

bindung **3** nur in Spuren. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **3**^[12] sprechen für eine planare Koordination mit „all-up“-Konformation des L_Λ -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-

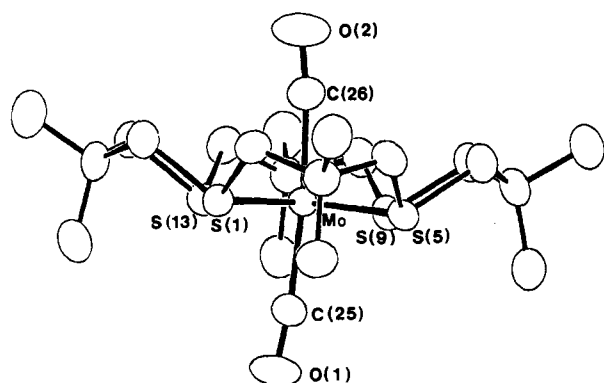


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-S(1) 2.434(2), Mo-S(5) 2.439(2), Mo-S(9) 2.432(2), Mo-S(13) 2.438(2); S(1)-Mo-S(5) 90.5(1), S(5)-Mo-S(9) 89.1(1), S(9)-Mo-S(13) 90.1(1), S(1)-Mo-S(13) 90.0(1), S(1)-Mo-S(9) 175.7(1), S(5)-Mo-S(13) 175.5(1), C(25)-Mo-C(26)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

sen Strukturvorschlag^[15]. 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 Mo^0 -Komplexen [*fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3(1,4,7\text{-trithiacyclononan})$] (Mittelwert 2.520(6) Å^[7]) 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^[16]). Die verglichen mit den entsprechenden Bindungen in [$\text{Mo}_2(\text{SH})_2(\text{L}_B)_2$]²⁺ (Mittelwert 2.493(2) Å^[8]) 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^[17].

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_Λ 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. ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.01 (s; Me), 2.63 (s; 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 μ_B ; UV/VIS (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 μ_B ; UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 334 (4200), 457 nm (33); IR (CsBr): $\tilde{\nu}_{\text{Mo-C}}$ = 306 cm^{-1} ; MS: m/z 576 (M^+), 541 ($M^+ - \text{Cl}$), 506 ($M^+ - 2\text{Cl}$). **3**: Fp = 160°C (Zers.); ^1H -NMR (270 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): δ = 0.71 (s, 12 H; Me), 1.12 (s, 12 H; Me), 2.11 (d, J = 11.0 Hz, 8 H; CH_2), 2.46 (d, J = 11.0 Hz, 8 H; CH_2); ^{13}C -NMR (67.8 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): δ = 23.0 (Me), 35.2 (Me), 35.8 (CH_2), 53.5 (CMe_2), 222 (CO); IR (THF): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ = 1902 (m), 1767 (vs) cm^{-1} . **4**: Fp = 155°C (Zers.); $\mu_{\text{eff}}(\text{CHCl}_3)$ = 3.9 μ_B ; UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 290 (2800), 453 (160), 750 nm (25); IR (CsBr): $\tilde{\nu}_{\text{Mo-C}}$ = 290, 305 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) Å³, ρ_{ber} = 1.391 g cm^{-3} für Z = 4; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 7.93 cm^{-1} ; Rigaku-AFC-6, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (λ = 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 Å²), 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 $\text{e}/\text{Å}^3$. 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.

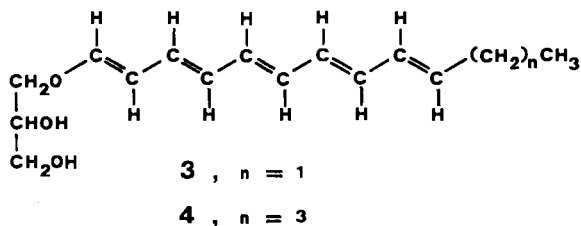
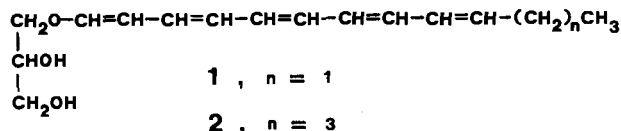
Natürliches Fecapentaen-14 und eine Fecapentaen-12-Komponente sind all-*trans*-Stereoisomere**

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^[1]. Ihre Strukturen **1** und **2** sind kürzlich aufgeklärt worden^[2,3]. Die absolute Konfiguration des einzigen chiralen Zentrums wurde zu *S* ermittelt^[4], 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 ^1H -NMR-Kopplungskonstante (12 Hz) des isolierten O-CH=CH-Signals (δ = 6.84 in $[\text{D}_7]\text{DMF}$) abgeleitet werden^[2,3].

* 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.



Unsere HPLC-Untersuchungen vieler Fäkalproben ergaben, daß drei Fecapentaen-12-Isomere (vgl. Abb. 1a, Peaks A, B und C) vorkommen. Von Fecapentaen-14 existiert dagegen nur ein einziges Stereoisomer (Abb. 1a, Peak D). Das Verhältnis der Komponenten kann von Probe zu Probe je nach Spender variieren.

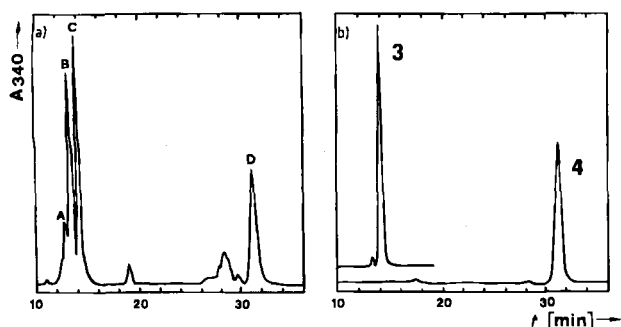


Abb. 1. a) HPLC-Profil von Fecapentaen-Fractionen aus menschlichen Fäkalien. A, B, C: Fecapentaen-12-Isomere; D: Fecapentaen-14-Isomer. b) HPLC-Profil der synthetisch hergestellten Fecapentaene 3 und 4. A₃₄₀: Absorption bei 340 nm. Kolonne: Ultrasphere ODS, 25 cm × 4.6 mm; mobile Phase: CH₃CN:CH₃OH:H₂O:Tetrahydrofuran 36.2:25.4:32.0:6.4; Detektor: Detector-diode array LKB, Modell 2140.

Die Fecapentaene sind äußerst instabile Stoffe; das Fecapentaen-12-Isomeregemisch ließ sich nicht im präparativen Maßstab auftrennen. Es gelang jedoch, mit einem kombinierten HPLC- und Massenspektrometer zu zeigen, daß die drei Komponenten, die den Peaks A, B und C in Abbildung 1a entsprechen, dasselbe CI-Massenspektrum haben. Dadurch wurde klar, daß diese Komponenten auch wirklich Stereoisomere sind. Ihre genauere Strukturaufklärung war jedoch nicht möglich.

Fecapentaen-14 (Peak D in Abb. 1a) ist isomerenrein. Trotzdem war es unmöglich, die Geometrie seiner Doppelbindungen zu bestimmen, vor allem wegen der Komplexität der vielen Olefin-H-Signale im ¹H-NMR-Spektrum^[2]. Fecapentaen-14 ist noch weniger stabil als die Fecapentaene-12; das Spektrum des Naturstoffes wurde immer von Zersetzungsprodukten beeinträchtigt.

Durch Totalsynthese von kristallinem, racemischem all-*trans*-Fecapentaen-12^[5] und -14^[6] wurde es nun erstmals möglich, synthetisches mit natürlichem Material zu vergleichen und dadurch zu klären, welche der Naturstoffe, wenn überhaupt, all-*trans*-konfiguriert sind. Das für die Trennung von Fäkalproben benutzte HPLC-System eignete sich auch für den Vergleich dieser Materialien.

Ein Gemisch von Fecapentaenen aus Fäkalien wurde frisch zubereitet wie bereits beschrieben^[2] (HPL-Chroma-

togramm siehe Abb. 1a). Synthetisches all-*trans*-Fecapentaen-12 3 (siehe Abb. 1b) hatte die gleiche Retentionszeit wie die Komponente C der Fecapentaene-12 und eluierte auch damit. Das UV-Spektrum der Komponente C (aufgenommen mit dem Diodenarray-Detektor) und das UV-Spektrum von 3 waren ebenfalls gleich. Dies beweist, daß die Komponente C mit all-*trans*-Fecapentaen-12 3 identisch ist.

Entsprechend wies synthetisches all-*trans*-Fecapentaen-14 4 (siehe HPL-Chromatogramm, Abb. 1b) die gleiche Retentionszeit wie die Komponente D auf und eluierte auch damit. Die ¹H-NMR-Spektren (in [D₇]DMF) von natürlichem D und synthetischem 4 waren praktisch gleich, besonders im Bereich der olefinischen Protonen (δ = 5.6–6.8). Dies wiederum zeigt, daß die Komponente D aus reinem all-*trans*-Fecapentaen-14 4 besteht.

Wir haben auch festgestellt, daß die CI-Massenspektren der natürlichen und der synthetischen Stoffe übereinstimmen. Diese Spektren zeigen jedoch nur sehr wenig Fragmentierung und sind somit nicht genügend aussagekräftig.

Diese Untersuchungen ermöglichen es erstmals, zwei natürlich vorkommenden Fecapentaenen die vollständigen Strukturformeln zuzuordnen. Die Geometrie der CC-Doppelbindungen kann sich auf die Mutagenität beider Fecapentaen-Arten auswirken^[7,8]. Interessanterweise gehören die beiden identifizierten Komponenten all-*trans*-Fecapentaen-12 3^[9] und all-*trans*-Fecapentaen-14 4^[7] zu den stärksten bekannten Mutagenen. Ihr Vorkommen in den Fäkalien von Menschen und ihre Verfügbarkeit durch chemische Synthese erwecken die Hoffnung, daß mit ihnen die Frage beantwortet werden kann, ob die Fecapentaene Cancerogene sind.

Eingegangen am 1. Juli 1987 [Z 2322]

- [1] W. R. Bruce, A. J. Varghese, R. Furrer, P. C. Land in H. N. Hiatt, J. D. Watson, J. A. Winsten (Hrsg.): *Origins of Human Cancer*, Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor, NY 1977, S. 1641.
- [2] a) I. Gupta, J. Baptista, W. R. Bruce, C. T. Che, R. Furrer, J. S. Gingerich, A. A. Grey, L. Marai, P. Yates, J. J. Krepinsky, *Biochemistry* 22 (1983) 241; b) W. R. Bruce, J. Baptista, T. Che, R. Furrer, J. S. Gingerich, I. Gupta, J. J. Krepinsky, A. A. Grey, P. Yates, *Naturwissenschaften* 69 (1982) 557.
- [3] N. Hirai, D. G. I. Kingston, R. L. Van Tassel, T. D. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6149.
- [4] N. Hirai, D. G. I. Kingston, R. L. Van Tassel, T. D. Wilkins, *J. Nat. Prod.* 48 (1985) 622.
- [5] H. R. Pfaendler, F. K. Maier, S. Klar, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1338.
- [6] H. R. Pfaendler, F. K. Maier, S. Klar, unveröffentlicht.
- [7] I. Gupta, K. Suzuki, W. R. Bruce, J. J. Krepinsky, P. Yates, *Science (Washington, D.C.)* 225 (1984) 521.
- [8] P. P. DeWit, M. van der Steeg, A. van der Gen, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 6263.
- [9] W. Göggelmann, F. K. Maier, H. R. Pfaendler, *Mutat. Res.* 174 (1986) 165.

[As₃Br₁₂]³⁻ und [As₈I₂₈]⁴⁻ – strukturell neuartige, diskrete Halogenoarsenat(III)-Ionen

Von William S. Sheldrick* und Hans-Joachim Häusler

Die Trihalogenide EX₃ der Elemente E = P, As, Sb, Bi sind befähigt, weitere Halogenid-Ionen X⁻ zu einer Vielfalt von Halogeno-Anionen [EX_{3+n}]ⁿ⁻ anzulagern (in einkernigen Anionen mit n = 1, 2, 3, in mehrkernigen Anionen

[*] Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Dipl.-Chem. H.-J. Häusler
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern