

Pyridinringen und der Säulenachse ist 48.2° , der der peripheren Pyridinringe relativ zur Säulenachse 50° .

Abbildung 3 rechts zeigt das Gerüst längs der Säulenachse. Benachbarte Ethylestergruppen sind im ca. 90° -Rhythmus angeordnet. Es gibt zwei Sorten von Ethylestergruppen: An zwei Seiten des Gerüsts sind sie bei einem Abstand von 5.4 \AA ekliptisch zueinander angeordnet, an den beiden anderen Seiten stehen sie auf Lücke. Der Abstand zwischen den äquivalenten Estergruppen des Gerüsts beträgt 10.8 \AA .

2 bildet also durch Selbstorganisation eine eindimensionale säulenartige Gerüststruktur. Dabei werden die Monomere nicht kovalent verknüpft. Metallkomplexe von Oligopyridin-Liganden sind von Lehn et al. und Constable et al. mit dem Ziel, ein ähnliches Helix-Säulenmuster herzustellen, ausführlich studiert worden^[12]. Wir untersuchen zur Zeit, ob die Struktur beibehalten wird, wenn die Ethylester von **2** derivatisiert werden. Darüber hinaus versuchen wir, enantiomerenreine Monomere zu synthetisieren, um dann die Helixbildung zu untersuchen.

Experimentelles

Kristalle von **1** [9] ($\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wurden aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ als gelbe Platten gezüchtet. Aus einem Kristall wurde eine lange Nadel von $0.1 \times 0.2 \times 0.9 \text{ mm}$ geschnitten. Die Daten wurden mit einem Nicolet-P3-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator und MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur aufgenommen. Kristalle von **2** [9] ($\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6$) wurden aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ als blaßgelbe Prismen und Nadeln gezüchtet. Der für die Röntgenstrukturanalyse verwendete Kristall war ein Prisma mit den ungefähren Dimensionen $0.1 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}$. Die Daten wurden mit einem Nicolet-R3-Diffraktometer mit einer Nicolet-LT-2-Tiefteleinrichtung und Graphit-Monochromator mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) bei 173 K aufgenommen. Nach jeweils 96 Reflexen wurden vier Reflexe gemessen, um die Stabilität des Instrumentes und des Kristalls zu kontrollieren. Eine geglättete Kurve der Intensitäten dieser Kontrollreflexe wurde zur Skalierung der Daten verwendet. Die Daten wurden auf Lp-Effekte korrigiert, nicht aber auf Absorption. Datenreduktion und Zerfallskorrektur wurden mit dem SHELXTL-Plus-Softwarepaket durchgeführt [13]. Beide Strukturen wurden durch Direkte Methoden aufgeklärt und mit der Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode [13] mit anisotropen thermischen Parametern für die Nicht-H-Atome verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden aus einer ΔF -Karte erhalten und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome an C29 und C35 von **1** (siehe Abb. 2 links) konnten allerdings nicht gut verfeinert werden und wurden in den End-Verfeinerungszyklen idealisiert (C-H 0.96 \AA). Die Funktion $\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2$ wurde minimiert, so daß gilt: $w = 1/(\sigma(F_o))^2$ und $\sigma(F_o) = \{0.5 k I^{-1/2} [(\sigma(I))^2 + (0.02 I)^2]^{1/2}\}$. Die Intensität I ist $(I_{\text{Peak}} - I_{\text{Hintergrund}}) \times \text{Scangeschwindigkeit}$, wobei der Faktor 0.02 die intensiven Reflexe abwertet und die Instabilität des Instrumentes ausgleicht; k ist die Korrektur für Lp-Effekte und Zerfall. $\sigma(I)$ wurde aufgrund von Zählstatistiken geschätzt; $\sigma(I) = (I_{\text{Peak}} + I_{\text{Hintergrund}})^{1/2} \times \text{Scangeschwindigkeit}$. Neutralatom-Streufaktoren für Nicht-Wasserstoffatome stammen von Cromer und Mann [14] und die Korrekturen für anomale Dispersion von Cromer und Liberman [15]. Die Streufaktoren für die Wasserstoffatome stammen von Stewart, Davidson und Simpson [16]. Die Werte, aus denen der lineare Absorptionskoeffizient errechnet wurde, stammen aus den Internationalen Tabellen für Röntgen-Kristallographie (1974) [17]. Andere in dieser Arbeit verwendete Computerprogramme sind in [18] zitiert. Alle Abbildungen wurden mit SHELXTL-Plus [13] erzeugt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 23. März 1992 [Z 5257]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132844-18-9; **1** · H_2O , 143171-57-7; **2**, 138722-49-3.

- [1] F. J. DiSalvo, *Science (Washington D.C.)* **1990**, *247*, 608.
- [2] F. L. Carter, *Molecular Electronic Devices II*, Marcel Dekker, New York, **1982**; R. W. Murray in *Chemical Sensors and Microinstrumentation* (Hrsg.: D. C. Melchior, R. L. Bassett), *ACS Symp. Ser. 403*, American Chemical Society, Washington DC, **1989**, S. 1–19; J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1987**; G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, **1989**.
- [3] S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vincent, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1283; N. Shimizu, N. Nishigaki, K. Osaki, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 2309; M. C. Etter, D. A. Adson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479; J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda,

- G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9025; M. Gallant, M. T. P. Viet, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2284; J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1988**, *27*, 89–112; *ibid.* **1990**, *102*, 1347–1362 bzw. **1990**, *29*, 1304–1319; H. C. Haddon, A. A. Lamola, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 1874–1878.
- [4] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126, zit. Lit.; L. Leiserowitz, M. Tuval, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1230; L. Leiserowitz, A. T. Hagler, *Proc. R. Soc. London A* **1983**, *288*, 133.
- [5] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 227; J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. Leung, T. J. Emge, U. Geiser, K. D. Carlson, *ibid.* **1985**, *18*, 261.
- [6] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 637–651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690–703; P. N. Prasad, B. A. Reinhardt, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 660.
- [7] L. Pauling, R. B. Corey, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf. B* **1955**, 249. Diese Planbarkeit wurde kürzlich genutzt, um einen Ionenkanal zu designen und zu synthetisieren: N. Voyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1818.
- [8] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Cornell, NY, USA, **1960**.
- [9] C. Y. Huang, L. A. Cabell, E. V. Anslyn, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7411; C. Y. Huang, L. A. Cabell, V. Lynch, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1900.
- [10] Macromodel Version 2.5, Clark Still, Columbia University.
- [11] Sowohl nach MM2- und OPLS- als auch nach AMBER-Kraftfeldrechnungen sind die (+)- und (–)-Isomere energetisch günstiger als das meso-Isomer.
- [12] M. M. Harding, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, C. Piguet, J. Siegel, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 594; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1675; J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS (Version 4.1), Nicolet XRD, Madison, Wisconsin, USA, **1989**.
- [14] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 321–324.
- [15] D. T. Cromer, D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1891–1898.
- [16] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Phys. Chem.* **1965**, *42*, 3175–3187.
- [17] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, **1974**, S. 55.
- [18] S. M. Gadol, R. E. Davis, *Organometallics* **1982**, *1*, 1607–1613.

Pheromone mariner Braunalgen; ein neuer Zweig des Eicosanoidstoffwechsels**

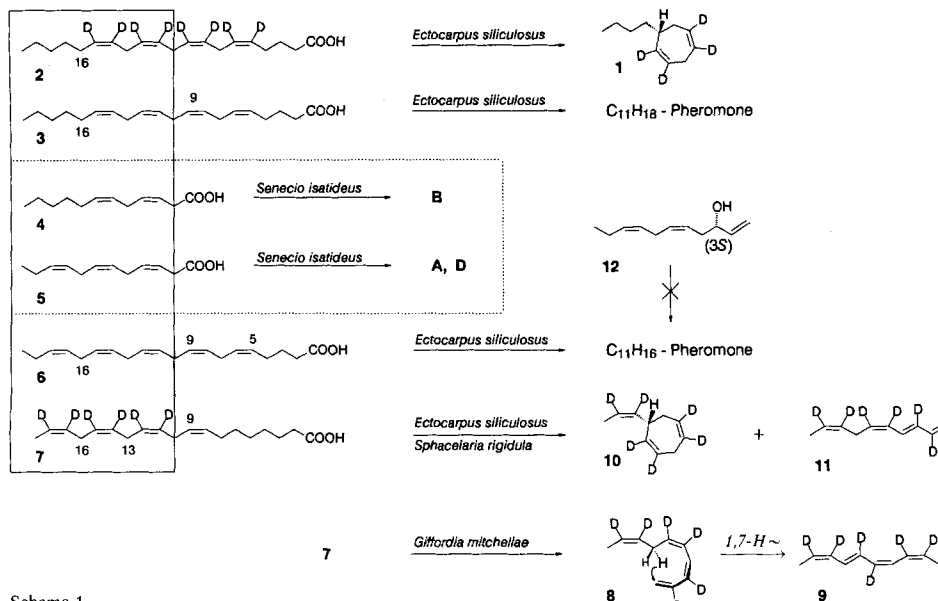
Von Klemens Stratmann, Wilhelm Boland*
und Dieter G. Müller

Die Mehrzahl der heute bekannten Signalstoffe aus dem Sexualzyklus mariner Braunalgen (Phaeophyceae) sind acyclische oder cyclische Kohlenwasserstoffe mit den Summenformeln $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ oder $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}^{(1,2)}$. Fertile weibliche Gameten der weltweit verbreiteten Braunalge *Ectocarpus siliculosus* sezernieren ein Bouquet von Ectocarpen A, Dictyoten B, Hormosiren C und Finavarren D, um die männlichen Geschlechtszellen anzulocken^[3] (Abb. 1). Die beiden maßgeblichen Signalstoffe sind das (+)-(S)-Ectocarpin A und das (–)-(1R,2R)-Hormosiren C mit Schwellenkonzentration im Bereich von 0.1 bis 1 nmol.

(+)-(S)-Ectocarpin A, Dictyoten B und Finavarren D werden auch von terrestrischen Pflanzen produziert. Nach Modelluntersuchungen an der südafrikanischen *Senecio isatideus* (Asteraceae) entstehen sie dort aus den mehrfach ungesättigten C_{12} -Carbonsäuren **4** oder **5** durch oxidative Decarboxylierung^[4,5] (Schema 1). Wir berichten hier, daß diese Verbindungsklasse in den Meeresalgen nicht, wie bisher vermutet^[4,5], aus den ungesättigten C_{12} -Vorstufen **4** oder **5** ent-

[*] Prof. Dr. W. Boland, Dipl.-Chem. K. Stratmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, W-7500 Karlsruhe
Prof. Dr. D.G. Müller
Fakultät für Biologie der Universität
Postfach 5560, W-7750 Konstanz

[**] Wir danken Herrn Michael Schöttler für seine Hilfe.



Schema 1.

steht, sondern aus dem Pool der hochungesättigten C_{20} -Fettsäuren abgezweigt wird. Extern angebotene $[^2H_8]$ -Arachidonsäure **2** wird von weiblichen Gameten von *E. siliculosus* in hoher Ausbeute zum 6-Butylcyclohepta-1,4-dien **1** (Dictyoten **B**, Abb. 1) umgesetzt. Die beobachtete de-novo-Synthese von $[^2H_4]$ -**1** aus $[^2H_8]$ -**2** übersteigt unter Standardbedingungen^[7] den Pegel der natürlichen Begleitkomponente **1** um 800%, wie dem Verhältnis der zugehörigen Molekülonen-Signale von m/z 150 und 154 direkt entnommen werden kann. Aufgrund des Deuterierungsmusters^[4] und der Struktur von $[^2H_4]$ -**1** folgt, daß dieser $C_{11}H_{18}$ -Kohlenwasserstoff aus dem Segment C(10) bis C(20) der Arachidonsäure $[^2H_8]$ -**2** gebildet wird. Folgerichtig sollte ein $C_{11}H_{16}$ -Kohlenwas-

$[^2H_6]$ -**7** wird von weiblichen Gameten der Braunalge *E. siliculosus* sehr effektiv zu den beiden deuterierten C_{10} -Kohlenwasserstoffen **10** und **11** metabolisiert. Der um ein Kohlenstoffatom verkürzte Terminus der Stoffwechselsonde $[^2H_6]$ -**7** garantiert, daß die künstlich erzeugten Metaboliten **10** und **11** ohne Überlagerung durch das natürliche Hauptprodukt **A** analysiert werden können. Abbildung 1 zeigt das Substanzprofil eines typischen Inkubationsansatzes^[7] mit $[^2H_6]$ -**7**. Bezogen auf das natürliche Pheromon **A** beläuft sich die Produktion von **10** und **11** auf 10%! Das Massenspektrum von $[^2H_6]$ -**10** weist das zu erwartende Signal des Molekülonen (m/z 140) auf, und es zeigt das für Cycloheptadiene vom Typ **10** charakteristische Zerfallsmuster^[4, 5]. Seine Auswertung läßt erkennen, daß der Ringschluß zu **10** zwischen C(10) und C(16) der Vorstufe $[^2H_6]$ -**7** unter Positionserhaltung der Deuteriumatome stattgefunden hat. Das Zerfallsmuster des zweiten C_{10} -Metaboliten $[^2H_6]$ -**11** entspricht in allen Details dem eines acyclischen Olefins vom Typ des Finavarrens **D**^[4]. Der Grund für die überproportional starke Bildung von $[^2H_6]$ -**11** (Abb. 1) könnte in der Kettenverkürzung zu suchen sein, da auch die terrestrische Pflanze *S. isatideus* kettenverkürzte Substrate (z.B. Nona-3,6-diensäure) ausschließlich zu acyclischen Olefinen (z.B. 1,3,5-Octatrien) umsetzt^[4]. Ein der Spurenkomponente **C** entsprechender Metabolit wird nicht gefunden.

Inkubationsexperimente mit der C_{12} -Triensäure **5** oder einem terminal kettenverkürzten $[^2H_6]$ - C_{11} -Analogon^[4] führen bei Gameten der marinen Braunalge *E. siliculosus* nachweislich nicht zur Bildung von Ectocarpen bzw. $[^2H_6]$ -**10** oder $[^2H_6]$ -**11**. Demnach ist das *intakte* Grundgerüst der Eicosanoide **3** oder **6** für die Bildung der $C_{11}H_{18}$ - und $C_{11}H_{16}$ -Kohlenwasserstoffe erforderlich; ein vorangehender Abbau zu **4** oder **5** ($4 \times \beta$ -Oxidation) findet in den weiblichen Gameten mariner Braunalgen nicht statt.

Die obigen Vorstellungen sind auch für andere Vertreter der Klasse Phaeophyceae gültig. Mit weiblichen Gameten von *Sphacelaria rigidula*, die gleichfalls Ectocarpin **A** als Hauptkomponente sezernieren^[8], erhält man ein Produktspektrum, das dem von *E. siliculosus* analog ist (vgl. Abb. 1). Besonders wichtig ist der Befund, daß $[^2H_6]$ -**7** von Gametophyten der Braunalge *Giffordia mitchellae* zum C_{10} -Analogon **9** des Giffordens^[9] (*Giffordens* = (2Z,4Z,6E,8Z)-Undeca-2,4,6,8-tetraen) umgesetzt wird. In Analogie zur Biosynthese des acyclischen Tetraens **11**, das aus **7** durch Verlust

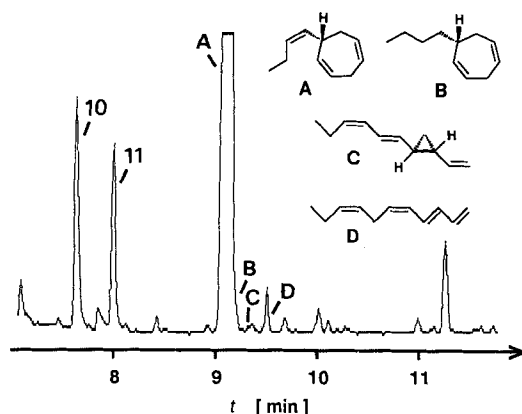


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm flüchtiger Verbindungen von weiblichen Gameten der marinen Braunalge *Ectocarpus siliculosus*. **A**, **B**, **C** und **D** sind natürliche C_{11} -Verbindungen. **10** und **11** sind die künstlich erzeugten C_{10} -Metaboliten nach Inkubation mit $[^2H_6]$ -**7**. Ein ähnliches Bild wird nach Applikation von $[^2H_6]$ -**7** an weibliche Gameten von *Sphacelaria rigidula* erhalten. Trennbedingungen: RSL 300 (30 m \times 0,32 mm; Fa. Alltech, München) unter programmierten Bedingungen (40 °C für 2 min, dann mit 10 K min⁻¹ auf 250 °C); Finnigan Ion Trap, ITD 800 als Detektor.

serstoff, zum Beispiel **A**, **C** oder **D** (vgl. Abb. 1) aus dem aliphatischen Terminus der höher ungesättigten Eicosapentaensäure **6** entstehen. Dies wurde für Ectocarpin **A** und Finavarren **D** mit der $[^2H_6]$ - C_{19} -Säure **7**, konzipiert als ein niederes Analogon zur natürlichen Eicosapentaensäure **6**^[6] (Schema 1), bewiesen.

eines Wasserstoffatoms von C(13) und Bindungsbruch zwischen C(9) und C(10) entsteht, muß man für die ungewöhnliche Geometrie von **9** zunächst die Bildung des intermediären (3Z,5Z,8Z)-Decatetra-1,3,5,8-ens **8** postulieren. **8** ist thermolabil und lagert bereits unterhalb von Raumtemperatur durch eine antarafaciale 1,7-Wasserstoffverschiebung in das isomere Tetraen **9** um^[9,10]. Diese sonst nur in der Biosynthese von Vitamin D auftretende electrocyclic Reaktion^[11] ist durch die erfolgreiche Umsetzung von **7** zu **9** nun auch erstmals für den Sekundärstoffwechsel mariner Braunalgen experimentell abgesichert.

Das aus Braunalgen isolierbare (3S,5Z,8Z)-Undeca-1,5,8-trien-3-ol^[12,13] **12** wurde von Moore und Jaenicke als plausibles Intermediat zwischen dem Fettsäurestoffwechsel und den C₁₁H₁₆-Pheromonen diskutiert^[14]. Eine kürzlich beschriebene „biomimetische“ Synthese von Hormosiren **B** aus **12** scheint diese Hypothese zu stützen^[15]. **12** könnte analog zur Biosynthese des Pilzduftstoffes Oct-1-en-3-ol aus einer C₂₀-Polyensäure abgeleitet werden^[16]. Unter Standardbedingungen^[7] verliefen jedoch alle Einbauexperimente mit einem kettenverkürzten (5Z,8Z)-[5,6,8,9-²H₄]-Deca-1,5,8-trien-3-ol negativ. Das zu erwartende [²H₄]-Propenylcycloheptadien [²H₄]-**10** wird nicht gefunden. Wir schließen deshalb ungesättigte Alk-1-en-3-ole vom Typ **12** als Intermediate zwischen dem Fettsäurestoffwechsel und den C₁₁-Kohlenwasserstoffen aus. Da die Eicosanoide auch nicht zu den mehrfach ungesättigten C₁₂-Carbonsäuren **4** oder **5** abgebaut werden, vermuten wir 9-Hydroxy- oder 9-Hydroperoxyeicosapentaensäuren als Intermediate. In diesen Verbindungen entspricht das funktionalisierte C(9) von **3** und **6** den Carboxygruppen von **4** und **5** (Schema 1), den Vorstufen der C₁₁H₁₈- und C₁₁H₁₆-Kohlenwasserstoffe in höheren Pflanzen. Somit könnte die Gruppe der C₁₁-Verbindungen in den Braunalgen aus dem Pool der Eicosanoide nach dem Fragmentierungsschema C₂₀ → C₁₁ + C₉ entstehen, während höhere Pflanzen ungesättigte C₁₂-Fettsäuren nach dem Schema C₁₂ → C₁₁ + C₁ zu den Olefinen umsetzen.

Eingegangen am 10. April 1992 [Z 5299]

- [1] I. Maier, D. G. Müller, *Biol. Bull.* **1986**, 170, 145.
- [2] W. Boland, *Biol. Unserer Zeit* **1987**, 17, 176.
- [3] D. G. Müller, C. E. Schmid, *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* **1988**, 369, 647.
- [4] W. Boland, K. Mertes, *Eur. J. Biochem.* **1985**, 147, 83.
- [5] C. Neumann, W. Boland, *Eur. J. Biochem.* **1990**, 191, 453.
- [6] Eicosapentaensäure **6** und Arachidonsäure **3** sind die Hauptbestandteile der Phospholipide aus Membranen weiblicher Gameten von *E. siliculosus*: C. E. Schmid, W. Eichenberger, D. G. Müller, *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* **1991**, 372, 540.
- [7] Experimentelles: Zu einer Zellsuspension von ca. 10⁸ Gynogameten von *E. siliculosus* in 15 mL Seewasser gibt man 0.2 mg [²H₆]-**7** in 2 µL DMSO. Nach 30 min bei 18 °C werden die flüchtigen Komponenten über einen Zeitraum von 24 h durch Luftzirkulation (Miniatürkreiselpumpen der Fa. Brey, W-8940 Memmingen) im geschlossenen System an einem Aktivkohlefilter (1.5 mg; Fa. CLSA-Filter, CH-8405 Winterthur) angereichert. Das Totvolumen umgewälzter Luft beträgt ca. 15 mL. Nach Elution des Filters mit CH₂Cl₂ (30 µL) werden die Metaboliten durch GC/MS charakterisiert. Verfahren modifiziert nach: W. Boland, P. Ney, L. Jaenicke, G. Gassmann in *Analysis of Volatiles* (Hrsg.: P. Schreier), de Gruyter, Berlin, **1984**, S. 371.
- [8] D. G. Müller, W. Boland, L. Jaenicke, G. Gassmann, *Z. Naturforsch. C* **1985**, 40, 457.
- [9] W. Boland, N. Schroer, C. Sieler, M. Feigel *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1025; W. Boland, L. Jaenicke, D. G. Müller, G. Gassmann, *Experientia* **1987**, 43, 466.
- [10] F. Näf, R. Decorzant, W. Thommen, B. Willhalm, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 1016.
- [11] M. Akhtar, C. J. Gibbons, *J. Chem. Soc. (London)* **1965**, 5964.
- [12] K. Yamada, H. Tan, H. Tatematsu, M. Ojika, *Tetrahedron* **1986**, 42, 3775.
- [13] W. Boland, D. G. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 307.
- [14] L. Jaenicke, D. G. Müller, R. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3324; R. E. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 40.
- [15] W. D. Abraham, T. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2313.
- [16] M. Wurzenberger, W. Grosch, *Biochem. Biophys. Acta* **1984**, 795, 163.

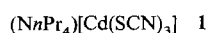
Indirekte ¹¹³Cd, ¹⁴N-Kopplungen zur Strukturuntersuchung von Thiocyanato-Cadmium-Komplexen im Festkörper**

Von Klaus Eichele und Roderick E. Wasylshen*

Die Koordinationschemie von ambidenten Liganden ist drastisch angewachsen^[1]. Liganden dieser Art reagieren sehr empfindlich auf ihre chemische Umgebung, und ihr Verhalten gegenüber elektronischen und sterischen Einflüssen ist von präparativem und theoretischem Interesse. Dies gilt insbesondere für den Thiocyanatoliganden, der auf faszinierend vielfältige Weise koordiniert sein kann. Zusätzlich zu der terminalen Bindung über das N- oder S-Atom wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse fünf verbrückende Koordinationsarten nachgewiesen^[1].

NMR-Untersuchungen in Lösung sind für die Charakterisierung von Thiocyanato-Metall-Komplexen nur bedingt geeignet. Zum einen unterscheidet sich die Struktur im Festkörper oft von der in Lösung, zum anderen können die indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten *J* zwischen NMR-aktiven Metallkernen und ¹⁴N aufgrund des schnellen Ligand-Metall-Austauschs nicht gemessen werden. Ferner führt die rasche ¹⁴N-Quadrupol-Relaxation in der Regel zu Selbstentkopplung. Die Beobachtung einer ³M, ¹⁴N-Kopplung ist jedoch wichtig, weil die Größe von *J* Rückschlüsse auf die Art der Metall-Ligand-Bindung ermöglicht und die Multiplizität Informationen über die Zahl der direkt an das Metall gebundenen Stickstoffatome liefert^[2]. Diese Untersuchung zeigt, daß man die vorher erwähnten Probleme überwinden kann und ³M, ¹⁴N-Kopplungen in Festkörper-MAS-NMR-Spektren (MAS = Magic Angle Spinning) des Metallkerns beobachtet werden können. Hierfür ist das Cadmium-Thiocyanat-System von besonderem Interesse. Das Cd²⁺-Ion ist eine mäßig weiche Säure und bildet mit dem Thiocyanatoliganden viele Bindungsisomere^[1]. Außerdem bietet Cadmium, das in zwei Isotopen mit dem Kernspin *I* = 1/2 auftritt (¹¹³Cd zu 12.8% und ¹¹¹Cd zu 12.3%), die Gelegenheit, Metallkern-NMR-Spektroskopie zu benutzen, um das Metallzentrum direkt zu untersuchen^[3].

Abbildung 1 zeigt das ¹¹³Cd-CP-MAS-NMR-Spektrum (CP = Cross Polarization) einer pulverförmigen Probe von Tetra-*n*-propylammonium-trithiocyanatocadmat(II) **1** zusammen



men mit dem hierfür relevanten Teil der kürzlich veröffentlichten Kristallstruktur^[4]. Die Zentrallinie der isotropen chemischen Verschiebung bei $\delta = 310.9$ ist flankiert von einigen Rotationsseitenbanden, deren Intensitätsprofil dem Umriss des Signals, das man bei Abwesenheit von MAS beobachten würde, ähnelt. Die Analyse der Intensitäten der Rotationsseitenbanden ermöglicht es nun, das Signal einer statischen Probe, das durch die drei Hauptachsenkomponenten des Abschirmensors bestimmt wird, zu rekonstruieren^[5]. Die Größe dieser Komponenten beschreibt die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Orientierung des Moleküls zum angelegten Magnetfeld. Im Fall von **1** ist diese Richtungsabhängigkeit mit den Komponenten $\delta_{11} = 540$ und $\delta_{22} = \delta_{33} = 196$ relativ groß, was eine symmetrische tetraedrische oder oktaedrische Struktur aus-

[*] Prof. Dr. R. E. Wasylshen, Dr. K. Eichele
Department of Chemistry
Dalhousie University
Halifax, N.S., B3H 4J3 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen National Science and Engineering Research Council gefördert. K. E. dankt für ein Izaak-Walton-Killam-Postdoktorandenstipendium.