

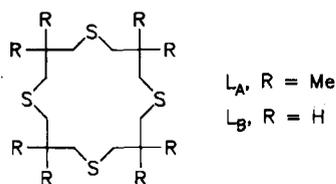
U. Ragnarsson (Hrsg.): *Peptides 1984*, Almquist & Wiksell, Uppsala 1984, S. 569; d) das für NMR-Untersuchungen besonders geeignete chirale 3,3,3-Trideuteriomethylalanin (R)-[D<sub>3</sub>]Aib wurde von T. Weihrauch und D. Leibfritz (*Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1917) synthetisiert, bisher aber noch nicht 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 3,3,7,11,11,15,15-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>[11]</sup>- und Co<sup>II</sup><sup>[12,3]</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>+</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 3,3,7,11,11,15,15-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>.



[*trans*-MoX<sub>2</sub>L<sub>A</sub>] **1**, X = Br; **2**, X = Cl

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-

ßergewöhnlich 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 Verbindungen

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

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 π-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 ( $\bar{\nu}$  = 306 cm<sup>-1</sup>) 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 *n*Bu<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<sub>1/2</sub> = -0.15 V vs SCE, ΔE = 100 mV, I<sub>pa/pc</sub> = 0.92; bei **2**: E<sub>1/2</sub> = -0.28 V, ΔE = 75 mV, I<sub>pa/pc</sub> = 1.08. - Mo<sup>III</sup>/Mo<sup>II</sup> bei **1**: E<sub>1/2</sub> = +1.21 V vs SCE, ΔE = 120 mV, I<sub>pa/pc</sub> = 1.00; bei **2**: E<sub>1/2</sub> = +1.19 V, ΔE = 80 mV, I<sub>pa/pc</sub> = 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<sub>1/2</sub> = -1.5 V vs SCE; für X = Cl: E<sub>1/2</sub> = -1.68 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 σ-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 und Computation Center, Osaka University, für die Durchführung der Rechnungen.

bindung **3** nur in Spuren. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3**<sup>[12]</sup> sprechen für eine planare Koordination mit „all-up“-Konformation des  $L_A$ -Liganden und Sesselkonformation der vier sechsgliedrigen  $\text{MoSCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{S}$ -Ringe. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** (Abb. 1) bestätigt die-

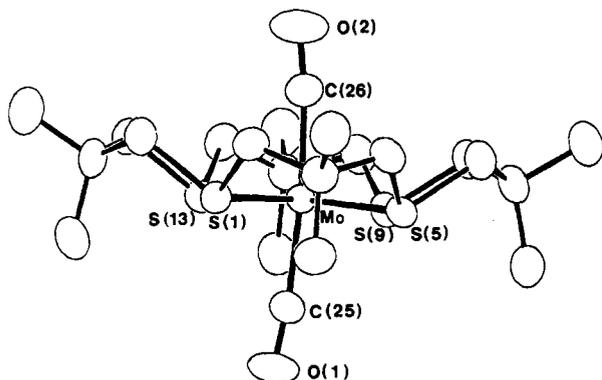


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-S(1) 2.434(2), Mo-S(5) 2.439(2), Mo-S(9) 2.432(2), Mo-S(13) 2.438(2); S(1)-Mo-S(5) 90.5(1), S(5)-Mo-S(9) 89.1(1), S(9)-Mo-S(13) 90.1(1), S(1)-Mo-S(13) 90.0(1), S(1)-Mo-S(9) 175.7(1), S(5)-Mo-S(13) 175.5(1), C(25)-Mo-C(26) 174.3(3), Mo-C(25)-O(1) 174.3(7), Mo-C(26)-O(2) 173.0(7).

sen Strukturvorschlag<sup>[15]</sup>. Das Mo-Atom hat eine leicht verzerrte oktaedrische Umgebung mit zwei CO-Liganden in apicalen Positionen; das Molekül weist näherungsweise  $C_{4v}$ -Symmetrie auf. Das Mo-Atom ist um 0.093(2) Å aus der besten Ebene durch die vier S-Atome in Richtung der Ringkohlenstoffatome versetzt; die S-Atome weichen maximal 0.002(2) Å von dieser Ebene ab. Sowohl die Mo-C (Mo-C(26) 1.979(8), Mo-C(25) 2.002(8) Å) als auch die C-O-Abstände (C(26)-O(2) 1.161(10), C(25)-O(1) 1.144(10) Å) für die zueinander *trans*-ständigen CO-Liganden unterscheiden sich nicht sehr. Die Mo-S-Abstände (Mittelwert 2.436(2) Å) sind deutlich kürzer als in den  $\text{Mo}^0$ -Komplexen [*fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3(1,4,7\text{-trithiacyclononan})$ ] (Mittelwert 2.520(6) Å<sup>[7]</sup>) und [*trans*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SMe})(\text{PMePh}_2)_2$ ] (2.483(3) Å<sup>[16]</sup>). Die verglichen mit den entsprechenden Bindungen in [ $\text{Mo}_2(\text{SH})_2(\text{L}_B)_2$ ]<sup>[20]</sup> (Mittelwert 2.493(2) Å<sup>[8]</sup>) kürzeren Mo-S-Bindungen in **3** sind in Einklang damit, daß die  $d_{\pi}\text{-}d_{\pi}$ -Wechselwirkung in der  $\text{Mo}^0\text{-S}$ -Bindung stärker ist als in der  $\text{Mo}^{\text{II}}\text{-S}$ -Bindung. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die *trans*-Anordnung in **3** bei Raumtemperatur stabil ist, während [*trans*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ] bekanntlich leicht in das *cis*-Isomer übergeht<sup>[17]</sup>.

Eingegangen am 19. Mai,  
veränderte Fassung am 31. August 1987 [Z 2250]

- [1] T. E. Johnes, D. B. Rorabacher, L. A. Ochrymowycz, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4322.
- [2] J. R. Hartman, E. J. Hints, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1208.
- [3] H.-J. Küppers, A. Neves, C. Pomp, D. Ventur, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2400.
- [4] W. D. Lemke, K. E. Travis, N. E. Takvoryan, D. H. Busch, *Adv. Chem. Ser.* **150** (1976) 358.
- [5] T. Yoshida, T. Ueda, T. Adachi, K. Yamamoto, T. Higuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1137.
- [6] S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **81** (1981) 365.
- [7] M. T. Ashby, D. L. Lichtenberger, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 636, zit. Lit.
- [8] J. Cragel, V. B. Pett, M. D. Glick, R. E. DeSimone, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2885.
- [9] Alle neuen Verbindungen ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen.

[10]  $L_A$  wurde aus dem Dinatrium-Salz von 2,2-Dimethyl-1,3-propanedithiolat und 1,3-Dibrom-2,2-dimethylpropan in EtOH - mit einem Verfahren analog zu dem der Herstellung von 1,5,9,13-Tetrathiacyclohexadecan [11] - erhalten. Die chromatographische Reinigung der konzentrierten Reaktionsmischung (Silicagel, *n*-Hexan) ergab farblose Kristalle; Ausbeute: 16%; Fp = 165–166°C.  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.01 (s; Me), 2.63 (s;  $\text{CH}_2$ ).

[11] L. A. Ochrymowycz, C.-P. Mak, J. D. Michna, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2079.

[12] **1**: Fp = 261–262°C (Zers.);  $\mu_{\text{eff}}(\text{CHCl}_3) = 3.1 \mu_B$ ; UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 320$  (5900), 495 nm (45); MS:  $m/z$  666 ( $M^+$ ), 586 ( $M^+ - \text{Br}$ ), 506 ( $M^+ - 2\text{Br}$ ). **2**: Fp = 212°C (Zers.);  $\mu_{\text{eff}}(\text{CHCl}_3) = 3.1 \mu_B$ ; UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 334$  (4200), 457 nm (33); IR (CsBr):  $\tilde{\nu}_{\text{Mo-C}}$  = 306  $\text{cm}^{-1}$ ; MS:  $m/z$  576 ( $M^+$ ), 541 ( $M^+ - \text{Cl}$ ), 506 ( $M^+ - 2\text{Cl}$ ). **3**: Fp = 160°C (Zers.);  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $[\text{D}_6]$ Toluol):  $\delta$  = 0.71 (s, 12H; Me), 1.12 (s, 12H; Me), 2.11 (d,  $J = 11.0$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 2.46 (d,  $J = 11.0$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.8 MHz,  $[\text{D}_6]$ Toluol):  $\delta$  = 23.0 (Me), 35.2 (Me), 35.8 ( $\text{CH}_2$ ), 53.5 ( $\text{CMe}_2$ ), 222 (CO); IR (THF):  $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$  = 1902 (m), 1767 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ . **4**: Fp = 155°C (Zers.);  $\mu_{\text{eff}}(\text{CHCl}_3) = 3.9 \mu_B$ ; UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 290$  (2800), 453 (160), 750 nm (25); IR (CsBr):  $\tilde{\nu}_{\text{Mo-C}}$  = 290, 305  $\text{cm}^{-1}$ .

[13] D. Westland, N. Muriithi, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2971.

[14] T. I. Al-Salih, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1255.

[15] Kristalldaten für **3**: orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 14.380(5)$ ,  $b = 10.876(5)$ ,  $c = 17.123(5)$  Å,  $V = 2678.0(17)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.391$  g  $\text{cm}^{-3}$  für  $Z = 4$ ;  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 7.93$   $\text{cm}^{-1}$ ; Rigaku-AFC-6,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å); 2687 unabhängige Reflexe ( $2 < 2\theta < 50^\circ$ ), keine Absorptionskorrektur; Patterson-Methode (UNICS), blockdiagonale Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome (263 Parameter), H-Atome in fixierten Positionen (thermischer Parameter  $B = 4.0$  Å<sup>2</sup>), 2049 Reflexe für die Verfeinerung benutzt ( $I > 3\sigma(I)$ ),  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.045$ , Güte der Anpassung = 0.554;  $\Delta\rho(\text{max/min}) = 0.42 / -0.30$  e/Å<sup>3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52750, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[16] R. H. Morris, J. M. Ressler, J. F. Sawyer, M. Shiralian, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3683.

[17] M. Sato, T. Tatsumi, T. Kodama, M. Hidai, T. Uchida, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4447.

## Natürliches Fecapentaen-14 und eine Fecapentaen-12-Komponente sind all-*trans*-Stereoisomere\*\*

Von José Baptista, Jiri J. Krepinsky\* und Hans Rudolf Pfaendler\*

Die Fecapentaene sind sehr wirksame direkte Mutagene, die in den Fäkalien vieler Europäer und Nordamerikaner vorkommen. Man vermutet, daß diese Stoffe an der Entstehung von Darmkrebs beteiligt sind<sup>[1]</sup>. Ihre Strukturen **1** und **2** sind kürzlich aufgeklärt worden<sup>[2,3]</sup>. Die absolute Konfiguration des einzigen chiralen Zentrums wurde zu *S* ermittelt<sup>[4]</sup>, jedoch bestand noch Unklarheit über die Geometrie der vielen Doppelbindungen: Es lassen sich 32 *cis-trans*-Isomere (Enantiomere ausgeschlossen) formulieren. Nur die *trans*-Konfiguration der CC-Doppelbindung, die an den Glycerinrest gebunden ist, konnte aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Kopplungskonstante (12 Hz) des isolierten O-CH=CH-Signals ( $\delta = 6.84$  in  $[\text{D}_7]$ DMF) abgeleitet werden<sup>[2,3]</sup>.

[\*] Prof. Dr. J. J. Krepinsky, Dr. J. Baptista  
Ludwig Institute for Cancer Research, Toronto Branch  
Toronto, Ontario M4Y 1M4 (Canada) und  
Departments of Medical Genetics and Biophysics  
University of Toronto  
Toronto, Ontario M5S 1A8 (Canada)  
Prof. Dr. H. R. Pfaendler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[\*\*] Der synthetische Teil dieser Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.