

- [4] A. Davison, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, 321.  
 [5] N. J. Long, S. J. Sharkey, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 23.  
 [6] D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1636; G. D. Figuly, C. K. Loop, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 654; E. Block, V. Eswarakrishnan, M. Gernon, G. Ofori-Okai, C. Saha, K. Tang, J. Zubieta, *ibid.* **1989**, *111*, 658; K. Smith, C. M. Lindsay, G. J. Pritchard, *ibid.* **1989**, *111*, 664.  
 [7] Korrekte C,H,S-Analyse. Cyclovoltammetrie: Vorschubgeschwindigkeit  $60 \text{ mVs}^{-1}$ , Potentiale bezogen auf  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; die Konzentration des Ferrozens in den Meßlösungen war  $1 \text{ mM}$ , die von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$   $0.1 \text{ M}$ .  
 [8] D. L. Compton, T. B. Rauchfuss, *ACS Polym. Prepr.* **1993**, *34*, 351.  
 [9] Im Falle von **1** wurden die  $\text{A}_2\text{B}$ - und  $\text{ABC}$ -Kopplungsmuster für die beiden Isomere durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY) überprüft.  
 [10] Für **2** ist  $k_1 = 4.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und  $K_{eq} = 0.92$  ( $19^\circ\text{C}$ ). Repräsentative Beispiele für langsame Konformationsgleichgewichte bei cyclischen Polysulfiden:  $(\text{Me}_2\text{C})_2\text{S}_4$ : S. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6019;  $[\text{Cp}_2\text{TiS}_4]$ : H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 272;  $[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeE}_2]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ): E. W. Abel, K. G. Orrell, A. G. Osborne, V. Sik, W. Guoxiong, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 239;  $\text{RP}(\text{S})\text{S}_4$ : J. Hahn, A. Borkowsky, T. Nataniel, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *41*, 57.  
 [11] Die Extinktionskoeffizienten (pro Fe) des Polymers und des Monomers erwiesen sich bei der Detektionswellenlänge von  $300 \text{ nm}$  als nahezu identisch.  
 [12] Neuere Arbeiten über metallorganische Polymere: M. Herberhold, H.-D. Brendel, O. Nuyken, T. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 65; S. C. Tenhaeff, D. R. Tyler, *Organometallics* **1991**, *10*, 473; H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188; A. E. Dray, R. Rachel, W. O. Saxton, J. Lewis, M. S. Khan, A. M. Donald, R. H. Friend, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3473; D. A. Foischer, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246; siehe auch Zusammenfassung: J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*; Prentice Hall, New York, **1992**.  
 [13] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241.

## **Ba<sub>9</sub>N[N<sub>3</sub>][TaN<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: ein Nitridotantalat(v) mit Nitrid- und Azid-Ionen\*\***

Von Peter Höhn, Rüdiger Kniep\* und Joachim Maier\*

Ein einfacher Weg zur Darstellung von Nitridometallaten ist die Reaktion von binären oder ternären Metallschmelzen (Systeme Li-EA-TE; EA = Elemente der Gruppe 2, TE = Elemente der Gruppen 4–11 des Periodensystems) mit elementarem Stickstoff<sup>[1, 2]</sup>. Die nach dieser Methode präparierten Verbindungen enthalten zum Nitrid reduzierten Stickstoff, der am „kovalenten“ Aufbau komplexer Anionen beteiligt ist (z.B.  $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ <sup>[3]</sup> oder  $\text{Sr}_2\text{Li}[\text{Fe}_2\text{N}_3]$ <sup>[4]</sup>) oder „isoliert“ vorliegt, d.h. von Kationen der elektropositiven Metalle umgeben (z.B.  $\text{Ca}_3\text{AuN}^{[5]}$ ). Im Rahmen unserer Untersuchungen an Nitridotantalaten<sup>[2]</sup> haben wir mit  $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3][\text{Ta}_4\text{N}_4]_2$  nun eine Verbindung aus den Elementen hergestellt, die komplexe Anionen  $[\text{Ta}^{\text{v}}\text{N}_4]^{7-}$ , „isolierte“ Nitrid-Ionen und gleichzeitig auch Azid-Ionen  $\text{N}_3^-$  enthält. Diese metastabile Phase konnte von uns nur durch Abschrecken einer binären Metallschmelze, die in unmittelbarem Kontakt mit Tantal „im Überschuß“ stand, abgefangen werden. Dies könnte – zusammen mit dem Ergebnis der Kri-

stallstrukturanalyse (siehe unten) – als Indiz dafür gelten, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen elementarer Stickstoff über die Stufe des Azids zum Nitrid reduziert wird.

Zur Darstellung von  $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3][\text{Ta}_4\text{N}_4]_2$  wurden Barium (Ventron, 99.5%; unter Argon geschält) und Tantal (Ventron, 99.9%; Pulver) im molaren Verhältnis 10:1 in einem Tantaltiegel (Plansee, 99.95%) im Stickstoffstrom (Messer Griesheim, 99.999%,  $5 \text{ L h}^{-1}$ ) mit  $100 \text{ K h}^{-1}$  auf  $1223 \text{ K}$  erhitzt,  $12 \text{ h}$  bei dieser Temperatur belassen und danach unmittelbar auf Raumtemperatur abgeschreckt. Hierzu wurde das den Tantaltiegel enthaltende Reaktionsrohr aus Quarzglas von der Stickstoffversorgung abgekoppelt, hermetisch verschlossen, aus dem Ofen ( $T = 1223 \text{ K}$ ) herausgezogen und in ein Wasserbad (Raumtemperatur) getaucht. Nach Temperaturentausgleich waren am oberen Rand des Tantaltiegels schwarz-glänzende, in dünnen Schichten rot durchscheinende, orthorhombische Prismen von  $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3][\text{Ta}_4\text{N}_4]_2$  angewachsen. Der räumlich getrennte Regulus (Tiegelboden) enthielt als Hauptbestandteil die Phase  $\text{Ba}_2[\text{Ta}_3\text{N}_3]$ <sup>[6]</sup>.

Die Anionenteilstruktur von  $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3][\text{Ta}_4\text{N}_4]_2$ <sup>[7]</sup> (Abb. 1) besteht aus isolierten  $[\text{Ta}^{\text{v}}\text{N}_4]^{7-}$ -Tetraedern (zu „Doppelschichten“ parallel (001) angeordnet), „isolierten“ Nitrid-Ionen (etwa auf den begrenzenden (001)-Ebenen der Doppelschichten) und Azid-Ionen (zwischen den Doppelschichten). Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der isolier-

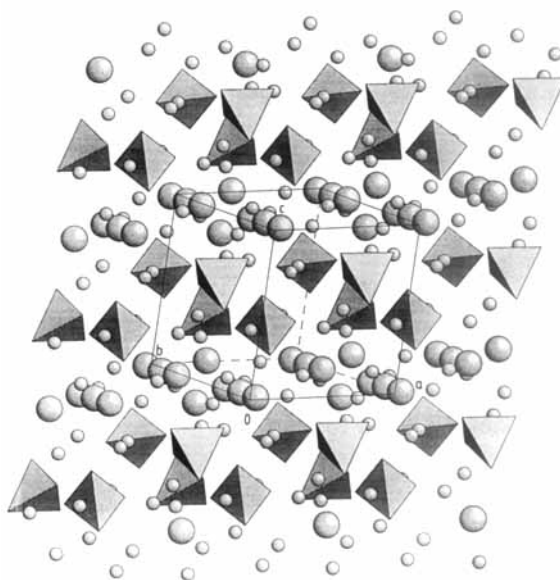


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3][\text{Ta}_4\text{N}_4]_2$ . Tetraeder  $\triangleq [\text{Ta}^{\text{v}}\text{N}_4]^{7-}$ , große Kugeln  $\triangleq$  Stickstoff ( $\text{N}_3^-$  oder  $\text{N}^{3-}$ ), kleine Kugeln  $\triangleq \text{Ba}^{2+}$ .

ten  $\text{Ta}_4\text{N}_4$ -Tetraeder sind mit  $194(2)$ – $199(2) \text{ pm}$  bzw.  $104.49(1)$ – $114.30(1)^\circ$  von derselben Größenordnung wie in  $\text{Li}_7[\text{Ta}_4\text{N}_4]$ <sup>[8]</sup> ( $195.5(2)$  und  $196.7(3) \text{ pm}$  bzw.  $109.0(1)$  und  $110.0(1)^\circ$ ). Die Azidgruppe ist nur schwach gewinkelt ( $\text{N}_{\text{term.}}-\text{N}_{\text{verbr.}}-\text{N}_{\text{term.}}$ :  $176.21(2)^\circ$ ; vgl. auch Winkel an den zentralen N-Atomen der Azidgruppen im kürzlich beschriebenen Iodazid<sup>[9]</sup>:  $171(7)$  und  $174(6)^\circ$ ). Die Bindungen  $\text{N}_{\text{term.}}-\text{N}_{\text{verbr.}}$  sind  $121(2)$  und  $126(2) \text{ pm}$  lang; im binären  $\text{Ba}[\text{N}_3]$ <sub>2</sub><sup>[10]</sup> liegen ebenfalls unsymmetrische Azid-Ionen vor (zwei symmetrieunabhängige Ionen mit  $119.6$  und  $114.3 \text{ pm}$  sowie  $118.2$  und  $120.3 \text{ pm}$ ). Die Azid-Ionen in der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3][\text{Ta}_4\text{N}_4]_2$  sind von jeweils acht Barium-Ionen umgeben; die Abstände  $\text{Ba}-\text{N}_{(\text{Azid})}$  ( $283$  bis  $320 \text{ pm}$ ) liegen im Bereich der Summe der effektiven Ionenradien ( $282$  bis  $308 \text{ pm}$ )<sup>[11]</sup>, so daß diese ternäre Verbindung als ionisches

[\*] Prof. Dr. R. Kniep<sup>[1, 2]</sup>, Prof. Dr. J. Maier, Dr. P. Höhn  
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
 Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
 Telefax: Int. + 711/6891-722

[\*] Ständige Adresse:  
 Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule  
 Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt  
 Telefax: Int. + 6151/16-4073

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Azid<sup>[12]</sup> angesehen werden kann. Die N-N-Bindungen im ternären Azid (Mittelwert: 124(2) pm) sind im Vergleich zu Ba[N<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[10]</sup> (Mittelwert: 118.1 pm) oder den Alkalimetallverbindungen M[N<sub>3</sub>] (M = K, Rb, Cs; Mittelwert: 117(1) pm)<sup>[13]</sup> eher lang; dies korrespondiert mit der hohen Koordinationszahl (CN) der Azid-Ionen (CN = 8, im Vergleich dazu CN = 4–5 in Ba[N<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) und mit der im Vergleich zu den Alkalimetallverbindungen (ebenfalls achtfach koordiniertes Azid) höheren Ladung der umgebenden Kationen. In Abbildung 2 ist die Koordination der Azid-Ionen durch Barium-Ionen dargestellt. Die besondere Verknüpfung von Kationen und Anionen führt zu Bändern in Richtung [100]. Die entstandigen N-Atome der Azidgruppen sind von fünf (291(2)–320(2) pm) oder vier (283(2)–312(2) pm) Barium-Ionen umgeben, während das zentrale N-Atom lediglich drei Ba-Nachbarn (294(2)–306(2) pm) aufweist. Dieser Befund stimmt mit MO-Rechnungen an Azid-Ionen<sup>[12, 14]</sup> überein, wonach das mittlere N-Atom eine Formalladung von +0.6 trägt, während den terminalen N-Atomen die Formalladung –0.8 zuzuordnen ist, so daß insbesondere diese N-Atome in Wechselwirkung mit benachbarten Kationen treten sollten.

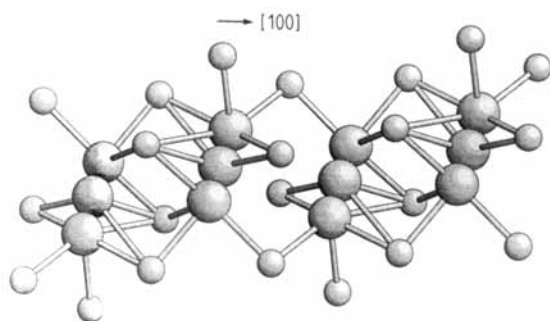


Abb. 2. Koordination der Azid-Ionen (große Kugeln) durch Barium-Ionen (kleine Kugeln) in Ba<sub>9</sub>N[N<sub>3</sub>][TaNa<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und Verknüpfung zu Bändern in Richtung [100].

Die isolierten Nitrid-Ionen sind verzerrt oktaedrisch von Barium-Ionen umgeben (264(2)–295(1) pm); der Mittelwert liegt mit 280(2) pm in einem Bereich, wie er auch für oktaedrisch durch Ba<sup>2+</sup> koordiniertes N<sup>3–</sup> im erst kürzlich beschriebenen Subnitrid NaBa<sub>3</sub>N<sup>[15]</sup> gefunden wurde (273.4 pm).

Die Bildung eines Azids bei einer Reaktionstemperatur von 1223 K ist eher unwahrscheinlich und bisher auch nicht beobachtet worden. Es ist daher anzunehmen, daß Ba<sub>9</sub>N[N<sub>3</sub>][TaNa<sub>4</sub>]<sub>2</sub> erst bei tieferen Temperaturen im Verlauf des raschen Temperatúrausgleichs zwischen 1223 K und Raumtemperatur entsteht. Zwar ist die Darstellung reproduzierbar, da sich die Ausbeute jedoch auf jeweils nur einige wenige Kriställchen beschränkt, konnten weiterführende Untersuchungen (z.B. schwingungsspektroskopische Messungen) bisher noch nicht durchgeführt werden.

Eingegangen am 5. April 1993 [Z 5981]

- [1] A. Gudat, *Ternäre und quaternäre Nitride und Nitridometallate in Systemen Lithium-Erdalkalimetall-Übergangsmetall-Stickstoff*, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1990.
- [2] P. Höhn, *Ternäre und quaternäre Nitridometallate: Verbindungen in den Systemen Lithium-Erdalkalimetall-Übergangsmetall-Stickstoff*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1993.
- [3] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 217–218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 199–200.
- [4] S. Haag, P. Höhn, R. Kniep, W. Milius, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 874–875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 831–832.
- [5] J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 738–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 709–710.

- [6] F. K.-H. Helmlinger, P. Höhn, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1015–1018.
- [7] Strukturanalyse von Ba<sub>9</sub>N[N<sub>3</sub>][TaNa<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: Raumgruppe *P* $\bar{1}$ ; *a* = 801.2(2), *b* = 964.7(3), *c* = 1265.5(2) pm,  $\alpha$  = 75.86(2)°,  $\beta$  = 85.78(1)°,  $\gamma$  = 87.55(2)°; *Z* = 2,  $\rho_{\text{ver.}}$  = 6.20 g cm<sup>–3</sup>; 3430 unabhängige beobachtete Reflexe (*I* ≥ 3σ(*I*)); STOE-Stadi4-Diffraktometer, 2θ-Bereich von 3° bis 60°; MoK $\alpha$ -Strahlung; *R*(*R*<sub>w</sub>) = 0.059 (0.036). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57257, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] C. Wachsmann, H. Jacobs, *J. Alloys Comp.* **1992**, *190*, 113–116.
- [9] P. Buzek, T. M. Klapötke, P. von Ragué Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 289–290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 275–276.
- [10] E. M. Walitzki, H. Krischner, *Z. Kristallogr.* **1970**, *132*, 19–26.
- [11] W. H. Bauer, *Cryst. Rev.* **1987**, *1*, 59–83.
- [12] U. Müller, *Struct. Bonding (Berlin)* **1972**, *14*, 141–172.
- [13] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 159–166.
- [14] J. F. Wyatt, I. H. Hillier, V. R. Saunders, J. A. Connor, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 5311–5315.
- [15] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1505–1506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1519–1520.

## Posttranslationale Backbone-Modifikationen unter Bildung heteroaromatischer Fünfringe bei der Biosynthese des glycinreichen Antibiotikums Microcin B17\*\*

Von Anja Bayer, Stefan Freund, Graeme Nicholson, und Günther Jung\*

Professor Murray Goodman zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Antibiotikum Microcin B17 (McB17) gehört zu den Microcinen<sup>[1]</sup>, einer Gruppe von Polypeptiden, welche von Asensio et al. 1976 entdeckt wurden<sup>[2]</sup>. Im Unterschied zu den bekannten Peptidantibiotika, welche durch Multienzymkomplexe synthetisiert werden, sind Microcine viel größere Polypeptide, die durch posttranslationale Modifikation eines ribosomal synthetisierten Vorläuferproteins von nicht sporenbildenden Mikroorganismen wie Enterobakterien produziert werden. McB17 ist ein Inhibitor der DNA-Replikation mit einer beachtlichen baktericiden Aktivität gegen Gram-negative Bakterien: Nur ein Molekül genügt, um eine Bakterienzelle zu töten<sup>[1]</sup>. Die Wirkungsweise ähnelt der von Chinolinen und einer Reihe von Antitumormedikamenten, die gegenwärtig in der Chemotherapie verwendet werden. McB17 bindet an DNA-gebundene Gyrase und induziert so Doppelstrangsnitte, da die normale Gyraseaktivität (DNA-Entspiralisierung und Wiederverknüpfung der gespaltenen DNA) unterbunden wird<sup>[3]</sup>.

In früheren Untersuchungen<sup>[4]</sup> konnte die Natur der posttranslationalen Modifikationen in McB17 nicht ermittelt werden. Hier beschreiben wir die Strukturaufklärung von McB17 unter Einsatz unterschiedlicher analytischer und spektroskopischer Techniken einschließlich multidimensionaler NMR-Spektroskopie; dabei wurde auch ein <sup>15</sup>N-markiertes Isolat untersucht.

McB17 wird durch mehrere Stämme von *Escherichia coli* produziert<sup>[5]</sup>. Die genetischen Determinanten zur Produk-

\* Prof. Dr. G. Jung, Dipl.-Biol. A. Bayer, Dr. S. Freund, G. Nicholson  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen  
Telefax: Int. + 7071/29-6925

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (SFB 323, Projekt C2-Jung). Wir danken Prof. Dr. V. Braun für die Bereitstellung von Laboreinrichtungen, Prof. Dr. K. Hantke für die Überlassung des Microcin-produzierenden Stammes und Dr. M. Spraul für die Aufnahme des 750 MHz-NMR-Spektrums von McB17.