

- thochrome Verschiebung der längstwelligen Bande mit steigender Kettenlänge zeigen.
- [12] **2** läßt sich in speziellen aprotischen Lösungsmitteln reversibel zum Tetrakarbonat als auch zum Tetraanion beladen [6].
- [13] O. W. Howarth, G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4514–4515.
- [14] 2^{+} : $\lambda_{\text{max}} = 669 \text{ nm}$, $3b^{+}$: $\lambda_{\text{max}} = 671 \text{ nm}$, 4^{++} : $\lambda_{\text{max}} = 682 \text{ nm}$ (alle Messungen in THF/K⁺).
- [15] Für das Triplett-Dianion von **2** (K⁺/MTHF/150 K) haben wir einen D-Wert von 15.8 mT gemessen.
- [16] J. Brickmann, G. Kothe, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 2807–2814; B. Kirste, H. van Willigen, H. Kurreck, K. Möbius, M. Plato, R. Biehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7505–7513.
- [17] R. D. Dowsing, *J. Magn. Reson.* **1970**, *2*, 332–337; J. A. Novak, R. Jain, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7618–7619; E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, G. Smolinsky, *ibid.* **1967**, *89*, 5076–5078; S. I. Weissmann, T. Kothe, *ibid.* **1975**, *97*, 2537–2538.
- [18] A. Carrington, A.-D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York, 1967, S. 130.

$[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$, ein Cluster mit pentagonal-bipyramidaler Struktur**

Von Jörg Mielcke und Joachim Strähle*

Professor Ernst Bayer zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der Photolyse von $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$ in Gegenwart von Metallcarbonylen entstehen Clusterkationen $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_x\text{M}(\text{CO})_y]^+ [1-6]$, deren Zusammensetzung vom Elektronenbedarf des Übergangsmetalls M bestimmt wird, das eine stabile Edelgaselektronenkonfiguration anstrebt (qualitative Erklärung der Bindungsverhältnisse siehe^[5]). In der Reihe der bisher von uns strukturell charakterisierten Clusterkatio-

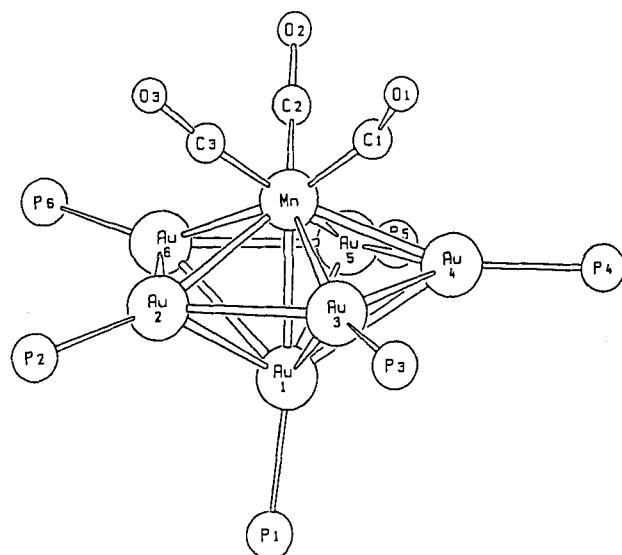


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall [12] (von den Phosphanliganden wurden nur die P-Atome gezeichnet). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Au1-Au2 2.812(1), Au1-Au3 2.864(1), Au1-Au4 2.951(1), Au1-Au5 2.802(1), Au1-Au6 2.917(1), Au2-Au3 2.826(1), Au2-Au6 2.948(1), Au3-Au4 2.861(1), Au4-Au5 2.792(1), Au5-Au6 2.920(1), Mn-Au1 2.618(1), Mn-Au2 2.718(1), Mn-Au3 2.671(2), Mn-Au4 2.649(1), Mn-Au5 2.723(2), Mn-Au6 2.622(2), Mn-C1 1.74(1), Mn-C2 1.78(1), Mn-C3 1.775(8), C1-O1 1.22(2), C2-O2 1.22(1), C3-O3 1.181(9), C1-Au4 2.44(1), C2-Au5 2.56(1); Mn-C1-O1 1.54(1), Mn-C2-O2 1.65.4(9), Mn-C3-O3 1.69.0(7).

[*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. J. Mielcke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

[**] Clustersynthese durch Photolyse von $[\text{R}_3\text{PAuN}_3]$, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Degussa AG danken wir für Tetrachlorigoldsäure. – 6. Mitteilung: [6].

nen mit den Metallzentren Au_xM ($x = 4-7$) haben wir nun nach dem Au_6M -Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{V}(\text{CO})_4]^+ [1^{[6]}$ auch den formel-analogen Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ **2** dargestellt. Interessant ist, daß die Cluster trotz gleicher Gesamt-elektronenzahl verschiedene Strukturen aufweisen. Das Clustergerüst von **1** kann als doppelt überdachte trigonale Bipyramide mit dem Vanadiumatom in äquatorialer Position beschrieben werden, während **2** eine pentagonale Bipyramide bildet, bei der das Manganatom axial angeordnet ist (Abb. 1).

Der Au_6Mn -Cluster **2** entsteht in geringer Ausbeute neben $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ bei der Photolyse einer Lösung von $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$ und $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ in THF^[4]. Bessere Ausbeuten an **2** erzielt man ausgehend von $[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_5]^+$. **2** kann nach chromatographischer Abtrennung als PF_6^- -Salz in Form orangefarbener, luftstabiler Kristallplättchen isoliert werden. Im IR-Spektrum erzeugt die $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppe zwei Valenzschwingungen bei 1894 und 1838 cm^{-1} . Die Kristallstrukturanalyse^[8] zeigt, daß **2** die für Metallcluster seltene Struktur einer pentagonalen Bipyramide hat. Neben **2** ist nur $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_7]^+$ ^[9] als Metalcluster mit dieser Struktur bekannt. In **2** treten starke Mn-Au-Bindungen auf, die 2.618 bis 2.723 Å lang sind (vergleichbar mit den entsprechenden Werten im Clusterkation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ ^[4]). Die Au-Au-Abstände (2.792 bis 2.951 Å) liegen im Bereich der Werte, die in homoatomaren Goldclustern^[10] zwischen den peripheren Goldatomen gefunden werden. Gleiche Abstände findet man auch in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_7]^+$ ^[9] sowie in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ ^[4] und in **1**^[6].

Die Au_6 -Gerüste von **1** und **2** können ebenso wie bei den Metallgerüsten Au_xM der anderen bekannten Clusterkationen als Ikosaederfragmente aufgefaßt werden^[5] (Abb. 2). Das Übergangsmetall M befindet sich dabei im Zentrum des unvollständigen Ikosaeders.

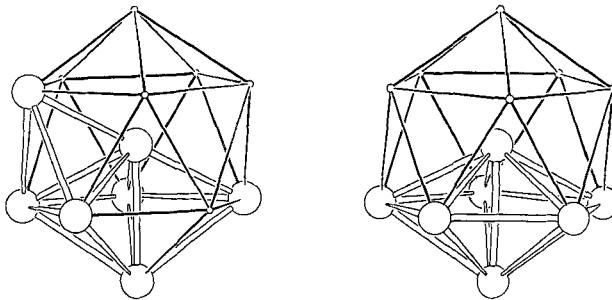


Abb. 2. Darstellung der Clustergerüste Au_6M von **1** (links) und **2** (rechts) als zentrierte Ikosaederfragmente.

2 kann auch als ein Analogon des Cyclopentadienylkomplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ angesehen werden, da das pentagonal-pyramidale $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6]$ -Teilgerüst bezüglich Struktur und Bindungsverhalten (Abb. 3) dem Cyclopentadienylliganden ähnlich ist.

Nach unserer Erfahrung bilden die Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_x\text{M}(\text{CO})_y]^+ [1-5]$ bei gleicher Valenzelektronenzahl des Fragments M(CO)_y den gleichen Strukturtyp, wie die Beispiele $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Co}(\text{CO})_3]^+$ ^[5] und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$ ^[4] sowie $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ^[13] und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$ ^[11] zeigen. Daß dies bei **1** und **2** nicht der Fall ist, kann aufgrund der Stereochemie und der Bindungsverhältnisse erklärt werden. So zeigen Modellbetrachtungen, daß die elliptische Form von Au_6V in **1** eine geringere Abstoßung zwischen den vier CO-Gruppen und dem $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ -Teilgerüst bewirkt, als dies bei einer mehr sphärischen Struktur, wie sie beim Au_6Mn -Gerüst vorliegt, der Fall wäre.

Zur Interpretation der Bindungsverhältnisse kann man die Cluster **1** und **2** in die Fragmente $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ und $\text{V}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Mn}(\text{CO})_3$ zerlegen. Wenn man den $\text{M}(\text{CO})_y$ -Fragmenten sechs Elektronen für die Rückbindung zu den CO -Gruppen zuordnet, resultieren bei **1** ein $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6]^{2+}$ -Fragment mit vier Valenzelektronen für die Clusterbindung und eine $d^6\text{-}[\text{V}(\text{CO})_4]^-$ -Gruppe mit zwei unbesetzten Valenzorbitalen. Bei **2** verbleiben ein $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ -Fragment mit sechs Valenzelektronen und eine $d^6\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Gruppe mit drei leeren Valenzorbitalen. Letztere können mit den radial ausgerichteten sp-Hybridorbitalen der Ph_3PAu -Gruppen ein bindendes Cluster-MO mit σ -Symmetrie sowie zwei MOs mit π -Symmetrie bilden, während bei **1** neben einem Cluster-MO mit σ -Symmetrie nur ein MO mit π -Symmetrie resultiert (Abb. 3). Die Strukturen von **1** und **2** werden vermutlich durch die π -MOs beeinflusst. Durch die zwei zueinander senkrecht angeordneten π -MOs in **2** wird ein sphärischer Cluster begünstigt. Im Fall von nur einem π -MO, wie es in **1** vorliegt, führt die elliptische Clusterstruktur offenbar zu einer effektiveren Überlappung.

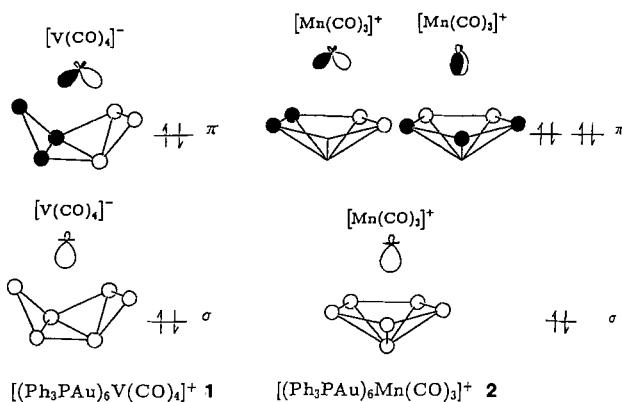


Abb. 3. Schematische Darstellung der Cluster-MOs in **1**[6] und **2**. Die radial ausgerichteten sp-Hybridorbitale der Ph_3PAu -Gruppen sind durch Kreise symbolisiert.

Eine alternative Zuordnung der Valenzelektronen von **1** zu einem $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ -Fragment mit sechs Valenzelektronen und einer $d^4\text{-}[\text{V}(\text{CO})_4]^+$ -Gruppe mit vier unbesetzten Valenzorbitalen könnte zu einer sphärischen Struktur analog der von $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ führen. Sie ist aber aus den dargelegten Gründen offensichtlich weniger begünstigt. Bei $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ wird die sphärische Struktur durch den starren Cyclopentadienylliganden festgelegt und durch seinen geringeren sterischen Anspruch toleriert. Das sterisch anspruchsvollere $(\text{Ph}_3\text{PAu})_6$ -Gerüst ist wegen der nur schwachen Gold-Gold-Wechselwirkungen flexibel und daher in der Lage, seine Struktur optimal anzupassen.

Arbeitsvorschrift

Eine Mischung aus 300 mg (0.458 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_3]$ [7], 229.8 mg (0.458 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PAuNCO}]$ und 68.95 mg (0.138 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$ wird unter einem schwachen N_2 -Strom in 70 mL frisch destilliertem THF 30 min mit der UV-Strahlung einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Es entsteht eine tief rotbraune Lösung, die abgefiltert und im Vakuum zur Trockne eingedampft wird. Man nimmt mit wenig CH_2Cl_2 auf und chromatographiert an einer Al_2O_3 -Säule. Eine erste größere Fraktion enthält $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$. Als zweite Fraktion wird **2** eluiert, das nach Zugabe von KPF_6 als 2-PF_6 isoliert wird. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Diisopropylether erhält man orangefarbene Kristalle in etwa 15% Ausbeute. IR: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1894 (\text{C=O}), 1838 (\text{C=O})$; $^{31}\text{P-NMR}$: (CH_2Cl_2 , 32.44 MHz): $\delta = 40.1$; FAB-MS: m/z 2893.5 ($([\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+ - \text{H} = (M - \text{H})^+$), 2630.7 ($(M - \text{PPh}_3 - 2\text{H})^+$), 1628.7 ($(M - 2\text{AuPPh}_3 - \text{PPh}_3 - \text{H})^+$).

Eingegangen am 29. Oktober 1991 [Z 4995]

CAS-Registry-Nummern:

2-PF₆, 139041-33-1; $[\text{Ph}_3\text{PAuMn}(\text{CO})_3]$, 14692-78-5; $[\text{Ph}_3\text{PAuNCO}]$, 24169-91-3; $[\text{Ph}_3\text{PAuN}_3]$, 20224-83-3; Au, 7440-57-5; Mn, 7439-96-5.

- [1] G. Beuter, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1099–1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1094–1095.
- [2] G. Beuter, J. Strähle, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 67–78.
- [3] G. Beuter, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 647–652.
- [4] G. Beuter, J. Strähle, *J. Less-Common. Met.* **1989**, *156*, 387–395.
- [5] G. Beuter, J. Mielcke, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 35–45.
- [6] K. Wurst, J. Strähle, G. Beuter, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 844–849.
- [7] C. E. Coffey, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1741–1749.
- [8] Kristalldaten für **2-PF₆**: $P_{21/c}$, $a = 23.105(4)$, $b = 13.189(6)$, $c = 37.781(7)$ Å, $\beta = 98.67(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.086$ für 6118 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ und 527 verfeinerten Parametern (Enraf-Nonius CAD4, SDP-Plus, MoK_{α} , ω/θ -Scans, $3^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$). Empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturparameter für die Metall- und P-Atome, H-Atome teilweise mit berechneten Lagen berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55998, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] J. W. A. van der Velden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. M. Buskes, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 146–151.
- [10] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1983**, *16*, 114–124.
- [11] G. Beuter, S. Maier, J. Strähle, unveröffentlicht.
- [12] E. Keller, SCHAKAL, Fortranprogramm zur Darstellung von Kristallstrukturen, Freiburg, 1986.

Die erste strukturelle Charakterisierung eines Metall-Enterobactin-Komplexes: $[\text{V(enterobactin)}]^{2-}**$

Von Timothy B. Karpishin und Kenneth N. Raymond*

Die Bedeutung der Siderophore^[1] – mikrobielle Eisenkomplexbildner – wurde um so klarer, je besser ihre Rolle bei vielen Krankheiten, die durch pathogene Bakterien oder Pilze verursacht werden, verstanden wurde. Die durch Siderophore vermittelte Eisenversorgung ist häufig der limitierende Faktor für das Wachstum dieser Organismen^[2]. Unter den ca. 200 charakterisierten Siderophoren ist das Enterobactin, das von Darmbakterien wie *E. coli* produziert wird und 1970 entdeckt wurde^[3], von besonderer Bedeutung; es ist der stärkste bekannte Eisen(III)-Chelatbildner (Gesamtstabilitätskonstante $K_f \approx 10^{49}$)^[4]. Synthese^[5], Biosynthese^[6] und intrazellulärer Transport des Enterobactins (Abb. 1) und sei-

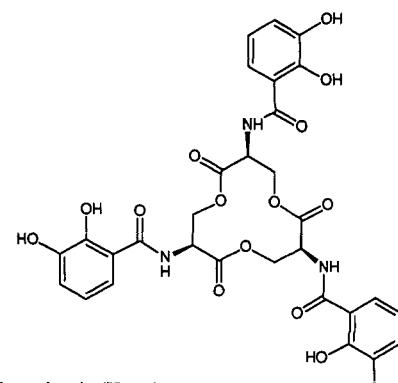


Abb. 1. Die Formel von Enterobactin (H_6ent).

[*] Prof. Dr. K. N. Raymond, T. B. Karpishin
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den U.S. National Institutes of Health (Grant AI 11744) gefördert.