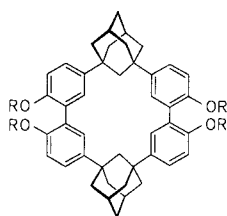


- Karte bestimmt und mit festgelegten, isotropen Temperaturfaktoren verfeinert (Programme SDP und PLUTO). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Auch das Dithiaphan **3** wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert, vgl. [2].
- [9] a) S. C. Swen-Walstra, G. J. Visser, *Chem. Commun.* 1971, 82; b) R. A. Alden, J. Kraut, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 74; c) O. Ermer, *ibid.* 110 (1988) 3747; d) O. Ermer, C.-D. Bödecker, *Chem. Ber.* 114 (1981) 652; e) M. A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhaus, K. Peters, H.-G. von Schnering, C. Rüchardt, *ibid.* 118 (1985) 4665.
- [10] MM2(85)/MMP2-Rechnungen (auf HP 9000/825S SRX) ergaben für **1** eine  $\sigma$ -Spannungsenergie von  $216.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , für **2** eine von  $85.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; semiempirische Berechnungen mit AM1 (auf CONVEX C 220) ergaben für **1** eine SCF-Standardbildungsenthalpie von  $50.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , für **2** eine von  $181.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; wir danken Dipl.-Chem. P. M. Windscheif für die Berechnungen. Spannungsenergien weiterer kleiner, gespannter Cyclophane: F. Bickelhaupt, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 373.
- [11] Dies wird untermauert durch unsere Synthese von Makrocyclen des Typs **6**, die formal durch Ersatz von zwei Benzolringen durch Adamantan-Einheiten im Hexa-*m*-phenylen [17] hervorgehen. Die Schwerlöslichkeit des



6: R = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>COOEt

- Hexa-*m*-phenylen blieb allerdings auch nach dem Einbau der Adamantangerüste weitgehend erhalten. Folgende Makrocyclen wurden massenspektrometrisch nachgewiesen: **6** (R = H): EI-MS,  $m/z$  ber. 636.3228, gef. 636.3259 ( $M^+$ ); **6** (R = CH<sub>3</sub>): EI-MS,  $m/z$  629 ( $M^+$ ); **6** (R = CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): EI-MS,  $m/z$  980 ( $M^+$ ).
- [12] Ungespannte makrocyclische Polyether mit einer Adamantan-Einheit: A. A. Chaikovskaya, T. N. Kudrya, A. M. Pinchuk, *Zh. Org. Khim.* 25 (1989) 2000.
- [13] N. Lozac'h, A. L. Goodson, *Angew. Chem.* 96 (1984) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 1.
- [14] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* 26 (1970) 5847.
- [15] W. P. Roberts, G. Shoham, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4895.
- [16] L. A. Paquette, M. A. Kesselmayr, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1258.
- [17] H. A. Staab, F. Binnig, *Chem. Ber.* 100 (1967) 293.

## Niedrigdimensionale Polychalcogenid-Verbindungen: Die ungewöhnlichen Strukturen von $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ und $[\text{AuSe}_{13}]_n^{3n-}$ \*\*

Von Younbong Park und Mercouri G. Kanatzidis \*

Festkörperverbindungen mit den vielseitig verwendbaren Polychalcogenido-Liganden  $\text{Q}_2^{2-}$  sind selten, da diese Liganden thermisch instabil sind und bei den für Festkörperreaktionen üblichen hohen Temperaturen Chalcogen freisetzen. Dagegen ist die Synthese von molekularen Polychalcogeniden unter Normalbedingungen ein aktuelles Forschungsgebiet<sup>[1]</sup>. Wir glauben, daß im „mittleren“ Temperaturbereich zwischen 150 und 350 °C eine Vielzahl interessanter Polychalcogenid-Verbindungen als Intermediate gebildet werden und auch identifiziert werden können, wenn geeignete Solventien (z. B. Salzschnmelzen) zur Verfügung stehen. Dieser Temperaturbereich ist bisher weder für die Synthese von

Festkörper- noch von Molekülverbindungen genutzt worden<sup>[2]</sup>, da die normalerweise für Reaktionen nahe Raumtemperatur verwendeten (nicht)wäßrigen Lösungsmittel nicht geeignet sind und „echte“ Festkörperreaktionen noch nicht stattfinden. Dies trifft insbesondere für die Chalcogenid-Chemie zu<sup>[3]</sup>. Früher wurden zur Herstellung von Kristallen binärer Halbleitermaterialien<sup>[4, 5]</sup> bei hohen Temperaturen ( $T > 700^\circ\text{C}$ ) Salzschnmelzen verwendet. Insbesondere Alkalimetall-Polychalcogenide haben sehr niedrige Schmelzpunkte<sup>[6]</sup> (um  $150^\circ\text{C}$ ) und können nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Reagens (d. h. als Chalcogen- und Alkalimetall-Donatoren) dienen. Kürzlich wurde berichtet, daß in Polychalcogenid-Schnmelzen bei  $210\text{--}375^\circ\text{C}$  Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{S}_{14}$ <sup>[7]</sup>,  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Se}_8$ <sup>[8]</sup>,  $\text{K}_3\text{Nb}_2\text{Se}_{11}$ <sup>[9]</sup>,  $\alpha$ ,  $\beta$ - $\text{KCuS}_4$ <sup>[10]</sup>,  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Q}_4$ <sup>[11]</sup> ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) und  $\text{K}_2\text{Hg}_6\text{S}_7$ <sup>[12]</sup> gebildet werden. Wir berichten jetzt über zwei bemerkenswerte Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{KAuSe}_5$ , **1** und  $\text{KAu}_3\text{Se}_{13}$ , **2**, die durch eine Reaktion in der Salzschnmelze bei  $250^\circ\text{C}$  dargestellt wurden. Die Strukturen von **1** und **2**, den ersten Gold-Polyselenid-Festkörperverbindungen, wurden röntgenstrukturanalytisch bestimmt.

Die Struktur von **1** (Abb. 1) besteht aus einer kovalent verknüpften Kette aus  $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ -Anionen und  $\text{K}^+$ -Gegen-

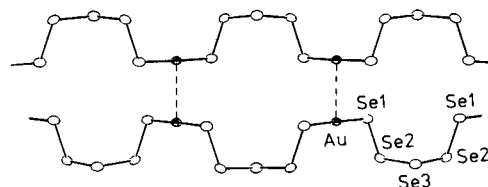


Abb. 1. ORTEP der Struktur der  $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ -Ketten. Gut ist die über kurze  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte herbeigeführte „Dimerisierung“ zu erkennen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Au-Se1}$  2.410(4),  $\text{Se1-Se2}$  2.363(6),  $\text{Se2-Se3}$  2.343(5);  $\text{Se1-Se2-Se3}$   $104.2(2)$ ,  $\text{Se2-Se3-Se2}$   $104.2(3)$ ,  $\text{Au-Se1-Se2}$   $101.4(2)$ .

ionen. Die  $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ -Ketten enthalten  $\text{Se}_3^{2-}$ -Anionen, die zwei Au-Atome über terminale Se-Atome verbrücken. Die  $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ -Einheiten können formal als Derivat von  $[\text{AuSe}]_n^{n-}$ <sup>[13]</sup> angesehen werden, in dem die  $\text{Se}^{2-}$ -Ionen durch  $\text{Se}_3^{2-}$ -Liganden ersetzt sind. Die  $\text{Au}^+$ -Zentren sind mit Se-Au-Se-Winkeln von  $179.0(2)^\circ$  linear koordiniert. Die  $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ -Ketten besitzen kein Symmetriezentrum, haben aber eine senkrechte Spiegelebene durch das  $\text{Se3}$ -Atom. Die Ketten in **1** liegen parallel zur kristallographischen *c*-Achse. Wie Abbildung 1 zeigt, bestehen Wechselwirkungen zwischen den Ketten, wobei durch enge  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte von  $2.950(3)$  Å dimere Einheiten gebildet werden<sup>[14]</sup>. Die  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte sind deutlich kürzer als die in  $\text{KAuSe}$ <sup>[13]</sup> und  $\beta$ - $\text{AuSe}$ <sup>[15]</sup> und vergleichbar denen in  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$ <sup>[14a]</sup>. Verbindung **1** ist ein schönes Beispiel für  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen im Festkörper.  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen sind noch nicht vollständig verstanden. Normalerweise führt die Wechselwirkung zwischen zwei gefüllten Metallorbitalen durch Bildung eines bindenden und eines antibindenden Molekülorbitals nicht zu einem bindenden Zustand. Jüngste theoretische Untersuchungen ergaben jedoch eine beträchtliche „Einmischung“ von s- und p-Anteilen (von leeren s- und p-Orbitalen) in die Metallorbitale mit vorwiegend d-Charakter<sup>[16]</sup>. Diese Hybridisierung führt gleichzeitig zu einer stärker bindenden und einer weniger stark antibindenden M-M-Wechselwirkung, also insgesamt zu einer Stabilisierung.

Die Au-Se-Bindungslängen (2.410(4) Å) sind mit denen in  $\text{KAuSe}$ <sup>[13]</sup> (2.414(1) Å) vergleichbar. Die durchschnittlichen Se-Se-Abstände in  $\text{KAuSe}$ , **1** liegen im normalen Bereich

[\*] Prof. M. G. Kanatzidis, Y. Park  
Department of Chemistry and  
Center for Fundamental Materials Research  
Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation mit einem Presidential Young Investigator Award (CHE-8958451) gefördert.

(2.353(6) Å) und sind mit denen in anderen Polyselenid-Komplexen vergleichbar<sup>[1]</sup>. Die kürzesten K···Se-Abstände in **1** sind K1-Se1 (3.339(4) Å) und K2-Se1 (3.384(4) Å). Die Struktur von K<sub>3</sub>AuSe<sub>13</sub> (Abb. 2) ist noch ungewöhnlicher. Es handelt sich bei ihr um eine Au<sup>3+</sup>-Verbindung, die

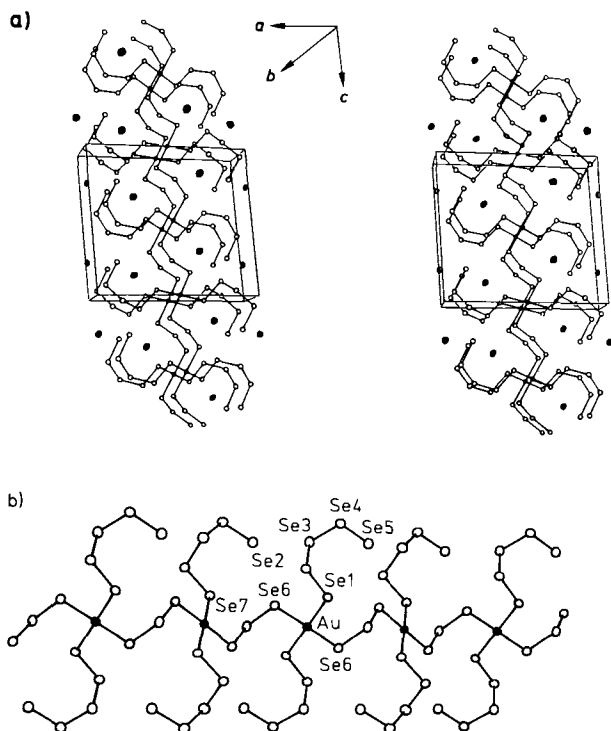


Abb. 2. ORTEP der Struktur der  $[\text{AuSe}_{13}]^{3-}$ -Ketten. a) Stereobild der Elementarzelle. ●: K, ○: Au, ○: Se. b) Einzelne Kette. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Au-Se1 2.465(2), Au-Se6 2.485(2), Se1-Se2 2.349(3), Se2-Se3 2.368(3), Se3-Se4 2.348(3), Se4-Se5 2.343(3), Se6-Se7 2.351(3); Se1-Au-Se1 180, Se6-Au-Se6 180, Se1-Au-Se6 90.82(6), Se1-Au-Se6 89.19(6), Au-Se1-Se2 111.9(1), Au-Se6-Se7 108.92(8), Se3-Se4-Se5 109.2(1), Se-Se-Se 105 (Durchschnittswert).

zentrosymmetrische, parallel zur *c*-Achse angeordnete  $[\text{Au}(\text{Se}_3)(\text{Se}_5)_2]^{3-}$ -Ketten enthält. Die Ketten werden durch eine Zusammenlagerung von quadratisch-planar koordinierten Au<sup>3+</sup>-Zentren (Symmetriezentrum) mit zwei transständigen Se<sub>3</sub><sup>2-</sup>- und verbrückenden Se<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Liganden gebildet. Die Verbrückung durch die Se<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Liganden in **2** erfolgt ähnlich wie die durch die Se<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Einheiten in **1**. Die Au···Se-Abstände in **2** sind gut mit den entsprechenden Abständen in AuSe<sup>[15]</sup> (2.48 Å) und in  $[\text{Au}_2\text{Se}_{10}]^{2-}$ <sup>[17]</sup> (2.45 Å) vergleichbar. Anders als in **1** liegen in **2** keine engen Au···Au-Kontakte vor. Ausgewählte Bindungslängen in K<sub>3</sub>AuSe<sub>13</sub> sind in der Legende der Abbildung 2 aufgeführt. Die K<sup>+</sup> Ionen befinden sich in den durch Se-Atome in den Polyselenid-Ketten gebildeten Hohlräumen. Bei **2** handelt es sich um die erste Festkörperverbindung, die sowohl Se<sub>3</sub><sup>2-</sup>- als auch Se<sub>5</sub><sup>2-</sup>-Liganden enthält, und – soweit uns bekannt ist – um die bisher selenreichste Goldverbindung. Formal können die  $[\text{Au}(\text{Se}_3)(\text{Se}_5)_2]^{3-}$ -Ketten als Produkt einer oxidativen Addition von einer Se<sub>10</sub><sup>2-</sup>-Kette an die Au<sup>+</sup>-Atome einer hypothetischen, zu  $[\text{AuSe}_3]^{n-}$  homologen  $[\text{AuSe}_5]^{n-}$ -Kette angesehen werden. Die  $[\text{Au}(\text{Se}_3)(\text{Se}_5)_2]^{3-}$ -Kette enthält darüber hinaus das erste Beispiel für ein *einzähniges*, langes Polyselenid (Se<sub>5</sub><sup>2-</sup>), in dem zwar ein Ende an ein Übergangsmetall koordiniert ist, das andere jedoch nur elektrostatisch mit einem Alkalimetall-Ion wechselwirkt. Normalerweise fungiert Se<sub>5</sub><sup>2-</sup> als zweizähniger Ligand: entweder verbrückend wie in **1**,  $[\text{V}_2\text{Se}_{13}]^{2-}$ <sup>[18]</sup> und  $[\text{In}_2\text{Se}_{21}]^{4-}$ <sup>[19]</sup> oder als Chelatligand wie in  $[\text{Fe}_2\text{Se}_{12}]^{2-}$ <sup>[20]</sup> und  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$ <sup>[21]</sup>.

Überraschenderweise bildet sich **2** durch einfache Variation des Verhältnisses K<sub>2</sub>Se:Au:Se von 2:1:8 (bevorzugte Bildung von **1**) nach 1.8:1:8. Der geringfügige K<sub>2</sub>Se-Unterschub führt zu einer anderen Zusammensetzung der K<sub>2</sub>Se-Schmelze, welche (verglichen mit der für die Synthese von **1** verwendeten) im Durchschnitt längere Polyselenid-Ketten enthält. Diese längeren Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ketten sollten stärker oxidierend wirken als die kürzeren, was mit der Bildung der Au<sup>3+</sup>-Verbindung **2** in Einklang steht. Unsere Ergebnisse unterstreichen die Komplexität dieser Reaktionsmischungen und das delicate Zusammenspiel von Koordinations- und Redox-Gleichgewichten zwischen verschiedenen Au<sup>m+</sup>- (*m* = 1, 3) und Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Spezies. Derartige Effekte wurden bereits früher bei der Untersuchung molekularer Au/Se-Komplexe<sup>[17]</sup> in Lösung und bei Raumtemperatur festgestellt. Der Einfluß der Zusammensetzung der Polychalcogenid-Schmelze auf die (K/Au/Se)-Produkte wird weiter untersucht.

### Arbeitsvorschriften

KAuSe<sub>13</sub> **1**: 0.157 g (1.00 mmol) K<sub>2</sub>Se, 0.098 g (0.50 mmol) Au-Pulver (99.95%, Cerac) und 0.316 g (4.00 mmol) Se-Pulver (99.5%, Aldrich) wurden in einem Pyrex-Rohr vermischt, unter Vakuum (ca. 10<sup>-3</sup> Torr) eingeschmolzen und 99 h bei 250 °C gehalten. Anschließend wurde in 2 K h<sup>-1</sup>-Intervallen auf Raumtemperatur abgekühlt. Die rotbraunen, nadelförmigen Kristalle wurden in 74% Ausbeute nach Entfernen des überschüssigen Kaliumpolyselenids mit Wasser unter Inertgas erhalten.

K<sub>3</sub>AuSe<sub>13</sub> **2**: Wie oben beschrieben, jedoch K<sub>2</sub>Se:Au:Se = 1.8:1:8; 57% Ausbeute. K, Au und Se wurde halbquantitativ mit EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) bestimmt, auch die Homogenität der Produkte ist elektronenmikroskopisch nachgewiesen.

Eingegangen am 21. Februar 1990 [Z 3812]

- [1] a) A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 89–122; b) M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **97** (1985) 745–760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 742–757; c) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck; d) M. G. Kanatzidis, *Comments Inorg. Chem.* **10** (1990) 161–165.
- [2] Nicht eingeschlossen ist die Hydrothermalsynthese, die ebenfalls bei hohen Drücken mit Lösungsmitteln arbeitet. Die Synthese von Chalcogeniden unter diesen Bedingungen ist allerdings bisher auch nicht erforscht. Für Beispiele siehe: a) W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **562** (1988) 23–30; b) W. S. Sheldrick, H.-J. Hauser, *ibid.* **557** (1988) 98–104; c) *ibid.* **557** (1988) 105–111.
- [3] a) L. E. J. Roberts: *MTP Int. Rev. Sci. Solid State Chemistry* **10**, 241; b) W. Bronger, *Angew. Chem.* **93** (1981) 12–23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 52–62; c) A. Meerschaut, P. Gressier, L. Guemas, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **51** (1984) 307–314; d) P. Böttcher, *Angew. Chem.* **100** (1988) 781, 794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 759–772; e) B. Krebs, *ibid.* **95** (1983) 113–134 bzw. **22** (1983) 113–134.
- [4] a) D. Elwell, H. J. Scheel: *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, London 1975; b) G. J. Janz (Hrsg.): *Molten Salts Handbook*, Academic Press, New York 1967; c) G. Mamantov: *Molten Salts*, Marcel Dekker, New York 1969.
- [5] a) H. J. Scheel, *J. Cryst. Growth* **24/25** (1974) 669–673; b) R. Sanjines, H. Berger, F. Levy, *Mater. Res. Bull.* **23** (1988) 549–553; c) R. W. Garner, W. B. White, *J. Cryst. Growth* **7** (1970) 343–347.
- [6] a) W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **241** (1939) 281–304; b) T. G. Pearson, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1931**, 1304–1314.
- [7] S. A. Sunshine, D. Kang, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6202–6204.
- [8] D. Kang, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 549–551.
- [9] S. Schreiner, L. E. Aleandri, D. Kang, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 392–393.
- [10] M. G. Kanatzidis, Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3767–3769.
- [11] M. G. Kanatzidis, Y. Park, *Chem. Mater.* **2** (1990) 99–101.
- [12] a) Kristalldaten für KAuSe<sub>13</sub> **1**: orthorhombisch *I* bam, *Z* = 8, *a* = 8.625(6), *b* = 11.293(9), *c* = 16.425(11) Å, *V* = 1600(3) Å<sup>3</sup>, 23 °C. 2θ<sub>max</sub>(MoKα) = 46°. Gemessene Reflexe: 719. Unabhängige Reflexe: 536. Reflexe mit *F*<sub>o</sub><sup>2</sup> > 3σ(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>): 382, 37 Variable, 5 Atome. μ = 413 cm<sup>-1</sup>. *R* = 0.057 und *R*<sub>w</sub> = 0.071. b) Kristalldaten für K<sub>3</sub>AuSe<sub>13</sub> **2**: monoklin, *P2/c*, *Z* = 2, *a* = 14.949(6), *b* = 4.858(2), *c* = 13.723(5) Å, β = 93.86(3), *V* = 994(1) Å<sup>3</sup>, 23 °C. 2θ<sub>max</sub>(MoKα) = 48°. Gemessene Reflexe: 1918. Unabhängige Reflexe 1570. Reflexe mit *F*<sub>o</sub><sup>2</sup> > 3σ(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>): 1167, 81 Variable, 10 Atome. μ = 316 cm<sup>-1</sup>. *R* = 0.044 und *R*<sub>w</sub> = 0.050. Empirische Absorptionskorrektur. Weitere Angaben zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaft-

lich-technische Information GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS-54566, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] K. O. Klepp, W. Bronger, *J. Less-Common Met.* 127 (1987) 65–71.  
 [14] a) M. Jansen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1136–1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1098–1111; b) F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *ibid.* 100 (1988) 1600–1602 bzw. 27 (1988) 1542–1544; c) M. N. I. Kahn, C. King, D. D. Heinrich, J. P. Fackler, Jr., L. C. Porter, *Inorg. Chem.* 28 (1988) 2150–2154; d) J. P. Fackler, Jr., L. C. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2750–2751.  
 [15] Diese Verbindungen enthalten sowohl lineare  $\text{Au}^{\oplus}$ - als auch quadratisch-planare  $\text{Au}^{3\oplus}$ -Zentren. Die Durchschnittswerte für die  $\text{Au}^{\oplus}$ -Se- und  $\text{Au}^{3\oplus}$ -Se-Bindungslängen betragen 2.42 bzw. 2.48 Å. A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less-Common Met.* 48 (1976) 89.  
 [16] a) K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2120–2127; b) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *ibid.* 17 (1978) 2187–2189.  
 [17] M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4667–4669.  
 [18] C.-N. Chau, R. W. M. Wardle, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2740–2741.  
 [19] M. G. Kanatzidis, S. Dhirga, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2024–2026.  
 [20] H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem. Acta* 89 (1984) L11–L13.  
 [21] D. Fenske, J. Adel, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 931–933.

## Hydrogenobyrynsäure: Zur Gewinnung, Biosynthese und Funktion\*\*

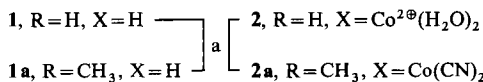
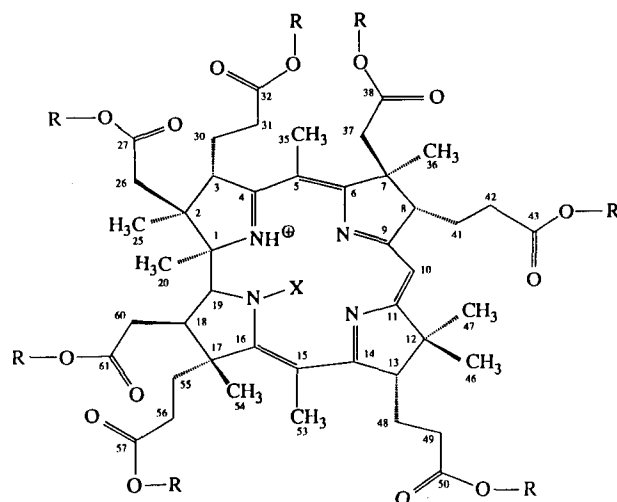
Von Francis Blanche\*, Denis Thibaut, Denise Frechet, Marc Vuilhorgne, Joel Crouzet, Béatrice Cameron, Kersten Hlineny, Ute Traub-Eberhard, Maureen Zboron und Gerhard Müller\*

Hydrogenobyrynsäure **1**, das cobaltfreie Analogon des tetrapyrrolischen Vitamin- $\text{B}_{12}$ -Grundkörpers Cobyrynsäure **2**, ist erstmals in einem Bakterium, dem  $\text{B}_{12}$ -Produzenten *Pseudomonas denitrificans* SC 510<sup>[1]</sup>, entdeckt worden; zur Gewinnung haben wir ein biosynthetisches Verfahren entwickelt, über das wir hier berichten. Bemerkenswert ist, daß **1** a) in einem nicht photosynthetisierenden Bakterium<sup>[2]</sup>, b) sowohl bei cobalthaltiger als auch -freier Kultivierung und c) intrazellulär an einem hierfür spezifischen Protein *bP* gebunden auftritt. Der biosynthetische Zugang zu **1** eröffnet neue Perspektiven für Studien zur Biosynthese von **1** und **2** und zur Frage, ob und wie sich die Biosynthesewege dieser beiden Verbindungen unterscheiden; über erste Experimente wird berichtet.

Das **1** führende Protein *1-bP* wurde isoliert und gereinigt<sup>[3]</sup>. *1-bP* ist rotorange, im SDS-Polyacrylamid-Elektropherogramm die einzige Bande, entsprechend 23 kD, und die ersten 15 Aminosäuren am  $\text{NH}_2$ -Terminus können sauber sequenziert werden. Da **1** durch Hitzebehandlung (70 °C, 10 min) von *1-bP* freigesetzt wird, liegt eine nicht kovalente Protein/Pigment-Bindung vor. Zur Gewinnung von **1** wird *1-bP* oder der aus 100 g Bakterienfeuchtmasse gewonnene Rohextrakt<sup>[3a]</sup> hitzebehandelt, zentrifugiert und im Überstand vorliegendes **1** an DEAE-Sephadex A-25 (0.5 × 1 cm, 0.1 M Phosphatpuffer, pH 7.0) fixiert. Nach Waschen mit 20 mL 0.3 M Phosphatpuffer, pH 7.0, wird **1** mit 10 mL wäßriger 1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  eluiert und auf LiChroprep RP-18 (0.5 × 2 cm) gegeben. Dann wird mit 10 mL 0.25 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

gewaschen und **1** mit  $\text{H}_2\text{O}/t\text{BuOH}$  (9:1, v/v) eluiert; lyophilisiertes **1** wird lichtgeschützt bei –20 °C trocken gelagert. Ausbeute 100 µg **1** pro 100 g Bakterienfeuchtmasse. Zur Gewinnung des Heptamethylesters **1a** wird **1** 48 h mit  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (100:5, v/v) stehengelassen und **1a** wie beschrieben isoliert<sup>[5]</sup>.

Gleiche Spektren und Analysenwerte (UV/VIS, Circular-dichroismus, Fluoreszenz, FAB-MS,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR, Elektrophoresen und Dünnschichtchromatographie (DC) von authentischem **2** (aus *P. shermanii*<sup>[4]</sup>) und der nach chemischer Cobalt-Incorporation<sup>[5]</sup> aus **1** gewonnenen Verbindung beweisen die Struktur von **1** (Schema 1). Die Spek-



Schema 1. a: 1 µmol **1** bzw. **2** in 5 mL  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (100:5, v/v, entgast) 48 h bei Raumtemperatur im Dunkeln, Stehenlassen, dann Extraktion und DC wie beschrieben [4, 5]. Reaktionsbedingungen für **1** → **2** → **2a** und chromatographische Reinigungen wie beschrieben [4, 5].

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) von Hydrogenobyrynsäure in  $\text{D}_2\text{O}$  und Zuordnung [a]. Position der C-Atome vgl. Schema 1 [6b].

Position	$\delta(^{13}\text{C})$ [b]	$\delta(^1\text{H})$ [c]	Position	$\delta(^{13}\text{C})$ [b]	$\delta(^1\text{H})$ [c]
1	81.1 (s)		30	27.1 (t)	1.75, 1.85
2	47.0 (s)		31	36.0 (t)	2.08, 2.15
3	56.8 (d)	3.45	32	183.2 (s)	
4	180.5 (s)		35	15.0 (q)	1.95
5	105.7 (s)		36	20.0 (q)	1.3
6	164.4 (s)		37	47.8 (t)	2.35
7	48.2 (s)		38	179.7 (s)	
8	54.7 (d)	3.25	41	26.8 (t)	1.65, 1.85
9	173.5 (s)		42	39.0 (t)	2.05
10	90.3 (d)	5.43	43	181.0 (s)	
11	188.5 (s)		46	32.0 (q)	0.95
12	49.4 (s)		47	20.0 (q)	1.15
13	54.1 (d)	2.92	48	54.1 (t)	1.75, 1.85
14	177.4 (s)		49	27.4 (t)	1.8
15	103.7 (s)		50	183.0 (s)	
16	180.8 (s)		53	15.0 (q)	1.95
17	58.6 (s)		54	20.5 (q)	1.15
18	42.0 (d)	2.72	55	33.7 (t)	1.75, 2.05
19	68.6 (d)	4.00	56	34.3 (t)	1.75, 2.35
20	23.0 (q)	1.1	57	182.6 (s)	
25	17.2 (q)	1.2	60	37.2 (t)	2.3, 2.55
26	47.0 (t)	2.05	61	182.9 (s)	
27	180.6 (s)				

[a] Die Spektren sind in  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem Bruker-AM-400-Gerät aufgezeichnet worden;  $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz. Die HDO-Resonanz wurde durch „Gated Decoupling“ unterdrückt. [b] Zuordnung durch heteronucleare Korrelationsexperimente [10, 11], optimiert für normale (130 Hz) und Fernkopplung (10 Hz). [c] Abgeleitet von homonuclearen COSY [12] und RELAY-2D-Experimenten [13].

[\*] Dr. F. Blanche, D. Thibaut, D. Frechet, M. Vuilhorgne, Dr. J. Crouzet, B. Cameron  
 Centre de Recherche de Vitry, Rhône-Poulenc Santé  
 BP 14, F-94403 Vitry-sur-Seine (Frankreich)  
 Dr. G. Müller, Dipl.-Biol. K. Hlineny, Dipl.-Chem. U. Traub-Eberhard, Dipl.-Chem. M. Zboron  
 Institut für Organische Chemie,  
 Biochemie und Isotopenforschung der Universität  
 Azenbergstraße 18, D-7000 Stuttgart

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. J. Lunel (Rhône-Poulenc-Santé) danken wir für die Förderung der Zusammenarbeit.