

- [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. Zubieto, *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 mVs⁻¹, Potentiale bezogen auf Ag/AgCl; die Konzentration des Ferrocens in den Meßlösungen war 1 mM, die von NBu₄PF₆ 0.1 M.
 [8] D. L. Compton, T. B. Rauchfuss, *ACS Polym. Prepr.* **1993**, *34*, 351.
 [9] Im Falle von I wurden die A₂B- und ABC-Kopplungsmuster für die beiden Isomere durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie (¹H-¹H-COSY) überprüft.
 [10] Für 2 ist $k_1 = 4.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $K_{\text{eq}} = 0.92$ (19 °C). Repräsentative Beispiele für langsame Konformationsgleichgewichte bei cyclischen Polysulfiden: (Me₂C)₂S₄: S. H. Bushwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6019; [Cp₂TiS₃]: H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 272; [(C₆H₅)₂FeE₃] (E = S, Se, Te): E. W. Abel, K. G. Orrell, A. G. Osborne, V. Sik, W. Guoxiong, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 239; RP(S)_n: 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 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. Tenhaff, 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. Foiucher, 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.

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 Ba₉N[N₃][Ta₄N]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 L h⁻¹) mit 100 K^h⁻¹ auf 1223 K erhitzt, 12 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 K) herausgezogen und in ein Wasserbad (Raumtemperatur) getaucht. Nach Temperaturausgleich waren am oberen Rand des Tantaltiegels schwarz-glänzende, in dünnen Schichten rot durchscheinende, orthorhombische Prismen von Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂ aufgewachsen. Der räumlich getrennte Regulus (Tiegelboden) enthielt als Hauptbestandteil die Phase Ba₂[Ta₄N]^[6].

Die Anionenteilstruktur von Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂^[7] (Abb. 1) besteht aus isolierten [Ta^VN₄]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-

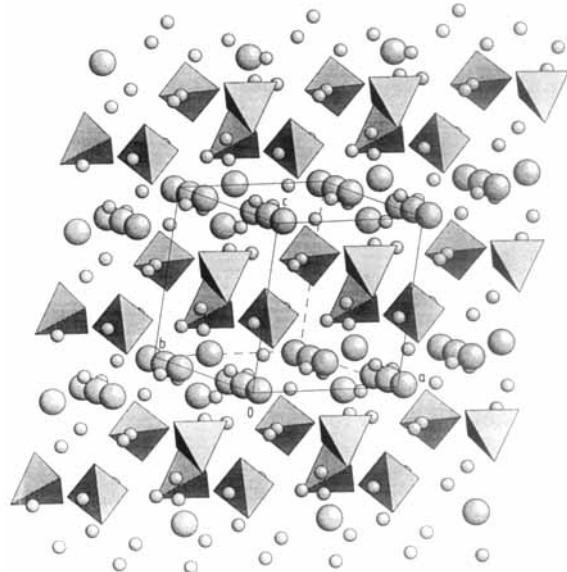


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂. Tetraeder \triangleleft [Ta₄N]₄⁷⁻, große Kugeln \triangleq Stickstoff (N₃⁻ oder N₅³⁻), kleine Kugeln \triangleq Ba²⁺.

Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂: ein Nitridontantalat(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^[1, 2]. Die nach dieser Methode präparierten Verbindungen enthalten zum Nitrid reduzierten Stickstoff, der am „kovalenten“ Aufbau komplexer Anionen beteiligt ist (z.B. Li₄[FeN₂]^[3] oder Sr₂Li[Fe₂N₃]^[4]) oder „isoliert“ vorliegt, d.h. von Kationen der elektropositiven Metalle umgeben (z.B. Ca₃AuN^[5]). Im Rahmen unserer Untersuchungen an Nitridontantalaten^[2] haben wir mit Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂ nun eine Verbindung aus den Elementen hergestellt, die komplexe Anionen [Ta^VN₄]⁷⁻, „isolierte“ Nitrid-Ionen und gleichzeitig auch Azid-Ionen N₃⁻ 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-

ten Ta₄N-Tetraeder sind mit 194(2)–199(2) pm bzw. 104.49(1)–114.30(1) $^{\circ}$ von derselben Größenordnung wie in Li₇[Ta₄N]^[8] (195.5(2) und 196.7(3) pm bzw. 109.0(1) und 110.0(1) $^{\circ}$). Die Azidgruppe ist nur schwach gewinkelt (N_{term.}–N_{verbr.}–N_{term.}: 176.21(2) $^{\circ}$; vgl. auch Winkel an den zentralen N-Atomen der Azidgruppen im kürzlich beschriebenen Iodazid^[9]: 171(7) und 174(6) $^{\circ}$). Die Bindungen N_{term.}–N_{verbr.} sind 121(2) und 126(2) pm lang; im binären Ba[N₃]₂^[10] liegen ebenfalls unsymmetrische Azid-Ionen vor (zwei symmetrieunabhängige Ionen mit 119.6 und 114.3 pm sowie 118.2 und 120.3 pm). Die Azid-Ionen in der Kristallstruktur von Ba₉N[N₃][Ta₄N]₂ sind von jeweils acht Barium-Ionen umgeben; die Abstände Ba–N_(Azid) (283 bis 320 pm) liegen im Bereich der Summe der effektiven Ionenradien (282 bis 308 pm)^[11], so daß diese ternäre Verbindung als ionisches

[*] Prof. Dr. R. Kniep^[+1], 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^[1,2] angesehen werden kann. Die N-N-Bindungen im ternären Azid (Mittelwert: 124(2) pm) sind im Vergleich zu $\text{Ba}[\text{N}_3]_2$ ^[10] (Mittelwert: 118.1 pm) oder den Alkalimetallverbindungen $\text{M}[\text{N}_3]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; Mittelwert: 117(1) pm)^[1,3] eher lang; dies korrespondiert mit der hohen Koordinationszahl (CN) der Azid-Ionen (CN = 8, im Vergleich dazu CN = 4–5 in $\text{Ba}[\text{N}_3]_2$) 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 entstandenen 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^[12, 14] 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.

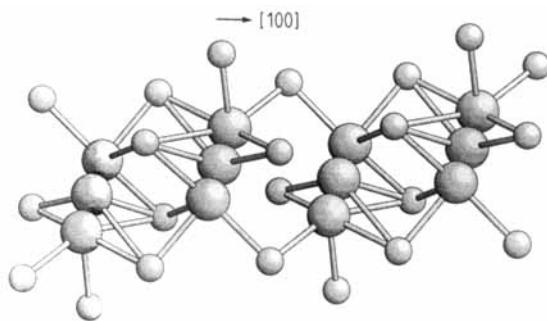


Abb. 2. Koordination der Azid-Ionen (große Kugeln) durch Barium-Ionen (kleine Kugeln) in $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3]_2\text{[Ta}_3\text{N}_4]_2$ und Verknüpfung zu Bändern in Richtung [100].

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^{2+} koordiniertes N^{3-} im erst kürzlich beschriebenen Subnitrid NaBa_3N ^[15] 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 $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3]_2\text{[Ta}_3\text{N}_4]_2$ erst bei tieferen Temperaturen im Verlauf des raschen Temperaturaustauschs zwischen 1223 K und Raumtemperatur entsteht. Zwar ist die Darstellung reproduzierbar, da sich die Ausbeute jedoch auf jeweils nur einige wenige Kristallchen 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. Helminger, P. Höhn, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1015–1018.
- [7] Strukturanalyse von $\text{Ba}_9\text{N}[\text{N}_3]_2\text{[Ta}_3\text{N}_4]_2$: Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 801.2(2)$, $b = 964.7(3)$, $c = 1265.5(2)$ pm, $\alpha = 75.86(2)^\circ$, $\beta = 85.78(1)^\circ$, $\gamma = 87.55(2)^\circ$; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 6.20 \text{ g cm}^{-3}$; 3430 unabhängige beobachtete Reflexe ($I \geq 3\sigma(I)$); STOE-Stadi4-Diffraktometer, 2 θ -Bereich von 3° bis 60° ; $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung; $R(R_\text{s}) = 0.059$ (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. Kirschner, *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.

Posttranskriptionale Backbone-Modifikationen unter Bildung heteroaromatischer Fünfringe bei der Biosynthese des glycinreichen Antibioticums Microcin B17**

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

Professor Murray Goodman zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Antibioticum Microcin B17 (McB17) gehört zu den Microcinen^[1], einer Gruppe von Polypeptiden, welche von Asensio et al. 1976 entdeckt wurden^[2]. Im Unterschied zu den bekannten Peptidantibiotika, welche durch Multienzymkomplexe synthetisiert werden, sind Microcine viel größere Polypeptide, die durch posttranskriptionale 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^[1]. 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 Doppelstrangsschritte, da die normale Gyraseaktivität (DNA-Entspiralisierung und Wiederverknüpfung der gespaltenen DNA) unterbunden wird^[3].

In früheren Untersuchungen^[4] konnte die Natur der posttranskriptionalen 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 ¹⁵N-markiertes Isolat untersucht.

McB17 wird durch mehrere Stämme von *Escherichia coli* produziert^[5]. 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.