

verwandten Polyhydroxyverbindungen und phosphorylierten Derivaten akzeptiert. Obwohl die Diastereoselektivität für bestimmte Substratklassen eingeschränkt sein kann und eine sorgfältige Auswahl von Substitutionsmustern erforderlich mag, bieten sich diese Aldolasen aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit und Anwendungsbreite als leistungsfähige enzymatische Katalysatoren für die Organische Synthese an.

Allgemein profitiert die Methode der enzymatischen Aldoladdition vom hohen Grad an gleichzeitiger asymmetrischer Induktion an zwei Stereozentren, den milden Reaktionsbedingungen und der fehlenden Notwendigkeit, funktionelle Gruppen zu schützen. Die praktischen Beschränkungen liegen immer noch in der Kontrolle über die vierte, bis jetzt noch unzugängliche (3*S*,4*S*)-Aldol-Diastereochemie und der inhärenten Begrenzung auf Produkte vom Ketose-Typ<sup>[14]</sup>. Unsere Anstrengungen richten sich deshalb darauf, sowohl die TagA als auch Ketose→Aldose-Isomerasen mit DNA-Rekombinationsmethoden verfügbar zu machen.

### Experimentelles

Eine wäßrige Lösung von D-Glycerinaldehyd **3** (25 mmol in 300 mL) wurde mit einer frisch auf pH 6.8 eingestellten DHAP-Lösung **9** (20 mmol in 200 mL) vereinigt. Die Mischung wurde mit RhuA (100 U) bei Raumtemperatur unter Verfolgung des Umsatzes durch Dünnschichtchromatographie (2-Propanol/ges. Ammoniak Wasser 6:4:2) und enzymatischem Assay auf DHAP für 24 h inkubiert. Das Produkt wurde an einen Ionenaustauscher (Dowex AG1-X8, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 100 mL) gebunden und mit 200 mM Triethylammoniumbicarbonat-Puffer eluiert. Nach Ionenaustausch mit Dowex AG50W-X8 (H<sup>+</sup>) und Neutralisieren mit Cyclohexylamin wurde das Produkt aus Ethanol (90%) als Bis(cyclohexylammonium)-α-D-sorbypyranose-1-phosphat **18** farblos kristallisiert; Ausbeute 7.71 g (84%); Fp = 158 °C; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 8.0 (H<sub>2</sub>O, c = 1); <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, D<sub>2</sub>O, TSPNa, pH 7.0) δ = 3.56 (d, 3-H), 3.62–3.76 (m, 4-, 5-, 6-H), 3.78 (dd, 1-H<sub>A</sub>), 3.87 (dd, 1-H<sub>B</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, D<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CN, pH 7.0) δ = 62.2 (C-6), 66.5 (C-1, J<sub>C-P</sub> = 3.7 Hz), 70.0 (C-5), 71.2 (C-4), 74.0 (C-3), 98.1 (C-2, J<sub>C-P</sub> = 7.3 Hz).

Eingegangen am 12. Dezember 1990,  
veränderte Fassung am 13. Februar 1991 [Z 4322/4323]

CAS-Registry-Nummern:

1, 141-46-8; 2, 3913-64-2; 3, 453-17-8; 4, 497-09-6; 5, 2134-29-4; 6, 50-00-0; 7, 75-07-0; 8, 123-38-6; 9, 123-72-8; 10, 78-84-2; 11, 6367-37-9; 12, 692-29-5; 13, 1121-60-4; 14, 2547-08-2; 15, 7721-50-8; 16, 444-09-7; 17, 92418-41-2; 18, 2650-47-7; 19, 92418-40-1; 20, 19456-80-5; 21, 133007-25-7; 22, 132959-24-1; 23, 132959-25-2; 24, 2547-10-6; 25, 89195-02-8; 26, 133007-26-8; 27, 132959-26-3; 28, 132959-27-4; 29, 132959-28-5; 30, 132959-29-6; 31, 132959-30-9; 32, 132959-31-0; 33, 132959-32-1; 34, 132959-33-2; 35, 132959-34-3; 36, 132959-35-4; 37, 132959-36-5; 38, 132959-37-6; DHAP, 57-04-5; t-Rhamulose-1-phosphat-Aldolase, 9054-58-4; t-Fucose-1-phosphat-Aldolase, 9024-54-8.

- [1] a) G. M. Whitesides, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* 97 (1985) 617–720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1985) 617–638; b) E. J. Toone, E. S. Simon, M. D. Bednarski, G. M. Whitesides, *Tetrahedron* 45 (1989) 5365–5422.
- [2] a) M. D. Bednarski, E. S. Simon, N. Bischofberger, W.-D. Fessner, M.-J. Kim, W. Lees, T. Saito, H. Waldmann, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 627–635; b) J. R. Durrwachter, D. G. Drueckhammer, K. Nozaki, H. M. Sweers, C.-H. Wong, *ibid.* 108 (1986) 7812–7818; c) C. H. von der Osten, A. J. Sinskey, C. F. Barbas, R. L. Pederson, Y.-F. Wang, C.-H. Wong, *ibid.* 11 (1989) 3924–3927; d) A. Straub, F. Effenberger, P. Fischer, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 3926–3932; e) M. Schultz, H. Waldmann, H. Kunz, W. Vogt, *Liebigs Ann. Chem.* 1990, 1019–1024; f) H. P. Brokamp, M. R. Kula, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 7123–7126.
- [3] J. Badia, L. Baldomá, J. Aguilar, A. Boronat, *FEMS Microbiol. Lett.* 65 (1989) 253–258.
- [4] 1 Unit katalysiert die Spaltung von 1 μmol t-Ketose-1-phosphat pro Minute bei 25 °C; photometrisch anhand der NADH-Oxidation in einem gekoppelten Assay mit der Glycerophosphatdehydrogenase bestimmt.
- [5] Ausgehend von der N-terminalen Aminosäuresequenz (E. Schiltz, W.-D. Fessner, unveröffentlichte Ergebnisse) konnte der zugehörige Leserahmen und die DNA-Anfangssequenz für das RhuA-Enzym identifiziert werden (J. Aguilar et al., unveröffentlichte Ergebnisse). Mit dieser Information gelang die Konstruktion eines tac-Promotor-kontrollierten Überexpressionssystems ähnlich dem für die FucA beschriebenen (G. Sinerius, W.-D. Fessner, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [6] Y.-M. Chen, Z. Lu, E. C. C. Lin, *J. Bacteriol.* 171 (1989) 6097–6105.
- [7] K. Proba, *Dissertation*, Universität Freiburg, in Vorbereitung. Die Richtigkeit der Sequenz des fucA-Inserts wurde durch vollständige Dideoxy-Sequenzierung gesichert; M. Dreyer, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg 1991.

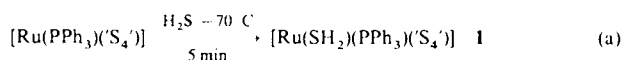
- [8] Überexpression der FucA und Substratassays für eine begrenzte Anzahl an Aldehyden mit ungereinigtem Enzym wurden kürzlich berichtet: A. Ozaki, E. J. Toone, C. H. von der Osten, A. J. Sinskey, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4970–4971.
- [9] DHAP wurde auf chemischem Weg in Abwandlung des Literaturverfahrens (F. Effenberger, A. Straub, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1641–1644) über die entsprechenden Methylacetale hergestellt. Dadurch wird ein Produkt von ≥ 95% Reinheitsgrad erreicht bei ≤ 5% anorganischem Phosphat (anstatt 80% Reinheit, 20% P<sub>i</sub>). G. Sinerius, A. Schneider, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg 1990.
- [10] Alle Produkte sind durch ihre Spektren charakterisiert (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, IR). Für die kristallinen Verbindungen wurden befriedigende Analysenwerte erhalten (C, H, P).
- [11] Erhalten durch enzymatische Phosphorylierung entsprechender Ketozucker. A. Schneider, J. Badia, W.-D. Fessner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] J. Badia, R. Gimenez, L. Baldomá, E. Barnes, W.-D. Fessner, J. Aguilar, *J. Bacteriol.*, im Druck.
- [13] D. J. Hupe in M. I. Page, A. Williams (Hrsg.): *Enzyme Mechanisms*, The Royal Society of Chemistry, London 1987, S. 324–332.
- [14] Eine Synthese von Aldosen aus Dialdehydderivaten, unter Strukturveränderung und formaler „Inversion“ stereochemischer Symbole, wurde ebenfalls vorgeschlagen: C. W. Borysenko, A. Spaltenstein, J. A. Straub, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9275–9276.

## Nachweis starker S–H···S-Brücken in [Ru(SH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)('S<sub>4</sub>')·THF, dem ersten röntgenographisch charakterisierten H<sub>2</sub>S-Komplex\*\*

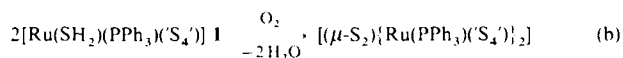
Von Dieter Sellmann\*, Peter Lechner, Falk Knoch und Matthias Moll

Die Wechselwirkung von H<sub>2</sub>S, HS<sup>−</sup> sowie S<sup>2−</sup> mit Übergangsmetallen ist der Primärschritt bei der Bildung von Enzymen wie Ferredoxinen oder Nitrogenasen. Hier wie auch bei der Metallenzym-katalysierten SO<sub>4</sub><sup>2−</sup>/H<sub>2</sub>S-Umwandlung im biologischen Schwefelkreislauf werden H<sub>2</sub>S-Komplexe als Intermediate angenommen. Solche Komplexe konnten jedoch wegen ihrer großen Reaktivität<sup>[1, 2a]</sup> bisher nur in Ausnahmefällen nachgewiesen<sup>[2b, f, g]</sup> oder isoliert<sup>[2a–e]</sup>, aber noch nie röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Dadurch unterscheiden sie sich von den zahlreichen, gut charakterisierten H<sub>2</sub>O-Komplexen.

Es ist uns nun gelungen, den einkernigen H<sub>2</sub>S-Komplex [Ru(SH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)('S<sub>4</sub>')·1 aus [Ru(PPh<sub>3</sub>)('S<sub>4</sub>')]<sup>[3]</sup> zu erhalten



[Gl. (a)], der auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte (Abb. 1a)<sup>[4]</sup>. **1** fällt beim Umkristallisieren aus H<sub>2</sub>S-gesättigtem THF als 1·THF in gelborangen Kristallen an und ist im Massenspektrometer unzersetzt ionisierbar. Im Gegensatz zum außerordentlich labilen, solvatfreien **1** ist 1·THF bei 25 °C stabil und spaltet erst im Vakuum langsam H<sub>2</sub>S ab. Beide Verbindungen werden durch O<sub>2</sub> rasch zum türkisfarbenen [(μ-S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>{Ru(PPh<sub>3</sub>)('S<sub>4</sub>')<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> oxidiert<sup>[5]</sup> [Gl. (b)].



[\*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. P. Lechner, Dr. F. Knoch, Dr. M. Moll  
Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen

[\*\*] ('S<sub>4</sub>')<sup>2+</sup> = 2,2'-(Ethyldithio)bis(thiophenolat). Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 64. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Hanau, durch eine Spende RuCl<sub>3</sub>·x H<sub>2</sub>O gefördert. 63. Mitteilung: D. Sellmann, M. Geck, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

In der Elementarzelle von  $1 \cdot \text{THF}$  sind jeweils zwei Enantiomere über zwei S-H...S-Brücken zu einem inversions-symmetrischen cyclischen Dimer assoziiert. Zusätzlich ist an jeden  $\text{H}_2\text{S}$ -Liganden ein Molekül THF über eine S-H...O-Brücke gebunden (Abb. 1b). Die Lage der  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasserstoffatome wurde durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt. Die Ru-Atome sind jeweils von fünf Schwefel- und einem Phosphoratom pseudo-oktaedrisch umgeben. Die Winkel im Koordinationspolyeder liegen alle nahe bei 90 oder 180° und weisen keine Besonderheiten auf. Die Ru-S-Abstände (236.1(5)–239.7(5) pm) und der Ru-P-Abstand (232.4(5) pm) sind für diese Komplexe typisch. Nur der Ru1-S3-Abstand in *trans*-Stellung zum  $\text{H}_2\text{S}$ -Liganden ist mit 229.3(5) pm deutlich kürzer; dies läßt sich durch Vergleich mit anderen  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{PPh}_3)(\text{S}_4')]$ -Komplexen<sup>[6]</sup> auf eine verstärkte  $\text{Ru} \rightarrow \text{S}(\text{Thioether})-\pi$ -Acceptorbindung zurückführen.

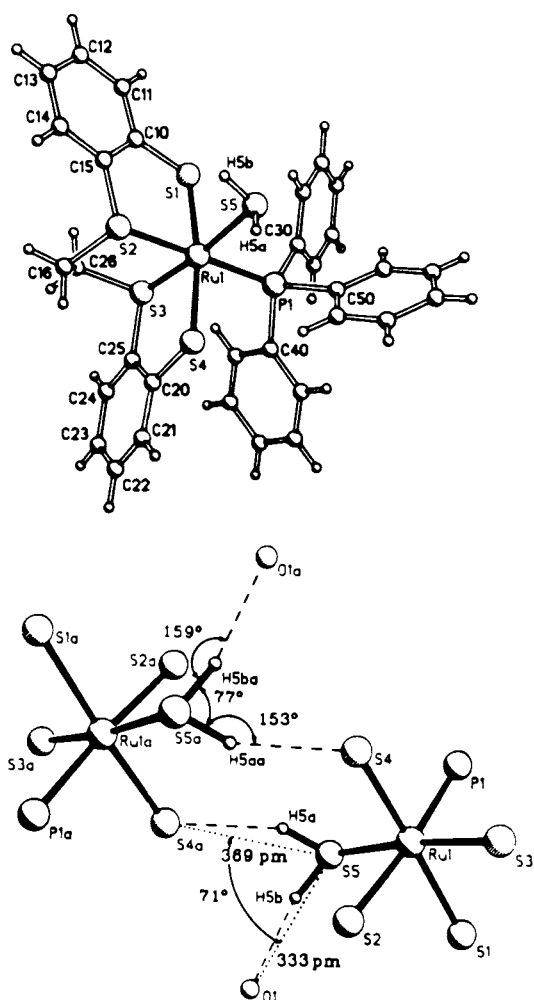


Abb. 1. Oben: Struktur von  $1 \cdot \text{THF}$  im Kristall (ohne THF), unten: S-H...S- und S-H...O-Wasserstoffbrücken in  $1 \cdot \text{THF}$ .

Von besonderem Interesse sind die S-H...S-Brücken in  $1 \cdot \text{THF}$  (Abb. 1b). Diese konnten erstmals röntgenographisch in Komplexen nachgewiesen werden und sind sehr stark im Gegensatz zu den normalerweise schwachen S-H...S-Brücken (z. B. in  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\Delta H_f^{298} = 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[7]</sup>).

Die stärksten bisher bekannten S-H...S-Brücken ( $\Delta H_f^{298} \sim 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[8]</sup>) wurden bei Dithiophosphinsäuren gefunden, die S...S-Abstände von 375 bis 384 pm,  $\nu(\text{SH})$  zwischen 2340 und 2400  $\text{cm}^{-1}$  (KBr) und S-H...S-Winkel im Bereich von 159 bis 173° aufweisen<sup>[9]</sup>. Im Ver-

gleich dazu beträgt der berechnete S-H...S-Grenzabstand ca. 439 pm<sup>[9]</sup>; die  $\nu(\text{SH})$  in gasförmigem  $\text{H}_2\text{S}$  treten bei 2615 und 2628  $\text{cm}^{-1}$  auf<sup>[10]</sup>.

Der Winkel der S-H...S-Brücke in  $1 \cdot \text{THF}$  beträgt 153°, die Summe der Abstände S5-H5a und H5a-S4a 378 pm und der Abstand S5-S4a 369 pm. Insbesondere dieser extrem kurze Abstand belegt, daß die S-H...S-Brücken in  $1 \cdot \text{THF}$  außergewöhnlich stark sein müssen. Dies wird gestützt durch die  $\nu(\text{S-H} \cdots \text{S})$  bei 2290  $\text{cm}^{-1}$  (KBr), der bisher niedrigsten Frequenz für S-H...S-Brücken. In  $\text{H}_2\text{S}$ -Komplexen ohne H-Brücken erscheinen die  $\nu(\text{SH})$  bei erheblich größeren Wellenzahlen (2590 bis 2510  $\text{cm}^{-1}$ ).  $1 \cdot \text{THF}$  zeigt im Gegensatz zu **1** eine  $\nu(\text{S-H} \cdots \text{O})$  bei 2410  $\text{cm}^{-1}$ , die zusammen mit dem kurzen S...O-Abstand von 333 pm darauf hinweist, daß auch die S-H...O-Brücken stark sind<sup>[11]</sup>.

Der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Nachweis der SH-Protonen in  $1 \cdot \text{THF}$  gelingt nur, wenn eine Lösung von frisch synthetisiertem **1** in einem  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigen  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_8]\text{THF}$ -Gemisch (1:2) vermessen wird. Neben dem Signal von freiem  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\delta = 1.00$ ) ist dann ein Signal für die Protonen des  $\text{H}_2\text{S}$ -Liganden bei  $\delta = 1.96$  zu beobachten. Bei Oxidation der Probe mit Luft verliert das Signal des  $\text{H}_2\text{S}$ -Liganden zunächst (unter Aufspaltung) an Intensität, bis es schließlich nicht mehr detektiert werden kann. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des entsprechenden  $\text{D}_2\text{S}$ -Komplexes  $[\text{Ru}(\text{SD}_2)(\text{PPh}_3)(\text{S}_4')]$  tritt es nicht auf<sup>[12]</sup>.

$1 \cdot \text{THF}$  zeigt somit, daß  $\text{H}_2\text{S}$  in Komplexen mit einer schwefeldominierten Koordinationssphäre durch starke H-Brücken stabilisiert wird. Ihre Stärke resultiert zum einen aus der hohen Ladungsdichte im  $[\text{RuS}]$ -Gerüst, durch die die Thiolatdonoren zu guten H-Acceptoren werden, zum anderen aus der großen Polarität der S-H-Bindung im koordinierten  $\text{H}_2\text{S}$ . Der kurze S...S-Abstand und die niedrigfrequente  $\nu(\text{S-H} \cdots \text{S})$  belegen, daß auch S-H...S-Brücken erheblich stabiler sein können als bisher vermutet. Dieses Ergebnis ist deswegen von großem Interesse, weil S-H...X-Brücken (X = N, O, S) in Ferredoxinen und den meisten anderen Metall-Schwefel-Enzymen Redoxpotentiale, Gleichgewichtskonfigurationen und damit Reaktivitäten beeinflussen<sup>[13]</sup>.

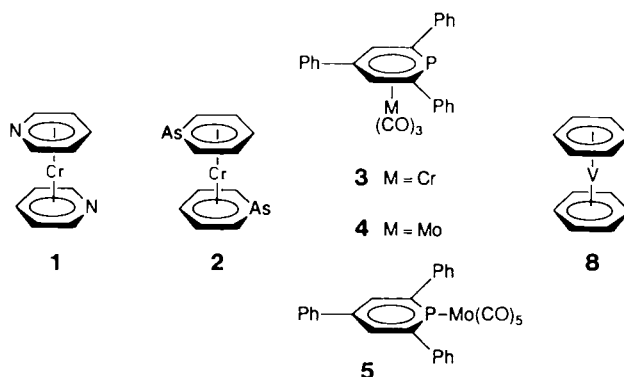
## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre mit absolut  $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -freien sowie  $\text{H}_2\text{S}$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. In einem Schlenkrohr werden bei  $-196^\circ\text{C}$  auf 830 mg (1.24 mmol)  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{S}_4')]$  10 mL  $\text{H}_2\text{S}$  aufkondensiert. Langsames Erwärmen des Gemisches auf  $-70^\circ\text{C}$  liefert eine rote Suspension, die rasch in eine klare, gelbe Lösung übergeht. Beim Einengen auf 1 mL bei  $-60^\circ\text{C}$  fällt gelbes **1** aus. Vorsichtiges Lösen in 30 mL kaltem THF ( $-50^\circ\text{C}$ ) und langsame Zugabe von 30 mL Pentan ( $-10^\circ\text{C}$ ) unter Rühren ergeben feinkristallines  $1 \cdot \text{THF}$ , das abgetrennt, mit Pentan, THF (10:1) gewaschen und im  $\text{H}_2\text{S}$ -Gasstrom getrocknet wird. Korrekte Elementaranalysen: 745 mg (77%) Ausbeute.  $^1\text{H}$ -NMR von **1** (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_8]\text{THF}$  (1:2), TMS):  $\delta = 7.67$ – $6.40$  (23 H, m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{PPh}_3$ ), 2.85–2.35 (4 H, m,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.96 (2 H, s, SH);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **1** und  $1 \cdot \text{THF}$  (109 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_8]\text{THF}$  (1:2),  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 42.2$ ; FD-MS:  $m/z$  706 ( $[\text{Ru}(\text{SD}_2)(\text{PPh}_3)(\text{S}_4')]$ );  $m/z$  708). Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von frisch synthetisiertem **1** in THF bei  $0^\circ\text{C}$  durch Überschichten mit dem gleichen Volumen Pentan erhalten.

Eingegangen am 17. Dezember 1990 [Z 4333]

- [1] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 322.
- [2] a) C. G. Kühn, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 689; b) M. Herberhold, G. Süss, *Angew. Chem.* 88 (1976) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 366; c) P. J. Harris, S. A. R. Knox, R. J. McKinney, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1009; d) G. Urban, K. Sünkel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 290 (1985) 329; e) K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3830; f) D. Morelli, A. Segre, R. Ugo, G. La Monica, S. Genini, F. Conti, E. Bonati, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1967, 524; g) J. Amarasekera, T. B. Rauchfuß, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3875.
- [3] D. Sellmann, I. Barth, M. Moll, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 176.

- [4] Röntgenstrukturanalyse: Diffraktometer Nicolet R3m/V,  $T = 200$  K,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ , Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan,  $3 < 2\theta < 54$ , direkte Methoden (SHELXTL-PLUS), 7662 Reflexe, davon 6662 unabhängige und 4759 mit  $F > 6\sigma(F)$ , Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert,  $\text{SH}_2$ -Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und bei der Verfeinerung festgehalten, 401 verfeinerte Parameter,  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.056$ ,  $P_2$ ,  $c$ ,  $a = 1124.7(9)$ ,  $b = 1378.5(14)$ ,  $c = 2274.0(16)$  pm,  $\beta = 97.06$  (6),  $V = 3499(5) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ver}} = 1.48$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320193, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: S5-H5a 119, S5-H5b 121, Ru1-S1 239.7(5), Ru1-S2 236.1(5), Ru1-S3 229.3(5), Ru1-S4 239.3(5), Ru1-S5 239.9(5), Ru1-P1 232.4(5), H5a-S4a 258, H5b-O1 216, Ru1-S5-H5a 102, Ru1-S5-H5b 121, H5a-S5-H5b 77, S1-Ru1-S5 87.4(1), S2-Ru1-S5 87.9(1), S3-Ru1-S5 174.1(1), S4-Ru1-S5 97.6(1), S5-Ru1-P1 88.9(1), Ru1-S4-H5a 129, S5-H5a-S4a 153, S5-H5b-O1 159.
- [5] D. Sellmann, I. Barth, *Inorg. Chim. Acta* 164 (1989) 171.
- [6] Vgl.: D. Sellmann, I. Barth, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1822, zit. Lit.
- [7] S. Singh, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1074.
- [8] R. R. Shagidullin, I. P. Lipatova, L. I. Vachugova, R. A. Cherkasov, F. Kh. Khairutdinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1972, 847.
- [9] a) B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 113; b) B. Krebs, G. Henkel, *Z. Kristallogr.* 179 (1987) 373.
- [10] H. C. Allen, Jr., L. R. Blaine, E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 35.
- [11] R. D. Amos, *Chem. Phys.* 104 (1986) 145.
- [12] Das zur Synthese von  $[\text{Ru}(\text{SD}_2)(\text{PPh}_3)(\text{S}_4^{2-})]$  benötigte  $\text{D}_2\text{S}$  wurde aus  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{D}_2\text{SO}_4$  (50% in  $\text{D}_2\text{O}$ ) entwickelt, in ein auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühltes Schlenkrohr einkondensiert und über Molekularsieb (4 Å) getrocknet.
- [13] A. Nakamura, N. Ueyama in L. Que (Hrsg.): *Metal Clusters in Proteins*, Am. Chem. Soc., Columbus, OH, USA 1988, Kap. 14.



gangsmetall-Komplexe vorgenommen und berichten hier über den ersten Komplex dieser Reihe<sup>[5]</sup>. Um eine etwaige konformative Bevorzugung ungestört durch sterische Effekte studieren zu können, haben wir unsubstituiertes Phosphabenzol **6** als Liganden gewählt<sup>[6]</sup>.

Metallatom-Liganden-Cokondensation liefert Bis( $\eta^6$ -phosphabenzol)-vanadium **7** in Form rotbrauner, sublimierbarer Kristalle, deren Luftempfindlichkeit, verglichen mit der des freien Liganden **6**, deutlich vermindert ist [Gl. (a)]. Für die Festigkeit der Metall-Ligand-Bindung in **7** spricht die beachtliche thermische Stabilität ( $T_p = 201^\circ\text{C}$ ) und das Auftreten des Moleküls **7**<sup>+</sup> im Massenspektrum als Basispeak. Anaerob bereitete Lösungen von **7** in aromatischen

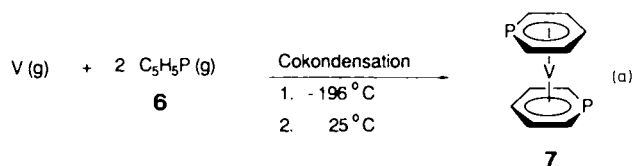
## Bis( $\eta^6$ -phosphabenzol)vanadium: Synthese, Redox Eigenschaften, Struktur und konformative Beweglichkeit\*\*

Von Christoph Elschenbroich\*, Mathias Nowotny, Bernhard Metz, Werner Massa und Jens Graulich

Professor Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die von Ashe III erschlossene Verbindungsklasse der unsubstituierten, Pyridin-analogen Heteroarene Phospha-, Arsa-, Stiba- und Bismabenzol<sup>[2]</sup> bieten dem Koordinationschemiker ein reiches Betätigungsfeld. Die Heterocyklen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{E}$  (E = Element der Gruppe 15) sind ambident, da sie prinzipiell über das einsame  $\sigma$ -Elektronenpaar an E ( $\eta^1$ ) und/oder über das  $\pi$ -Elektronensextett ( $\eta^6$ ) an Metalle gebunden werden können. Im Falle des Pyridinliganden dominiert eindeutig die  $\sigma$ -Koordination, denn Bis( $\eta^6$ -pyridin)chrom **1** läßt sich nur erhalten, wenn das N-Atom während des Komplexbildungsschrittes intermediär durch benachbarte Trimethylsilylgruppen sterisch blockiert wird<sup>[1]</sup>. Bei der Synthese des Bis( $\eta^6$ -arsabenzol)chroms **2** ist diese Abschirmung unnötig<sup>[3]</sup>. Die  $\eta^6$ -Koordination des Phosphabenzols – allerdings nur in ringsubstituierter Form – ist durch einige ternäre Komplexe dokumentiert<sup>[4]</sup> (erstes Beispiel: Tricarbonyl-(2,4,6-triphenyl- $\eta^6$ -phosphabenzol)chrom **3**<sup>[4a]</sup>).

Die Bereitschaft des Phosphabenzols zur  $\eta^6$ -Koordination zeigt sich u. a. darin, daß der  $\eta^1$ -Komplex **5** sich thermisch nahezu quantitativ in den  $\eta^6$ -Komplex **4** umlagert<sup>[4b]</sup>. Wir haben uns daher die Synthese binärer Phosphabenzol-Über-



Solventien sind bei Luftzutritt mehrere Stunden unzersetzt haltbar, während sowohl Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium **8** als auch freies Phosphabenzol **6** augenblicklich oxidiert werden. Diese Beobachtung ist in Einklang mit den cyclovoltammetrisch bestimmten Redoxpotentialen (Abb. 1, Tabelle 1), die die anodischen Verschiebungen von  $\Delta E_{1,2}$  ( $7^{\circ}/7$ ,  $8^{\circ}/8$ ) = +0.72 V und  $\Delta E_{1,2}$  ( $7/7^{\circ}$ ,  $8/8^{\circ}$ ) = +0.53 V zeigen<sup>[8]</sup>. Daß sich die Verschiebungen für Reduktion und Oxidation des

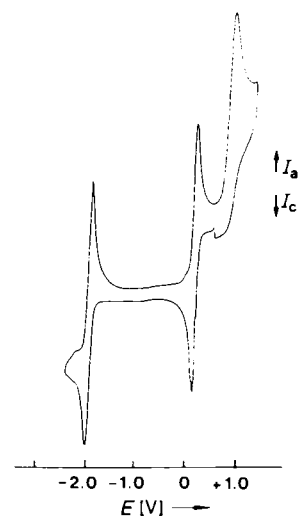


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **7** in DME ( $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.1 M), Glaskohlenstoff-Elektrode,  $T = -48^\circ\text{C}$ ,  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>).

[\*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, Dipl.-Chem. M. Nowotny, Dipl.-Chem. B. Metz, Prof. Dr. W. Massa, Dipl.-Chem. J. Graulich Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[\*\*] Metall- $\pi$ -Komplexe von Heteroarenen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der NATO Scientific Affairs Division gefördert. 2. Mitteilung: [1].