

## Konformationsübergänge zwischen enantiomeren $3_{10}$ -Helices

Von Rolf-Peter Hummel, Claudio Toniolo und Günther Jung\*

Professor Manfred Rothe zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir berichten im folgenden über die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchung einer Enantiotopomerisierung von  $3_{10}$ -Helices. Dieser bei Raumtemperatur sehr rasche Peptidkonformationswechsel wurde von uns an einem Decapeptid aus  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure (Aib)  $\text{Me}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$  entdeckt. Unsere Resultate sind für alle von Bedeutung, die sich mit Konformationsenergieberechnungen, Molecular Modeling oder Molecular Dynamics befassen und, z. B. beim Drug Design, enzymresistente, nichttoxische  $\alpha$ -Alkylaminosäurereste wie Aib einsetzen.

In Proteinen werden  $3_{10}$ -Helices sehr selten, und dann nur als kurze Stücke am Ende von  $\alpha$ -Helices gefunden<sup>[1]</sup>. Dagegen bevorzugen Di- bis Octapeptidsegmente der Peptidol-Antibiotika<sup>[2]</sup> aus L-Aminosäuren mit hohen Anteilen an  $\alpha,\alpha$ -dialkylierter, achiraler Aib meist die *rechtsängige*  $3_{10}$ -helicale Konformation<sup>[2a,3a-e]</sup>. Die *linksgängige*  $3_{10}$ -Helix tritt bei einer N-terminalen -X-Aib-Sequenz mit  $\beta$ -Bend Typ II auf, auch wenn L-Aminosäuren vorliegen<sup>[3a,d]</sup>. Die geschützten, achiralen Homopeptide -(Aib)<sub>n</sub> ( $n = 5, 8$ )<sup>[3b-d]</sup> sowie Poly(Aib)<sup>[3f]</sup> bilden im Kristall enantiomere  $3_{10}$ -Helices (Abb. 1).

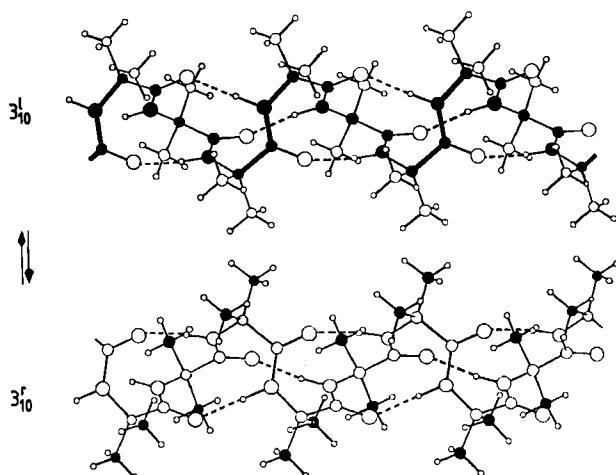


Abb. 1. Enantiomere Homopeptid- $3_{10}$ -Helices aus Aib-Resten. In der  $3_{10}$ -Helix ist die Hauptkette, in der  $3_{10}'$ -Helix sind jeweils die beiden  $\alpha$ -Methylgruppen der Aib-Reste hervorgehoben (nach [3f]).

Im Gegensatz zu den Aib-Homopeptiden nehmen das Icosapeptidantibioticum Alamethicin<sup>[4a]</sup> und drei Aib-Peptide mit neun bis elf Resten<sup>[3a,4b,c]</sup> überwiegend  $\alpha$ -helicale Konformationen ein. In Lösung wurde die  $\alpha$ -Konformation, die durch Aib stabilisiert wird, ab einer Kettenlänge von etwa acht Aminosäuren beobachtet. Die Stabilisierung nimmt in  $\alpha$ -Helices vergleichbarer Kettenlänge proportional zum Aib-Anteil (von 30 bis 50%) zu<sup>[5]</sup>. So ist die  $\alpha$ -Helix von Alamethicin und längerkettigen Analoga verglichen

mit der anderer Verbindungen extrem solvens- und temperaturstabil<sup>[6]</sup>. Dies ist Ursache für den starren Makrodipol der Peptaibole, der die spannungsabhängige Membranporenbildung ermöglicht<sup>[7]</sup>. Dieser helixstabilisierende Einfluß kehrt sich offensichtlich bei noch höherem Aib-Gehalt (größer als 50%) und besonders bei Peptiden mit (Aib)<sub>n</sub>-Einschüben ( $n > 2$ ) zugunsten der schlankeren  $3_{10}$ -Helix um.

In einer  $3_{10}$ -Helix sind die Dipolvektoren der Peptidbindung nicht parallel zur Helixachse und die  $4 \rightarrow 1$ -H-Brücken nicht linear. Die Seitenketten der Aminosäuren liegen energetisch ungünstig übereinander entlang den Kanten eines dreiseitigen Prismas (Abb. 1). Somit sind immer eine der diastereotopen geminalen Methylgruppen und die Aib-CO-Gruppe der folgenden Peptidbindung nahezu gestaffelt, während die *pro-R*-Methylgruppe bei der  $\alpha$ -Konformation eine ekliptische Stellung einnimmt (Abb. 2)<sup>[8]</sup>. Bei einer auf der NMR-Zeitskala konformativ stabilen Homopeptid- $3_{10}$ -Helix mit  $\Delta G^+ \geq 92 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[9]</sup> sollten somit die Signale der beiden  $\alpha$ -Methylgruppen diastereotop aufgespalten sein<sup>[8]</sup>, weil sich jede Methylgruppe entlang der Helix in chiraler Umgebung befindet. Die Diastereotropie

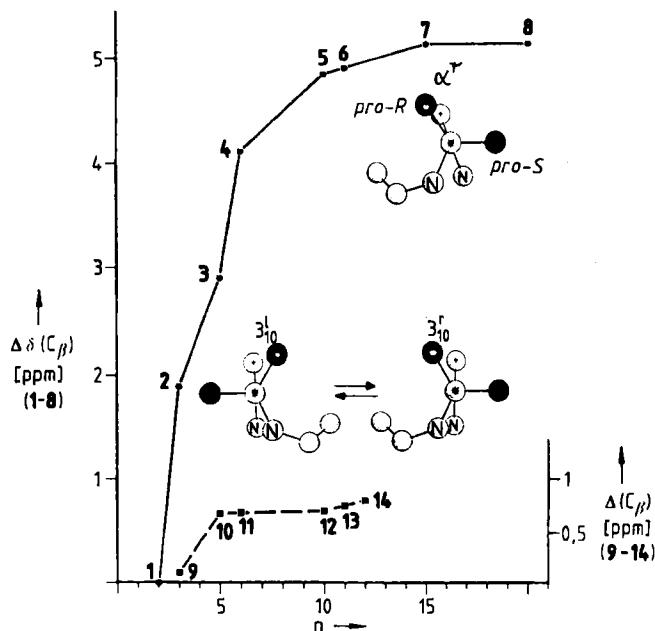


Abb. 2. Magnetische Nichtäquivalenz  $\Delta\delta$  der diastereotopen Aib- $C_\beta$ -Atome in 1-8 in Abhängigkeit von der Kettenlänge dieser Heteropeptide mit alternierend zwischen L-Ala oder D-Isovalin (Iva) eingebauten Aib-Resten. 1: Boc-Ala-Aib-OMe; 2: Boc-Ala-Aib-Ala-OMe [8b]; 3: Boc-Ala-Aib-Ala-Aib-Ala-OMe; 4: Z-Iva-Ala-Aib-Ala-Aib-Ala-OMe; 5: Boc-(L-Ala-Aib-Ala-Ala-Ala)<sub>2</sub>-OMe; 6: Boc-(L-Ala-Aib-Ala-Aib-Ala)-OMe; 7: Boc-(L-Ala-Aib-Ala-Ala)-OMe [5, 6a]. Zum Vergleich ist die Signalbreite  $\Delta$  der Aib- $C_\beta$ -Atome in den Homopeptiden Z-(Aib)<sub>n</sub>-OrBu ( $n = 3, 5, 6, 10-12$ ) angegeben (9-14; 70 mg/0.6 mL  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  (1/1), 20°C, 100.6 MHz, Bruker-WM 400). Die Stellungen der Methylgruppen relativ zur Carbonylgruppe eines Aib-Restes (\* =  $C_\alpha$ , + = Carbonyl-O) sind für beide Systeme an Ausschnitten der röntgenographisch bestimmten Struktur einer  $\alpha$ -Helix [4b] bzw. einer  $3_{10}$ -Helix [3a] illustriert [8b].

müsste auch bei gleichen Anteilen an  $3_{10}$ - und  $3_{10}'$ -Helix, also im Racemat, beobachtbar sein, das chiroptisch nicht untersucht werden kann. Da die  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure verglichen mit Proteinaminosäuren sterisch stark gehindert ist, drängt sich die Frage auf, ob  $3_{10}$ -Helix  $\rightleftharpoons$  Coil-Übergänge überhaupt möglich sind, oder ob ohne Zwischenstufen eine  $3_{10} \rightleftharpoons 3_{10}'$ -Helix-Interkonversion (Enantiotopomerisierung) stattfindet.

\* Prof. Dr. G. Jung, Dipl.-Chem. R.-P. Hummel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Prof. Dr. C. Toniolo  
Centro di Studi sui Biopolimeri, CNR  
Dipartimento di Chimica Organica, Università di Padova  
Via Marzolo 1, I-35131 Padova (Italien)

Erstmals konnten wir nun beim Decapeptid **12** durch  $^{13}\text{C}$ -DNMR-Messungen im Bereich von 203 bis 300 K in Dichlormethan eine  $3_{10}^{\text{l}} \rightleftharpoons 3_{10}^{\text{r}}$ -Helix-Interkonversion nachweisen (Abb. 3). Bei Raumtemperatur zeigen die konformativ einheitlichen Homopeptide **10–14**<sup>[10]</sup> ein scharfes Aib-C $\beta$ -Signal, das sich mit steigender Kettenlänge bis maximal  $\Delta\delta = 0.9$  ppm verbreitert (Abb. 2). So weist das aus 20 C $\beta$ -Atomen resultierende Signal von **12** eine Halbwertsbreite von nur 0.7 ppm auf; es liegt mit  $\delta = 25.1$  genau zwischen den für pro-R- und pro-S-C $\beta$  bekannten Mittelwerten bei  $\alpha$ -helicaler Konformation (26.8 bzw. 23.2)<sup>[5,8]</sup>. Kühl man die Decapeptid-Lösung auf 203 K, so resultieren aus den 20 C $\beta$ -Atomen jeder enantiomeren Helix *zwei* Signalgruppen bei  $\delta = 26.7$  und 21.4 (Abb. 3), ähnlich wie sie die

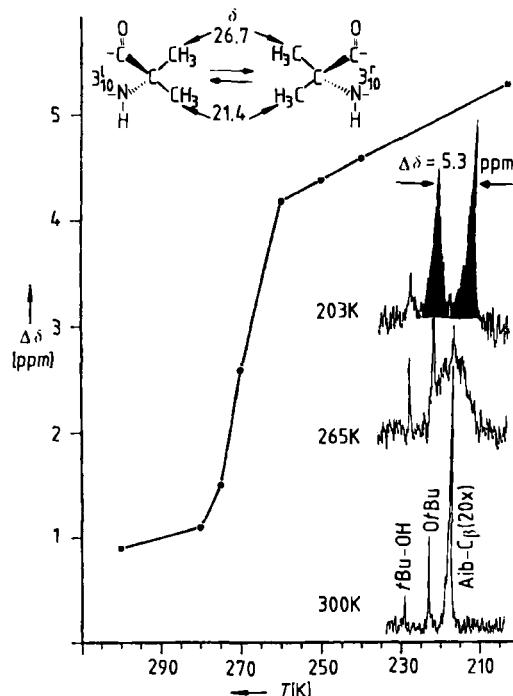


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Aib-C $\beta$ -Resonanzen von **12** (70 mg/0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; interne Standards:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta = 53.8$ , *tert*-Butylalkohol,  $\delta = 30.0$ ; 20°C, 50.325 MHz, Bruker-MSL-200). Die Spektrenausschnitte zeigen den Bereich der Aib-C $\beta$ -Signale bei drei Temperaturen:  $T = 203$  K:  $\delta = 21.4$ , 26.7,  $\Delta\delta = 5.3$  ppm, eingefrorene Interkonversion;  $T_c(T_m) = 265$  K: breites Koaleszenzsignal, aus dem  $\Delta G^+ = 46$  kJ mol $^{-1}$  folgt;  $T = 300$  K: ein Aib-C $\beta$ -Signal bei  $\delta = 25.1$  aufgrund rascher  $3_{10}^{\text{l}} \rightleftharpoons 3_{10}^{\text{r}}$ -Helix-Interkonversion. Das scharfe Signal bei  $\delta = 28.0$  ist auf die Methylgruppen der *tert*-Butylester-schutzgruppe zurückzuführen.

$\alpha'$ -helicalen Verbindungen Alamethicin<sup>[8a,c]</sup>, **5**, **7** und **8**<sup>[5]</sup> zeigen.  $\Delta\delta$  nimmt mit abnehmender Temperatur signifikant zu und erreicht einen Maximalwert von 5.3 ppm bei 203 K (Abb. 3). Der Verlauf von  $\Delta\delta$  ähnelt dem, der bei  $\alpha$ -helicalen Strukturen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Kettenlänge gefunden wird (Abb. 2).

Die Befunde ließen sich beispielsweise mit der Annahme erklären, daß das im Festkörper sicher  $3_{10}^{\text{l}}$ -helicale Decapeptid **12**<sup>[10]</sup> in Lösung bei tiefer Temperatur eine  $\alpha$ -Konformation annimmt. Konformationsänderungen zwischen  $\alpha$ - und  $3_{10}^{\text{l}}$ -Helix wurden bei Alamethicin tatsächlich ernsthaft als Erklärung für dessen spannungsabhängige Kanalbildung diskutiert. Gegen eine  $\alpha$ -helicale Konformation der Aib-Homopolymere in Lösung sprechen jedoch neben schwingungsspektroskopischen Resultaten mehrere NMR-Ergebnisse. Die stark unterschiedlichen Differenzen der  $T_1$ -Relaxationszeiten der geminalen Aib-C $\beta$ -Atome von  $\alpha$ -helicalem Alamethicin ( $\Delta T_1 = 290$  ms, 298 K)<sup>[8c]</sup> und **12**

( $\Delta T_1 = 51$  ms, 240 K) bei vergleichbaren  $\Delta\delta$ -Werten (4.5 bzw. 4.6 ppm) weisen auf die  $3_{10}^{\text{l}}$ -Helix von **12** hin. Allerdings setzt eine exakte Bewertung noch  $T_1$ -Daten bei 240 K für die  $\alpha$ -Helix-Verbindung voraus. Die Energiebarriere der Konformationsumwandlung von **12** bei  $T_c = 265$  K (Abb. 3) ließ sich nach der Koaleszenzpunktmetode<sup>[9]</sup> relativ genau bestimmen. Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^+$  beträgt 46 kJ mol $^{-1}$ , d.h. 4.6 kJ mol $^{-1}$  pro Aib-Rest. Damit ist sie wesentlich geringer als die für  $\alpha$ -Helices bestimmten Werte.

Als sehr aussagekräftig erwiesen sich zudem Vergleiche zwischen hochauflösten NMR- und Festkörper-NMR-Spektren (CPMAS). Die Veränderungen im NMR-Spektrum des Decapeptids **12** in Lösung durch das Einfrieren der  $3_{10}^{\text{l}} \rightleftharpoons 3_{10}^{\text{r}}$ -Hauptketten-Interkonversion bei tiefer Temperatur sind vergleichbar mit denen, die in Festkörper-NMR-Spektren von Aib-Peptiden beim Verkürzen der Peptidkette beobachtet werden, wenn diese zur  $\alpha$ -Helix-Bildung zu kurz sind, z.B. Z-(Aib) $_3$ -OH ( $\Delta\delta = 2.5$  ppm), Z-(Aib) $_6$ -OtBu (4.0 ppm). In den konformationsstabilen  $\alpha$ -Helices führt der Einbau des Aib-Restes zwischen Proteinaminosäuren bereits *in Lösung bei Raumtemperatur* zu  $\Delta\delta$ -Werten von 3–5 ppm (Abb. 2).

Die  $3_{10}^{\text{l}}$ -Helix-Interkonversion kann als extrem rascher monomolekularer Alles-oder-Nichts-Prozeß zwischen P- und M-helicale Form beschrieben werden. Eine Entscheidung darüber, ob bei und über  $T_m$  ( $= T_c$ ) noch andere Konformationen in meßbarer Konzentration vorliegen, läßt sich bislang nicht treffen. Unser Befund legt nahe, daß die Konformationen Aib-reicher  $3_{10}^{\text{l}}$ -helicale Teilsegmente von Peptaibolen, z.B. in Trichotoxin, bei Raumtemperatur ebenfalls labil sind. Dies könnte unter anderem eine Ursache für die „burst“artige Porenbildung von Trichotoxin<sup>[11]</sup> bei Strom/Spannungsexperimenten an Lipid-Doppel-schichtmembranen sein, während das Poresystem des durchgehend  $\alpha$ -helicalen und starren Alamethicins dabei stabil ist<sup>[7]</sup>. Unsere überraschenden experimentellen Ergebnisse zur  $3_{10}^{\text{l}}$ -Helix-Enantiotopomerisierung, die z.B. bei **12** mit 1200 Interkonversionen pro Sekunde bei Raumtemperatur abläuft, sind insbesondere auch für Konformationsberechnungen von Interesse.

Eingegangen am 24. April 1987 [Z 2220]

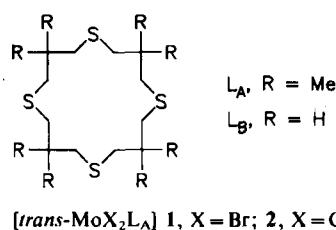
- [1] J. S. Richardson, *Adv. Protein Chem.* **34** (1981) 167.
- [2] a) E. Benedetti, A. Bavoso, B. Di Blasio, V. Pavone, C. Pedone, C. Toniolo, G. M. Bonora, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **79** (1982) 7951; b) H. Brückner, H. Graf, *Experientia* **39** (1983) 528.
- [3] a) R. Bosch, G. Jung, H. Schmitt, G. M. Sheldrick, W. Winter, *Angew. Chem.* **96** (1984) 440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 450, zit. Lit.; b) C. Toniolo, G. M. Bonora, A. Bavoso, E. Benedetti, B. Di Blasio, V. Pavone, C. Pedone, *Biopolymers* **22** (1983) 205; c) A. Bavoso, E. Benedetti, B. Di Blasio, V. Pavone, C. Pedone, C. Toniolo, G. M. Bonora, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83** (1986) 1988; d) B. V. Venkataram Prasad, P. Balaram, *CRC Crit. Rev. Biochem.* **16** (1984) 307; e) M. Kokkonidis, D. Tsernoglou, H. Brückner, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **136** (1986) 870; f) B. R. Malcolm, M. D. Walkinshaw, *Biopolymers* **25** (1986) 607.
- [4] a) R. D. Fox, Jr., F. M. Richards, *Nature (London)* **300** (1982) 325; b) R. Bosch, G. Jung, H. Schmitt, W. Winter, *Biopolymers* **24** (1985) 961, 979; c) I. L. Karle, M. Sukumar, P. Balaram, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83** (1986) 9284.
- [5] G. Jung, R. Bosch, E. Katz, H. Schmitt, K.-P. Voges, W. Winter, *Biopolymers* **22** (1983) 241.
- [6] a) K.-P. Voges, G. Jung, W. H. Sawyer, *Biochem. Biophys. Acta* **896** (1987) 64; b) G. Jung, N. Dubischar, D. Leibfritz, *Eur. J. Biochem.* **54** (1975) 395; c) G. Esposito, J. A. Carver, J. Boyd, I. D. Campbell, *Biochemistry* **26** (1987) 1043.
- [7] a) G. Boheim, W. Hanke, G. Jung, *Biophys. Struct. Mech.* **9** (1983) 181; b) G. Menestrina, K.-P. Voges, G. Jung, G. Boheim, *J. Membr. Biol.* **93** (1986) 111.
- [8] a) H. Schmitt, G. Jung, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 345; b) R. Bosch, G. Jung, K.-P. Voges, W. Winter, *ibid.* **1984**, 1117; c) G. Jung, H. Schmitt in

- U. Ragnarsson (Hrsg.): *Peptides 1984*. Almqvist & Wiksell, Uppsala 1984, S. 569; d) das für NMR-Untersuchungen besonders geeignete chirale 3,3,3-Trideuteriomethylalanin (*R*)-{D<sub>3</sub>}Aib wurde von T. Weirauch und D. Leibfritz (*Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1917) synthetisiert, bisher aber noch nicht in Peptide eingebaut.
- [9] a) H. Kessler, *Angew. Chem.* 82 (1970) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 219; b) G. Binsch, H. Kessler, *ibid.* 92 (1980) 445 bzw. 19 (1980) 411.
- [10] C. Toniolo, G. M. Bonora, V. Barone, A. Bavoso, E. Benedetti, B. Di Blasio, G. Grimaldi, F. Lelj, V. Pavone, C. Pedone, *Macromolecules* 18 (1985) 895.
- [11] W. Hanke, C. Methfessel, H.-U. Wilmsen, E. Katz, G. Jung, G. Boheim, *Biochim. Biophys. Acta* 727 (1983) 108.

## Mo<sup>II</sup>- und Mo<sup>0</sup>-Komplexe von 3,3,7,7,11,11,15,15-Octamethyl-1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecan\*\*

Von Toshikatsu Yoshida\*, Tomohiro Adachi, Tatsuo Ueda, Megumi Watanabe, Manabu Kaminaka und Taiichi Higuchi\*

In jüngster Zeit wird makrocyclischen Polythioethern als Liganden in Übergangsmetallkomplexen vor allem aus folgenden Gründen großes Interesse entgegengebracht: Für ihre Cu<sup>II</sup>[<sup>1</sup>]<sub>n</sub> und Co<sup>II</sup>[<sup>2,3</sup>]-Komplexe wurden enorm hohe Redoxpotentiale gefunden; diese Liganden stabilisieren Metalle in niedrigen Oxidationsstufen, z. B. Rh<sup>I</sup>[<sup>4,5</sup>]. Auch die durch die leichte oxidative Addition von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bewiesene hohe Nucleophilie der quadratisch-planaren, kationischen Rh<sup>I</sup>-Komplexe mit 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecan oder dessen 6,6,13,13-Tetramethyl-Derivat ist bemerkenswert, da [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [Rh(*t*BuNC)<sub>4</sub>]<sup>0</sup> gegenüber CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> inert sind<sup>[5]</sup>. Diese herausragenden Eigenschaften lassen eine umfangreiche Chemie für Komplexe aus makrocyclischen Polythioethern und insbesondere Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen erwarten. Da wir uns für Mo-Komplexe mit Schwefelliganden interessieren, haben wir die monomeren Mo<sup>II</sup>-Dihalogenokomplexe **1** und **2** von 3,3,7,7,11,11,15,15-Octamethyl-1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecan L<sub>A</sub> hergestellt. Die bisher beschriebenen Mo<sup>II</sup>-Halogenokomplexe mit Thioethern als Liganden wie [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(SEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] und [Mo<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(dithiahexan)<sub>2</sub>] dagegen sind polymer<sup>[6]</sup>.



Die Cyclovoltammogramme zeigen, daß sowohl bei **1** als auch bei **2** die Redoxpotentiale für die Paare Mo<sup>III</sup>/Mo<sup>II</sup> (ca. +1.2 V vs SCE) und Mo<sup>II</sup>/Mo<sup>I</sup> (ca. -0.2 V) au-

Bergewöhnlich hoch sind. Dieser Befund erhärtet die Vermutung, daß **1** und **2** als potentielle Vorstufen für die Synthese niedervalenter Molybdänkomplexe mit Thioethern als Liganden geeignet sind. Tatsächlich liefert sowohl die chemische als auch die elektrochemische Reduktion von **1** in einer CO-Atmosphäre den Komplex **3**. Diese Verbin-

[trans-Mo(CO)<sub>2</sub>L<sub>A</sub>] **3**

dung ist das erste Beispiel für einen Mo<sup>0</sup>-Dicarbonylkomplex mit einem Thioether-Liganden, da alle bisher bekannten Komplexe [Mo(CO)<sub>n</sub>(SR<sub>2</sub>)<sub>6-n</sub>] mehr als drei Carbonylliganden enthalten<sup>[7]</sup>. Als Mo<sup>II</sup>-Komplex eines 16-gliedrigen, cyclischen Tetrathioethers ist bisher nur die dimere Verbindung [Mo<sub>2</sub>(SH)<sub>2</sub>(L<sub>B</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup><sup>[8]</sup> bekannt, die jedoch nicht als Ausgangsverbindung für niedervalente Komplexe geeignet ist.

Der Mo<sup>II</sup>-Dibromokomplex **1**<sup>[9]</sup> wurde in Form paramagnetischer, oranger Kristalle aus [MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und zwei Äquivalenten L<sub>A</sub><sup>[10]</sup> in siedendem Toluol hergestellt (50% Ausbeute bezogen auf den Liganden). Da die physikalischen Eigenschaften von **1**<sup>[12]</sup> (magnetische, elektronenspektroskopische und elektrochemische) denen des Dichlorids **2** (siehe unten) ähneln, wurde für **1** eine *trans*-Anordnung der Liganden vorgeschlagen. Die analoge Umsetzung von [MoCl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit L<sub>A</sub> führte nicht zu **2**, sondern lieferte **4** in Form paramagnetischer, oranger Kri-

[fac-MoCl<sub>3</sub>L<sub>A</sub>] **4**

stalle (25% Ausbeute)<sup>[9,12]</sup>. Die Bildung von **4** war zu erwarten, da die Reaktion von [MoCl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit schwachen  $\pi$ -Acceptorliganden bekanntlich zur Disproportionierung von Mo<sup>II</sup> in Mo<sup>III</sup> und Mo<sup>0</sup> führt; dabei entstehen CO-freie Mo<sup>III</sup>-Komplexe<sup>[13]</sup>. **4** kann in höherer Ausbeute (71%) auch aus [MoCl<sub>4</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] und L<sub>A</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Reduktion von **4** mit Zn-Pulver in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu **2** (51%, paramagnetische, gelbe Kristalle) läuft bereits bei Raumtemperatur ab<sup>[9,12]</sup>. Das Auftreten von nur einer Mo-Cl-Streckschwingung ( $\tilde{\nu} = 306 \text{ cm}^{-1}$ ) im IR-Spektrum von **2** ist in Einklang mit einer *trans*-Anordnung der Liganden.

Die Cyclovoltammogramme von **1** und **2**, die in MeCN (0.1 M nBu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>) mit einer Scan-Geschwindigkeit von 100 mV s<sup>-1</sup> aufgenommen wurden, zeigen zwei nahezu reversible Redox-Übergänge: Mo<sup>II</sup>/Mo<sup>I</sup> bei **1**:  $E_{1/2} = -0.15 \text{ V}$  vs SCE,  $\Delta E = 100 \text{ mV}$ ,  $I_{pa/pc} = 0.92$ ; bei **2**:  $E_{1/2} = -0.28 \text{ V}$ ,  $\Delta E = 75 \text{ mV}$ ,  $I_{pa/pc} = 1.08$ . – Mo<sup>III</sup>/Mo<sup>II</sup> bei **1**:  $E_{1/2} = +1.21 \text{ V}$  vs SCE,  $\Delta E = 120 \text{ mV}$ ,  $I_{pa/pc} = 1.00$ ; bei **2**:  $E_{1/2} = +1.19 \text{ V}$ ,  $\Delta E = 80 \text{ mV}$ ,  $I_{pa/pc} = 1.22$ . Die verglichen mit den Redoxpotentialen von [trans-MoX<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (Mo<sup>II</sup>/Mo<sup>I</sup> für X = Br:  $E_{1/2} = -1.5 \text{ V}$  vs SCE; für X = Cl:  $E_{1/2} = -1.68 \text{ V}$ ; Mo<sup>III</sup>/Mo<sup>II</sup>: +0.01 bzw. -0.05 V)<sup>[14]</sup> hohen Redoxpotentiale sind bemerkenswert und vermutlich auf die schwächeren  $\sigma$ -Donoreigenschaften von Thioethern zurückzuführen<sup>[6]</sup>. Darüber hinaus kann – wie bei einer Reihe verwandter Cu<sup>II</sup>-Komplexe<sup>[11]</sup> – auch die Ringgröße des Thioethers Ursache für die hohen Potentiale sein.

Die Reduktion von **1** mit Na/Hg in THF und CO-Atmosphäre (1 atm CO) liefert bei Raumtemperatur quantitativ **3** in Form diamagnetischer, roter Kristalle. Ebenso entsteht **3** bei der potential-kontrollierten Elektrolyse von **1** bei -2.2 V vs SCE in MeCN und CO-Atmosphäre. Trotz der ähnlichen Redoxpotentiale von **1** und **2** erhält man bei der Reduktion von **2** unter den gleichen Bedingungen Ver-

[\*] Prof. Dr. T. Yoshida, T. Adachi, T. Ueda, M. Watanabe, M. Kaminaka  
Department of Chemistry, Faculty of Integrated Arts and Sciences  
University of Osaka Prefecture  
Sakai, Osaka 591 (Japan)

Prof. Dr. T. Higuchi  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka City University  
Sumiyoshi, Osaka 588 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur Japans gefördert (Nr. 60470048, 61125005). T. A. und T. H. danken dem Crystallographic Research Center, Institute of Protein Research and Computation Center, Osaka University, für die Durchführung der Rechnungen.