

acetylenliganden werden bei $\delta = 193.2$ ($J_{CP} = 12$ Hz; CPh) und 184.6 ($J_{CH} = 196$, $J_{CP} = 17$ Hz; CH) beobachtet^[10].

Wenn Reaktion (a) mit $\text{Ph}^{13}\text{C}\equiv\text{CH}$ durchgeführt wird, findet man Markierung in beiden CPh-Gruppen des Metallacyclopentadienon-Rings von **5** und des Oxocyclobutenylliganden von **6**. Da die beiden CPh-Gruppen im symmetrischen Oxocyclobutenylliganden^[14] durch einfache dynamische Prozesse ihre Plätze tauschen können, wurde geprüft, ob eine gegenseitige Umwandlung der Verbindungen **5** und **6** die Verteilung der Markierung in **5** erklären könnte. Dazu wurden reine Proben der Komplexe **5** und **6** in Toluol erhitzt. Verbindung **5** wandelte sich irreversibel in **6** um. Diese Reaktion läuft bei 100°C in etwa einer Stunde ab, ist aber bei Raumtemperatur zu langsam, um die Bildung von **6** in Reaktion (a) zu erklären^[15]. Daraus folgt, daß die Verbindungen **5** und **6** auf unabhängigen Wegen entstehen.

Zur Erklärung dieser Ergebnisse postulieren wir einen Mechanismus, der eine Kupplung von Alkylidin- und Alkinliganden zu Metallacyclobutadien- und Cyclopropenyl-metall-Zwischenstufen beinhaltet. Insertion von Kohlenmonoxid in das Metallacyclobutadien-System kann dann zum Metallacyclopentadienon führen^[16]. Die Insertion von Kohlenmonoxid in einen Metallacyclobuten-Ring unter Bildung eines Metallacyclopentenons wurde erst kürzlich beschrieben^[17]. Eine Carbonylinsertion in den Cyclopropenyl-liganden andererseits kann die Bildung des Oxocyclobutenykplexes einleiten. Dieser Reaktionstyp wurde schon früher bei Carbonyl(cyclopropenyl)metallkomplexen beobachtet^[18].

Da Alkylidinkomplexe als die aktiven Spezies der Acetylenpolymerisation diskutiert werden^[6], könnte die hier beschriebene Umwandlung von Alkylidinkomplexen in Metallacyclopentadienone ein möglicher Weg dafür sein, wie aus Alkylidinwolframkomplexen Acetylen-Polymerisationskatalysatoren werden. Metallacyclopentadienone können auch als Zwischenstufe der Bildung von Phenolen aus Alkylidin(carbonyl)metallkomplexen und α,ω -Dinen^[7] erwogen werden: Das Einschieben einer zweiten Alkin-Einheit in den Metallacyclus, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung des Metalls könnte die Bildung des organischen Ringsystems erklären.

Eingegangen am 30. Mai 1988 [Z 2788]

- [1] M. R. Churchill, J. W. Ziller, J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* 3 (1984) 1554.
- [2] J. Okuda, R. C. Murray, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *Organometallics* 5 (1986) 1681.
- [3] R. R. Schrock, S. F. Pedersen, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *Organometallics* 3 (1984) 1574.
- [4] F. J. Feher, M. Green, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 291.
- [5] E. O. Fischer, G. Kreis, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1673.
- [6] T. J. Katz, T. H. Ho, N.-Y. Shih, Y.-C. Ying, V. I. W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2659.
- [7] T. M. Sivavec, T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2159.
- [8] A. Mayr, K. S. Lee, M. A. Kjelsberg, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6079.
- [9] A. Mayr, M. F. Asaro, M. A. Kjelsberg, K. S. Lee, D. Van Engen, *Organometallics* 6 (1987) 432.
- [10] Präparative Dünnichtchromatographie an Kieselgel unter Ar bei 0°C ; Eluens: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ethyacetat}$ 9/1.
- [5]: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.00$ (m, 1H; $\text{HC}\equiv\text{CPh}$), 8.33 (t, 1H, $^4J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz; CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , 233 K): $\delta = 284.5$ (m, $\text{W}=\text{C}$), 217.5 ($\text{C}=\text{O}$), 200.3 ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$), 193.0 ($J_{\text{CH}} = 1.94$ Hz; $\text{PhC}\equiv\text{CH}$), 158.6 ($J_{\text{CH}} = 156$ Hz; CH), 157.7 (CPh); $^{31}\text{P-NMR}$ (101.2 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = -12.6$ ($J_{\text{WP}} = 182$ Hz; PMes_3); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1597 \text{ cm}^{-1}$.
- [6]: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.74$ (m, 1H; $\text{HC}\equiv\text{CPh}$), 4.50 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 11.7$ Hz; CH), 1.77 (d, 9H, $J_{\text{PH}} = 8.7$ Hz; PMes_3), 1.36 (d, 9H, $J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz; PMes_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , 233 K); siehe Text; $^{31}\text{P-NMR}$ (101.2 MHz, CDCl_3): $\delta = -11.1$ (m; 2 PMes_3); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1663 \text{ cm}^{-1}$; befriedigende C-H-Analyse.
- [11] **5**: Orthorhomatisch, *Pcab* (Standard-*Pbca*, Nr. 61), $a = 13.381(5)$, $b = 20.903(5)$, $c = 21.151(7)$ Å, $V = 5916(3)$ Å 3 , $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 43.5 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$. Alle Intensitätsmessungen bei 175 ± 3 K mit einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). 5214 unabhängige Reflexe mit $3^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ und $h, k, l \geq 0$, davon 3702 mit $|F_0| > 3\sigma(F_0)$ als beobachtet eingestuft nach Lorentz-, Polarisations- und empirischer Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit Standard-Schwarztomethoden, Verfeinerung nach einer Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Alle H-Atome außer H(17) und H(30), die in der endgültigen Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und fixiert wurden, wurden auf idealisierten Positionen angenommen. $R = 0.058$, $R_w = 0.054$, $\text{GOF} = 1.33$. Die größte Restelektronendichte in der endgültigen Differenz-Karte ($2.5 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$) findet man in der Nähe von W. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53295, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] M. R. Churchill, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2454.
- [13] A. Nishinaga, T. Itahara, T. Matsura, A. Rieker, D. Koch, K. Albert, P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1826.
- [14] Die Struktur eines Adduks aus **6** und Trifluormethansulfinsäure wurde röntgenographisch aufgeklärt. Es weist einen symmetrischen Diphenyloxocyclobutenylliganden auf: B. Kahr, unveröffentlicht.
- [15] **5** und **6** konnten auch durch Reaktion von $[\text{W}(\text{CPh})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMes}_3)\text{py}]$ mit PhC_2H im Überschuß (CH_2Cl_2 , 0°C , 1 h) im Verhältnis 1:2 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt) erhalten werden.
- [16] Die Bildung von **5** über eine Ketenylwischenstufe (zuerst Kupplung des Carbinliganden mit CO, dann mit Phenylacetylen) würde mit $\text{Ph}^{13}\text{C}\equiv\text{CH}$ zu einem Produkt führen, in dem nur C(1) markiert ist.
- [17] N. J. Conti, W. M. Jones, *Organometallics* 7 (1988) 1666.
- [18] W. A. Donaldson, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4846.

Struktur, Magnetochemie und biologische Bedeutung von $[\text{Mn}_3\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{OAc})_3(\text{py})_3]$, einem Komplex mit $S = 9/2$ -Grundzustand**

Von Qiaoying Li, John B. Vincent, Eduardo Libby, Hsiu-Rong Chang, John C. Huffman, Peter D. W. Boyd, George Christou* und David N. Hendrickson*

Zwei bis vier Mn-Ionen bilden bei der Photosynthese das aktive Zentrum für die katalytische Oxidation von zwei Molekülen H_2O zu einem Molekül O_2 ^[1]. Zwei Arbeitsgruppen berichteten unabhängig voneinander von einem EPR-Signal für den S_2 -Zustand dieses Zentrums nahe dem Photosystem II (PS II)^[2]. Das Signal umfaßt einen Teil mit $g \approx 2$ mit einer Mn-Hyperfeinstruktur von 16–19 Linien und einen anschließend identifizierten Teil mit $g \approx 4$. Es konnte gezeigt werden, daß dies mit einem tetrnuclearen $\text{Mn}_3^{III}\text{Mn}^{IV}$ -Zentrum in Einklang ist^[3]. Der Teil mit $g \approx 2$ wurde einem energetisch tiefliegenden angeregten $S = 1/2$ -Zustand zugeordnet, und der mit $g \approx 4$ entweder dem $S = 3/2$ -Grundzustand desselben $\text{Mn}_3^{III}\text{Mn}^{IV}$ -Zentrums^[4] oder einem $S = 3/2$ -Zustand einer anderen Konformation dieses Zentrums^[5]. Diese Zuordnungen sind noch Gegenstand lebhafter Diskussionen hinsichtlich Details der Sättigung, Temperaturabhängigkeit und Herkunft der jeweiligen Probe.

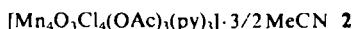
Bei unseren Bemühungen, dieses Zentrum zu modellieren, konnten wir bereits den ersten $\text{Mn}_3^{III}\text{Mn}^{IV}$ -Komplex

[*] Prof. Dr. G. Christou, J. B. Vincent, E. Libby, Dr. J. C. Huffman
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)
Prof. Dr. D. N. Hendrickson, Q. Li, H.-R. Chang,
Dr. P. D. W. Boyd [*]
School of Chemical Sciences, University of Illinois
Urbana, IL 61801 (USA)

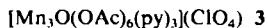
[+] Beurlaubt vom Chemistry Department der University of Auckland, Auckland (Neuseeland).

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 39083 und HL 13652) gefördert.

1 herstellen^[6]. Die niedrige Symmetrie von 1 hat allerdings eine genaue theoretische Beschreibung seiner elektronischen Struktur bislang verhindert. Wir berichten nun über die Synthese von 2, einem zweiten Komplex dieses Typs,



dessen kristallographisch erzwungene C_3 -Symmetrie eine genaue quantenmechanische Beschreibung seiner elektronischen Struktur ermöglicht. Von beträchtlichem Interesse und möglicher Bedeutung für das Verständnis des EPR-Signals des oben erwähnten S_z -Zustands ist das Ergebnis, daß der Komplex 2 einen $S=9/2$ -Grundzustand und keine energetisch tiefliegenden angeregten Zustände aufweist.



Eine braune Lösung von 1.74 g (2.0 mmol) 3 in 80 mL frisch destilliertem MeCN wurde unter Rühren tropfenweise mit 0.60 mL (4.7 mmol) Me_3SiCl versetzt. Die nach 12 h aus der tief rotbraunen Lösung gebildeten schwarzen Kristalle von 2 wurden abfiltriert, mit MeCN gewaschen und getrocknet (Ausbeute 15–20%)^[7].

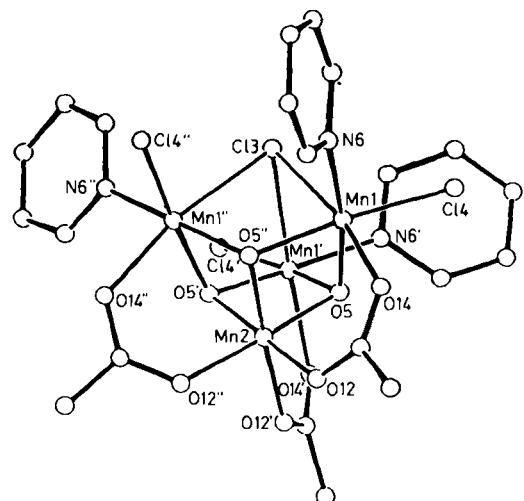


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [\AA]: $\text{Mn}_1 \cdots \text{Mn}_2$ 2.815(2), $\text{Mn}_1 \cdots \text{Mn}'$ 3.272(2), $\text{Mn}_1\text{-C13}$ 2.627(2), $\text{Mn}_1\text{-Cl4}$ 2.237(2), $\text{Mn}_1\text{-O5}$ 1.922(3), $\text{Mn}_1'\text{-O5}$ 1.966(3), $\text{Mn}_1\text{-O14}$ 2.146(3), $\text{Mn}_1\text{-N6}$ 2.045(4), $\text{Mn}_2\text{-O5}$ 1.865(3), $\text{Mn}_2\text{-O12}$ 1.950(3). Die mit Strichen markierten Atome sind mit denen ohne Striche über eine dreizählig Drehachse verknüpft.

Der Komplex hat eine erzwungene C_3 -Symmetrie (Abb. 1). Wie bereits für das Anion von 1 festgestellt wurde, läßt sich der $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-O})_3(\mu_3\text{-Cl})]^6-$ -Kern am besten als eine Mn_4 -Pyramide mit dem Mn^{IV} -Ion Mn2 an der Spitze beschreiben; der $\mu_3\text{-Cl}^-$ -Ligand Cl3 verbrückt die Basisebene, die $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Ionen die restlichen Flächen. Alternativ dazu kann der Kern als stark verzerrtes $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}$ -Cuban aufgefaßt werden. Drei $\mu\text{-OAc}^-$, Cl^- - und py-Liganden vervollständigen die verzerrt oktaedrischen Umgebungen der Metallzentren. Die $\text{Mn}(\mu\text{-Cl})$ -Abstände sind beträchtlich größer als die übrigen Mn-Cl-Abstände (2.627(2) gegenüber 2.237(2) \AA), ein Aspekt, der für die Beantwortung der Frage nach der möglichen Anwesenheit von

Cl^- -Liganden in irgendeinem der S_n -Zustände des PS II, wie sie durch EXAFS-Daten nahegelegt wird^[8], von Bedeutung sein könnte.

Das einzige verfügbare theoretische Modell^[4], um die magnetischen Austauschwechselwirkungen in einem kubischen $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Modellkomplex für den S_2 -Zustand zu berücksichtigen, geht von der Annahme aus, daß ein $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Paar stark antiferromagnetisch zu einem $S=1/2$ -Zustand, dieser ferromagnetisch mit dem $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{III}}$ -Paar und letzteres schwach antiferromagnetisch gekoppelt ist. Die C_3 -Symmetrie von 2 macht diese Annahme für die Erklärung der Magnetochemie von 2 im festen Zustand überflüssig. Wie bei 1^[6] nimmt auch bei 2 das effektive magnetische Moment μ_{eff} pro Molekül mit fallender Temperatur allmählich zu: von $8.66 \mu_B$ bei 301.9 K bis zu einem Maximum von $9.27 \mu_B$ bei 60.0 K; darunter nimmt μ_{eff} bis auf $8.28 \mu_B$ bei 5.0 K ab (Abb. 2a).

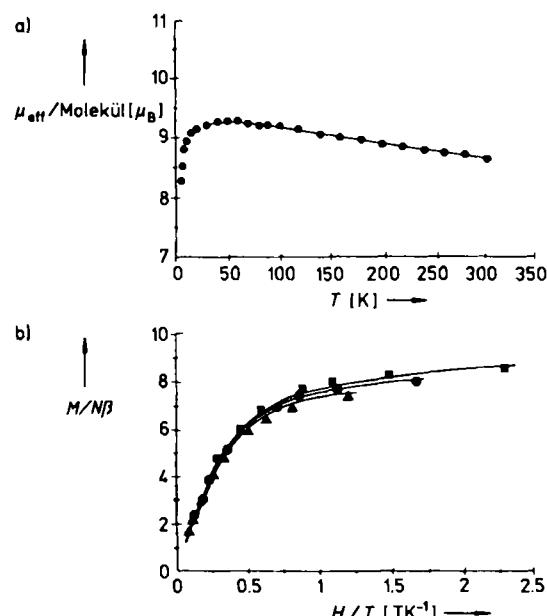


Abb. 2. a) Effektives magnetisches Moment μ_{eff} pro Molekül als Funktion der Temperatur T für 2 bei 1 T . Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, und die durchgezogene Linie wurde durch Anpassung der theoretischen Suszeptibilitätsgleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für $J_1(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-Mn}^{\text{III}}) = -26.8 \text{ cm}^{-1}$, $J_2(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-Mn}^{\text{III}}) = 12.1 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 1.86$ erhalten. Nur die Daten für $T \geq 30 \text{ K}$ wurden berücksichtigt, weil die Abnahme des effektiven Moments bei tieferen Temperaturen auf eine Nullfeld-Aufspaltung zurückzuführen ist. Um die Effekte der Nullfeld-Aufspaltung zu berücksichtigen, wäre die vollständige Diagonalisierung einer 500×500 -Matrix erforderlich gewesen. b) Auftragung der molaren Magnetisierung M von 2 gegen den Quotienten aus der Stärke H des Magnetfelds und der Temperatur T . Die Messungen wurden bei drei Feldstärken durchgeführt: ▲ 2.48 T, ● 3.45 T, ■ 4.5 T. Die drei Linien für jeweils konstante Feldstärke wurden für einen $S=9/2$ -Zustand mit $D = 0.32 \text{ cm}^{-1}$ berechnet.

Ein Vektorkopplungsmodell nach Kambe^[9] wurde für den C_3 -symmetrischen Komplex 2 dadurch erhalten, daß man zuerst die Spinoperatoren für die drei Mn^{III} -Ionen verknüpfte und anschließend die dabei resultierenden Operatoren vektoriell zum Spinoperator des Mn^{IV} -Ions addierte. Keine der Annahmen des alten Modells^[4] wurde hierzu benötigt.

Drei Parameter wurden verwendet, um die aus dem Vektorkopplungsmodell für C_3 -Symmetrie erhaltene Gleichung an die Suszeptibilitätsdaten von 2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anzupassen: J_1 für die drei $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-Mn}^{\text{III}}$ -Austauschwechselwirkungen, J_2 für die $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{III}}$ -Wechselwirkungen und ein mittlerer g -Wert. Eine systematische Untersuchung des gesamten Parame-

terraums (unterschiedliche Vorzeichenkombinationen von J_1 und J_2 , Startwerte usw.) zeigte, daß drei Parametersätze vernünftige Ergebnisse liefern. In der Anordnung J_1, J_2, g sind dies: $-367 \text{ cm}^{-1}, -94.7 \text{ cm}^{-1}, 2.14; 7.4 \text{ cm}^{-1}, -3.6 \text{ cm}^{-1}, 1.86; -26.8 \text{ cm}^{-1}, 12.1 \text{ cm}^{-1}, 1.86$. Die Standardabweichungen bei diesen Parametern wurden zu 5% geschätzt. Diese drei Lösungen weichen nicht nur von der des alten Modells beträchtlich ab (großes negatives $J_1, S=3/2$ -Grundzustand mit nahem angeregtem $S=1/2$ -Zustand), sie unterscheiden sich auch untereinander stark. Die erste ergibt einen $S=7/2$ -Grundzustand mit einem nur 9 cm^{-1} energiereicherem angeregten $S=9/2$ -Zustand. Die zweite Lösung weist einen $S=9/2$ -Grundzustand und einen angeregten $S=7/2$ -Zustand auf, getrennt durch nur 0.5 cm^{-1} , sowie sieben weitere Spinzustände innerhalb von 50 cm^{-1} vom Grundzustand. Dagegen hat die dritte Lösung einen $S=9/2$ -Grundzustand mit dem nächsten angeregten Zustand ($S=7/2$) 226 cm^{-1} über dem Grundzustand. Die dritte Lösung wurde für die Berechnung der durchgezogenen Kurve in Abbildung 2a verwendet.

Zu unserer Überraschung folgte aus den Daten der Magnetisierung von **2**, erhalten über einen Temperaturbereich von 1.8 bis 40 K bei Feldstärken von 2.5 bis 4.5 T, eindeutig ein isolierter $S=9/2$ -Grundzustand (Abb. 2b). Dies ist in Einklang mit dem dritten Satz von Parametern, der aus den Suszeptibilitätsdaten gewonnen wurde. Die Annahme eines isolierten $S=9/2$ -Niveaus als Grundzustand wird dadurch gestützt, daß trotz einiger Veränderungen und einem Verlust an Auflösung bei höherer Temperatur das EPR-Spektrum von **2** (Pulver oder Glas) sowohl bei der Temperatur von flüssigem Helium als auch bei der von flüssigem Stickstoff leicht erhalten wird. Dieses Verhalten wäre für die Vielfalt von Spinzuständen des zweiten Parametersatzes nicht zu erwarten.

Es ist wahrscheinlich, daß alle Merkmale des EPR-Spektrums von **2** (Glas) bei $g \approx 2, 6$ und 9 (ähnlich denen von **1**^[6]) Übergängen zwischen den Komponenten des $S=9/2$ -Grundzustands zuzuschreiben sind, der, wie eine genaue Analyse der Auftragung von M gegen H/T (Abb. 2b) zeigt, eine axiale Nullfeld-Aufspaltung ($D\ddot{S}_2^2$) mit $D = 0.25-0.35 \text{ cm}^{-1}$ erfährt. Ob der S_2 -Zustand von PS II einen Cluster analog dem von **2** enthält, ist noch unklar, aber die vorliegende Arbeit zeigt, daß ein Grundzustand mit großer Spinquantenzahl als Erklärung für die EPRspektroskopischen Eigenschaften des S_2 -Zustands ernstlich in Betracht gezogen werden sollte. Vor kurzem erst konnten wir einen dinuclearen $\text{Mn}^{II}-\text{Mn}^{III}$ -Komplex charakterisieren^[10], der ebenfalls ferromagnetisch gekoppelt ist und einen $S=9/2$ -Grundzustand hat (verifiziert durch Auftragung von M gegen H/T). Das EPR-Spektrum dieses $\text{Mn}^{II}-\text{Mn}^{III}$ -Komplexes ähnelt denen von **1** und **2**.

Eingegangen am 28. Juni 1988 [Z 2832]

- [1] G. Renger, *Angew. Chem.* **98** (1987) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 643; G. C. Dismukes, *Photochem. Photobiol.* **43** (1986) 99; Govindjee, T. Kambara, W. Coleman, *ibid.* **42** (1985) 187; J. Amesz, *Biochim. Biophys. Acta* **726** (1983) 1.
- [2] G. C. Dismukes, Y. Siderer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78** (1981) 274; O. Hansson, L. E. Andreasson, *Biochim. Biophys. Acta* **679** (1982) 261.
- [3] G. C. Dismukes, K. Ferris, P. Watnick, *Photobiochem. Photobiophys.* **3** (1982) 243.
- [4] J. C. de Paula, G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2643; J. C. de Paula, W. F. Beck, G. W. Brudvig, *ibid.* **108** (1986) 4002; J. C. de Paula, J. B. Innes, G. W. Brudvig, *Biochemistry* **24** (1985) 8114.
- [5] O. Hansson, R. Aasa, T. Vanngard, *Biophys. J.* **51** (1987) 825; J.-L. Zimmerman, A. W. Rutherford, *Biochemistry* **25** (1986) 4609.
- [6] J. S. Bashkin, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6502.
- [7] Korrekte Elementaranalyse für $C_{24}H_{38}N_{4.5}O_9Cl_4Mn_4$; Kristallstrukturdaten: Rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$, $T = -155^\circ\text{C}$, $a = b = c =$

$13.031(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 74.81(2)^\circ$, $Z = 2$; Scan-Bereich $6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 1458 unabhängige Reflexe mit $F > 3.00\sigma(F)$, $R = 0.0371$, $R_w = 0.0417$. Alle nicht vom Lösungsmittel stammenden Wasserstoffatome wurden in einer Differenz-Fourier-Transformation lokalisiert und bei der endgültigen Verfeinerung mit isotropen thermischen Parametern berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [8] V. K. Yachandra, R. D. Guiles, A. McDermott, R. D. Britt, S. L. Dexheimer, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochim. Biophys. Acta* **850** (1986) 324.
- [9] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **5** (1950) 48.
- [10] J. S. Bashkin, A. R. Schake, J. B. Vincent, H.-R. Chang, Q. Li, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 700.

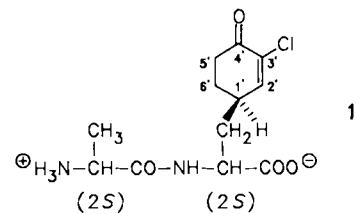
Chlorotetain aus *Bacillus subtilis*, ein antifungisches Dipeptid mit einer ungewöhnlichen chlorhaltigen Aminosäure**

Von **Claudius Rapp**, **Günther Jung***, **Werner Katzer** und **Wolfgang Loeffler**

Professor Theodor Wieland zum 75. Geburtstag gewidmet

Kürzlich isolierten wir aus Kulturen des Bakterienstamms *Bacillus subtilis* ATCC 6633 neue Di- und Tripeptide (Rhizocticine A-D)^[11]. Diese phosphonohaltigen Wirkstoffe zeigten unter anderem fungizide Eigenschaften. Dies war Anlaß für eine systematische Suche nach neuen hydrophilen antifungischen Antibiotica aus der Gattung *Bacillus*.

Eine im Kulturfiltrat von *B. subtilis* BGSC 1E2 gefundene antifungische Aktivität ließ sich durch Di- und Tripeptide kompetitiv antagonisieren. Zur Isolierung des Wirkstoffs aus der Kulturbrühe (nach 84 h Fermentation bei 27°C , komplexes Medium) wurden Methoden, die für hydrophile mikrobielle Metabolite geeignet sind, angewendet. So wurde nach alkoholischer Proteinfällung und Anreicherung durch Adsorption an Aktivkohle eine gelchromatographische Reinigung (CM-Sephadex C-25, Sephadex G-10) durchgeführt. Die Feinreinigung des Antibiotikums erfolgte an Cellulose (Ausbeute 5 mg pro L Kulturfiltrat). Diese amphotere Verbindung konnte als Chlorotetain **1** [(*S*)-Alanyl-(*S*)-3-[*(R)*-3'-chlor-4'-oxo-2'-cyclohexenyl]alanin (Ala-CCAla)] mit der neuartigen chlorhaltigen Aminosäure CCAla identifiziert werden.



Die Aminosäurebestimmung ergab als Bestandteile *L*-Alanin und *L*-Tyrosin. Sie wurde folgendermaßen durchgeführt: Das saure Totalhydrolysat (6 N HCl, 18 h, 110°C) wurde nach Veresterung mit *n*-Propanol und Acetylierung mit Trifluoressigsäureanhydrid (Tfa_2O) gaschromatographisch an Chirasil-Val^[12] analysiert. Das FD-Massenspektrum von **1** zeigt einen $[M + \text{H}]^+$ -Peak bei m/z 289, begleitet

[*] Prof. Dr. G. Jung, Dipl.-Chem. C. Rapp
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Dipl.-Biol. W. Katzer, Prof. Dr. W. Loeffler
Institut für Biologie, Mikrobiologie I der Universität
Auf der Morgenstelle 28, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 323) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.