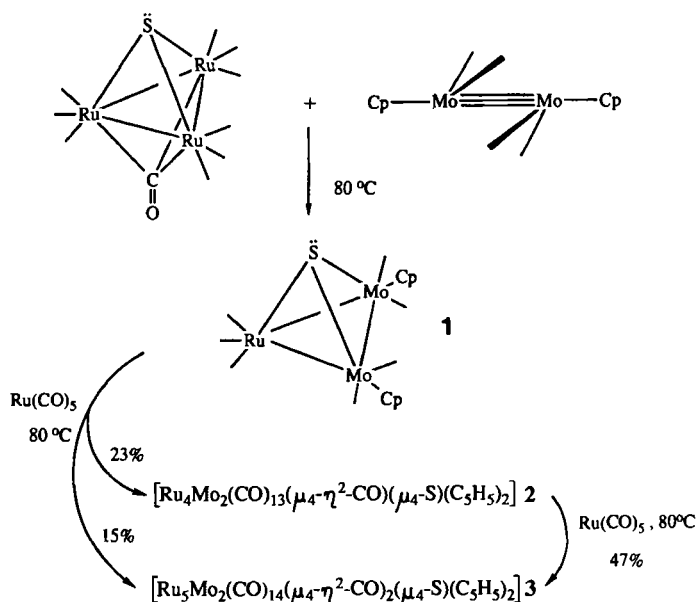


- [1] Siehe z. B.: M. Kerker, *J. Colloid Interface Sci.* 105 (1985) 297.
 [2] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* 147 (1857) 145.
 [3] M. Kerker: *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York 1969.
 [4] B. von Borries, G. A. Kausche, *Kolloid-Z.* 90 (1940) 132; J. S. Turkevich, P. S. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 58; W. O. Milligan, R. H. Morriss, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3461; N. Uyeda, M. Nishino, E. Suito, *J. Colloid Interface Sci.* 43 (1973) 264.
 [5] J.-O. Bovin, L. R. Wallenberg, D. J. Smith, *Nature (London)* 317 (1985) 47; D. J. Smith, A. K. Petford-Long, L. R. Wallenberg, J.-O. Bovin, *Science (Washington)* 233 (1986) 872.
 [6] S. Iijima, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 616.
 [7] P. P. Edwards in C. N. R. Rao (Hrsg.): *Advances in Solid State Chemistry (Proc. INSA Gold Jubilee Symposium, Neu Delhi 1984)*, Indian National Science Academy, Neu Delhi 1986, S. 265.
 [8] D. A. Jefferson, J. M. Thomas, G. R. Millward, K. Tsuno, A. Harriman, R. D. Brydson, *Nature (London)* 323 (1986) 428.
 [9] H. P. Erickson, A. Clug, *Philos. Trans. R. Soc. London Sect. B* 261 (1971) 105.
 [10] L. D. Marks, A. Howie, *Nature (London)* 282 (1979) 196; L. D. Marks, A. Howie, D. J. Smith, *Conf. Ser. Inst. Phys.* 52 (1980) 397.
 [11] L. D. Marks, D. J. Smith, *J. Cryst. Growth* 54 (1981) 425; *J. Microsc. (Oxford)* 130 (1983) 249.
 [12] H. Thiele, H. Schröder von Levern, *J. Colloid Sci.* 20 (1965) 679.
 [13] H. Thiele, J. Kowallik, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 234 (1969) 1017.
 [14] J. M. Cowley, A. F. Moodie, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 609; P. Goodman, A. F. Moodie, *ibid. Sect. A* 30 (1974) 280.
 [15] P. L. Gai, M. J. Goringe, J. C. Barry, *J. Microsc. (Oxford)* 142 (1986) 9.
 [16] L. D. Marks, *Philos. Mag. Part A* 49 (1984) 81.
 [17] J. S. Turkevich, P. S. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55.
 [18] S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.* 27 (1969) 941.



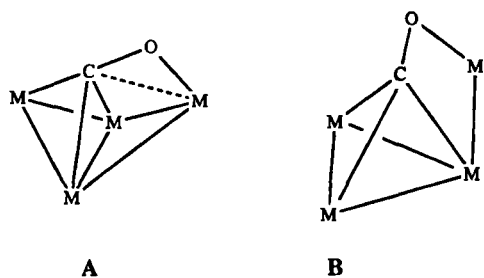
Schema 1. Striche an Metallatomen repräsentieren CO-Liganden.

bindungen enthalten quadratisch-pyramidale Ru₃Mo₂-Cluster. Die Molybdänatome nehmen die apicale und eine Position an der Basis der Pyramide ein. Die Basis wird von

Ein Ru₅Mo₂-Heterometallcluster mit zwei vierfach-überbrückenden Carbonylliganden**

Von Richard D. Adams*, James E. Babin und Miklos Tasi

Obwohl Komplexe mit vierfach-überbrückenden (μ_4) Carbonylliganden (Typ A und B) bereits seit mehr als zehn Jahren bekannt sind^[1], gibt es hierfür erst wenige Beispiele^[2,3]. Seitliche Koordinierung^[4] von CO und Reduzie-



rung der Bindungsordnung gelten als Voraussetzungen für die unter Spaltung der CO-Bindung ablaufenden Reaktionen an Metalloberflächen^[5]. Wir fanden nun den ersten Übergangsmetallcluster mit zwei μ_4 -Carbonylliganden.

[Ru₃(CO)₉(μ_3 -CO)(μ_3 -S)] reagiert mit [CpMo(CO)₂]₂ bei 80 °C in Benzol zu den Verbindungen 1 (49%)^[6], 2 (3%) und 3 (9%), die dünnstschichtchromatographisch isoliert wurden (Schema 1). Alle drei Verbindungen wurden IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch sowie durch Röntgen-Strukturanalysen^[7,8] charakterisiert. Die Molekülstrukturen von 2 und 3 sind in Abbildung 1 gezeigt. Beide Ver-

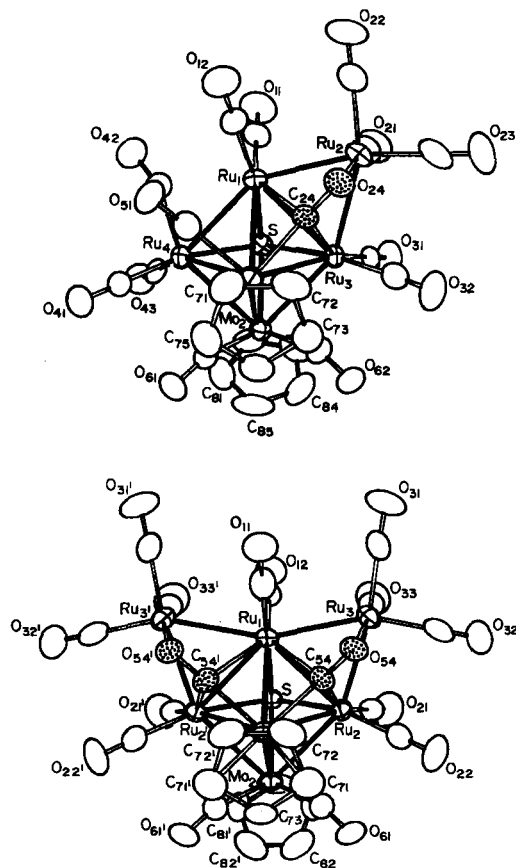


Abb. 1. Oben: Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru1-Ru3 2.864(1), Ru1-Ru4 2.841(1), Mo1-Ru1 3.022(1), Mo1-Ru3 2.887(1), Mo1-Ru4 2.937(1), Mo1-Mo2 3.117(1), Mo1-C24 1.940(8), Ru1-C24 2.315(7), Ru3-C24 2.259(8), Ru2-O24 2.136(5), C24-O24 1.262(8); Mo1-C23-O24 149.1(6). – Unten: Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru1-Ru2 2.867(1), Mo1-Ru1 2.918(2), Mo1-Ru2 2.897(1), Mo1-Mo2 3.049(2), Mo2-Ru2 2.887(1), Mo1-C54 1.98(1), Ru1-C54 2.36(1), Ru2-C54 2.18(1), Ru3-O54 2.125(7), C54-O54 1.25(1); Mo1-C54-O54 148.0(8).

[*] Prof. R. D. Adams, J. E. Babin, Dr. M. Tasi
 Department of Chemistry, University of South Carolina
 Columbia, SC 29208 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert.

einem μ_4 -Sulfidoliganden überbrückt. Verbindung 3 hat zwei μ_4 -Carbonylliganden und eine kristallographisch bedingte Symmetrieebene, die durch die beiden Molybdänatome, durch RuI und das Schwefelatom verläuft. In 2 ist eine Ru-Ru-Basiskante von einer $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Gruppe überbrückt, während dies in 3 bei beiden Ru-Ru-Basiskanten der Fall ist. Beide Verbindungen enthalten π -gebundene μ_4 -Carbonylliganden, die so angeordnet sind, daß die Kohlenstoffatome Ru_2Mo -Dreiecksflächen des Clusters überbrücken und die Sauerstoffatome an die überbrückenden $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Gruppen gebunden sind. Die C-O-Abstände in diesen Liganden sind groß; sie betragen in 2 1.262(8) und in 3 1.25(1) Å, was für eine deutliche Reduzierung der CO-Bindungsordnung spricht. Diese wird auch durch die IR-Spektren bestätigt, die Banden bei sehr niedrigen Frequenzen für die C-O-Streckschwingungen in 2 (1457 cm^{-1}) und 3 (1453 und 1419 cm^{-1}) zeigen^[2]. Die Beobachtung von zwei IR-Absorptionen für die μ_4 -CO-Liganden in 3 macht deutlich, daß die Schwingungskopplung auch bei vierfach-überbrückenden Carbonylliganden eine wichtige Rolle spielt. Die Verbindungen 2 und 3 können auch über die Reaktion von 1 mit $[\text{Ru}(\text{CO})_5]$ bei 80°C hergestellt werden (Schema 1).

Heterometallkomplexen wird gegenwärtig großes Interesse entgegengebracht^[9]; Erkenntnisse über die Koordinationsverhältnisse und über die Reaktivität^[10] dieser Verbindungen könnten zum Verständnis der Katalyse durch Metalllegierungen beitragen^[11].

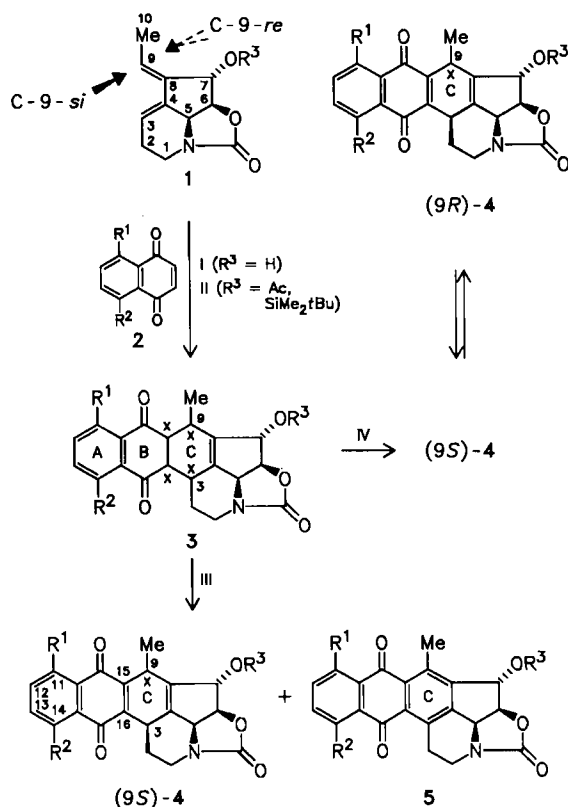
Eingegangen am 16. Februar,
ergänzte Fassung am 27. April 1987 [Z 2105]

Neue Leitstrukturen durch Diels-Alder-Reaktionen von Streptazolin mit Naphthochinonen**

Von S. Grabley, H. Kluge und Hans-Ullrich Hoppe*

Professor Heinz Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet

Ein wichtiges Ziel des heutigen Naturstoffscreenings^[1] sind neuartige Leitstrukturen mit – eventuell nach Derivatisierung – interessanten pharmakologischen Eigenschaften. Durch Diels-Alder-Reaktionen von Naphthochinonen 2 mit Streptazolin 1^[2,3], das erstmals 1981 beschrieben wurde und bei unserem Naturstoffscreening aus verschiedenen Stämmen von *Streptomyces luteogriseus* isoliert werden konnte, ließ sich dieses Ziel erreichen.



Schema 1. Diels-Alder-Reaktion: I: Toluol, 100°C, 4 h. II: AlCl_3 oder TiCl_4 , –20 bis 0°C, 30 min. Oxidation: III: Natronlauge, Luftsauerstoff, Raumtemperatur, 15 min. IV: Pyridin, Sauerstoff, wasserfrei, Raumtemperatur, 4 h. a, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$; b, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{OH}$; c, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{OAc}$; d, $\text{R}^1=\text{OH}$, $\text{R}^2=\text{H}$; $\text{R}^3=\text{H}$, Ac, SiMe_2tBu . Darüber hinaus wurden die Reaktionen von Derivaten mit R^1 , $\text{R}^2=\text{OMe}$, OCH_2Ph , $\text{R}^3=\text{SiMe}_3$, Glu, Glu- Ac untersucht. x kennzeichnet die neu gebildeten Chiralitätszentren. Die (unsystematische) Numerierung dient zur Zuordnung der NMR-Signale.

Durch Zentrifugation, Extraktion mit Essigester und anschließende Chromatographie an Kieselgel kann der Metabolit 1 in Ausbeuten von mehr als 300 mg/L aus den Kulturfiltraten erhalten werden, so daß ausreichende Mengen dieses chiralen Diens zur Verfügung stehen. Die neuen Verbindungen 3, 4 und 5 haben im Unterschied zu Strep-

- [1] M. Manassero, M. Sansoni, G. Longoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 919.
[2] C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 219.
[3] P. Brun, G. M. Dawkins, M. Green, A. D. Miles, A. G. Orpen, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 926.
[4] E. L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 85 (1976) 451.
[5] a) E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; b) V. Ponc, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 18 (1978) 151; c) K. Kishi, M. W. Roberts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 71* (1975) 1715; d) A. Jones, B. D. McNicol, *J. Catal.* 47 (1977) 384; e) P. Biloen, J. N. Helle, W. H. Sachtler, *J. Catal.* 58 (1979) 95; f) H. H. Nijs, P. A. Jacobs, *ibid.* 66 (1980) 401; g) J. A. Rabo, A. P. Risch, M. L. Poutsma, *ibid.* 53 (1978) 295.
[6] F. Richter, E. Roland, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2429.
[7] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K). 1: IR (Hexan, cm^{-1}): $\nu=2065$ vs, 2007 vs, 1989 m, 1977 w, 1890 w (CO); $^1\text{H-NMR}$: $\delta=5.28$ (s, 10H). 2: IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu=2082$ vs, 2049 s, 2017 vs, 2002 s, sh, 1956 m, 1841 m, 1802 w, 1457 w; $^1\text{H-NMR}$: $\delta=5.67$ (s, 5H), 5.03 (s, 5H). – 3: IR (CD_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu=2090$ s, 2073 vs, 2020 vs, 2004 s (sh), 1993 m, 1958 m, 1847 w, 1801 vw, 1453 vw, 1419 vw; $^1\text{H-NMR}$: $\delta=5.72$ (s, 5H), 5.23 (s, 5H).
[8] 2: $\text{Ru}_4\text{Mo}_2\text{SO}_{14}\text{C}_{24}\text{H}_{10}$, monoklin, $P2_1/c$, $a=16.094(2)$, $b=11.559(2)$, $c=17.420(3)$ Å, $\beta=113.67(1)^\circ$, $Z=4$, $V=2968(1)$ Å³, 3202 Reflexe ($I>3\sigma(I)$), $R=0.029$, $2\theta_{\text{max}}=48^\circ$, $T=296$ K, $\text{MoK}\alpha$. Strukturlösung mit direkten Methoden (MITHRIL). – 3: $\text{Ru}_5\text{Mo}_2\text{SO}_{16}\text{C}_{26}\text{H}_{10}\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$, monoklin, $P2_1/m$, $a=13.045(3)$, $b=15.308(4)$, $c=10.055(1)$ Å, $\beta=111.79(1)^\circ$, $Z=2$, $V=1864(1)$ Å³, 2161 Reflexe ($I>3\sigma(I)$), $R=0.040$, $2\theta_{\text{max}}=48^\circ$, $T=296$ K, $\text{MoK}\alpha$. Strukturlösung mit direkten Methoden (MITHRIL). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52314, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[9] a) M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem.* 257 (1983) 417; b) M. I. Bruce, *ibid.* 242 (1983) 147; c) D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 40.
[10] a) H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169; b) H. Vahrenkamp, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 308 (1982) 17; c) C. von Schnering, T. Albiez, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 98 (1986) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 479.
[11] V. Ponc, *Adv. Catal.* 32 (1983) 149.

[*] Dr. H.-U. Hoppe, Dr. S. Grabley, Dr. H. Kluge
Hoechst Aktiengesellschaft
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt am Main 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. Wir danken den Kollegen Dr. Kraemer (Behringwerke), Dr. Raether und Professor Seibert (Hoechst) für die Tests auf Cytotoxizität, antibiotische und andere Wirkungen, Dr. Voelskow (Hoechst) für die mikrobiologischen Arbeiten und Professor Laatsch (Universität Göttingen) für wertvolle Diskussionen.