

**5** ist ein antifungisch wirkendes Antibioticum, das von unterschiedlichen Arten von Bodenbakterien produziert wird. Im Verlauf der Biosynthese von **5**, die bisher nur unvollständig aufgeklärt werden konnte (Abb. 1), treten zwei Chlorierungs-schritte und die Oxidation einer Aminogruppe zur Nitrogruppe auf.

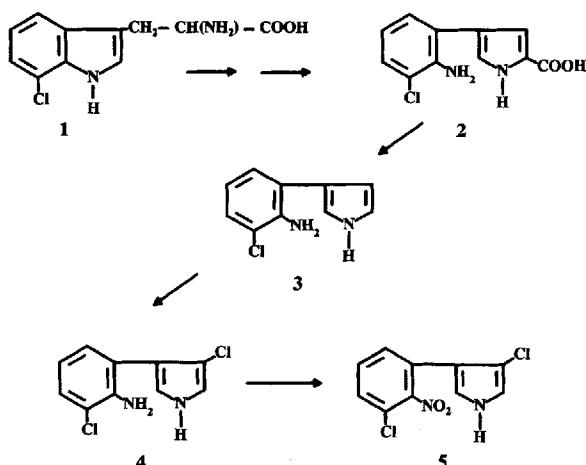


Abb. 1. Hypothetisches Biosyntheseschema nach van Pee et al. [2]. **1**, 7-Chlortryptophan; **2**, 4-(2-Amino-3-chlorphenyl)pyrrol-2-carbonsäure; **3**, 3-(2-Amino-3-chlorphenyl)pyrrol; **4**, 3-(2-Amino-3-chlorphenyl)-4-chlorpyrrol; **5**, Pyrrolnitrin.

Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Itoh<sup>[4]</sup> mit einer teilweise gereinigten Bromperoxidase aus einem *Pseudomonas putida*-Stamm haben gezeigt, daß dieses Enzym Anilin zu Nitrobenzol oxidieren kann. Versuche, andere Arylamine wie *o*-Chloranilin, *p*-Toluidin und **4** mit dem angereicherten Extrakt zu Nitroverbindungen umzusetzen, sind nicht gelungen.

Aus dem Pyrrolnitrin-Produzenten *Pseudomonas pyrrocinia* wurde eine Chlorperoxidase (CPO-P) isoliert, die die Chlorierung **3** → **4** bewirkt<sup>[3]</sup>. Es lag nahe zu prüfen, ob dieses Enzym, im Gegensatz zu dem von Itoh et al.<sup>[4]</sup> eingesetzten, auch die Oxidation **4** → **5** katalysiert. Da durch die Klonierung des Chlorperoxidase-Gens und dessen Überexpression hochreines Enzym in großen Mengen und Konzentrationen (340 Units g<sup>-1</sup> Zellmaterial) zur Verfügung steht<sup>[5]</sup>, konnte das Enzym in höheren Konzentrationen eingesetzt werden (1.8 Units mL<sup>-1</sup>), als das bei den Versuchen von Itoh et al. (3 mUnits mL<sup>-1</sup>)<sup>[4]</sup> der Fall war.

In Analogie zu Halogenierungen mit CPO-P wählten wir für die Oxidation eine zehnfach höhere Acetat-Konzentration sowie einen niedrigeren pH-Wert als Itoh et al. Das Reaktionsprodukt wurde durch präparative DC isoliert und durch GC und HPLC mit authentischem **5** verglichen. Die Retentionszeiten des isolierten Produkts sowie das Massenspektrum waren mit denen von **5** identisch. In Abwesenheit von Enzym konnte keine Abnahme von **4** beobachtet werden.

Über den Mechanismus der Oxidation durch die Metall- und Cofaktor-freie Haloperoxidase ist bislang im Gegensatz zu dem der Halogenierung<sup>[6]</sup> noch nichts bekannt. Bei der Oxidation von **4** konnten bisher keine Zwischenprodukte identifiziert werden.

Die Tatsache, daß zwei verschiedene Schritte der Pyrrolnitrin-Biosynthese in vitro durch dasselbe Enzym katalysiert werden, macht es sehr wahrscheinlich, daß die CPO-P aus *Pseudomonas pyrrocinia* auch in vivo an dieser Biosynthekette beteiligt ist. Dieser Nachweis soll auf genetischer Ebene durch Inaktivierung des Gens erbracht werden.

Vermutlich dient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auch in vivo als Cosubstrat, wobei die intrazelluläre Konzentration sicherlich sehr viel geringer als die hier eingesetzte ist. Die Rolle des für die Reaktion unbedingt notwendigen Acetats ist bisher noch unklar. Es ist möglich, daß in vivo eine andere Substanz diese Funktion übernimmt. Hierfür spricht, daß die Acetat-Konzentration für eine optimale in-vitro-Aktivität des Enzyms unphysiologisch hoch ist.

Es bleibt zu klären, ob bei der Biosynthese von anderen Nitroverbindungen, z.B. von Chloramphenicol, ähnliche Enzyme beteiligt sind, und ob andere bakterielle Haloperoxidases des nichthäm- oder auch des hämhaltigen Typs die beschriebene Reaktion katalysieren können.

### Experimentelles

**4** wurde durch Reduktion mit Natriumdithionit aus **5** hergestellt [7]. Die Ansätze zur in-vitro-Oxidation von **4** (500 µL Gesamtvolume) bestanden jeweils aus 1 M Natriumacetatpuffer, pH 4.5, 40 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 1 mM **4**. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 300 mUnits CPO-P (100 Units mL<sup>-1</sup>) in 5 mM Ammoniumacetat, pH 6.8; spezifische Aktivität 63 Units mg<sup>-1</sup>) gestartet. Die Ansätze wurden bei 30 °C unter Schütteln inkubiert und nach 2 und 4 h mit jeweils 300 mUnits Enzym versetzt. Kontrollansätze enthielten kein Enzym. Nach insgesamt 6 h Inkubation wurden die Ansätze und Kontrollen mit 800 µL Ethylacetat extrahiert und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in Ethanol gelöst und an Kieselgel mit Fluoreszenzindikator mit Toluol als Eluens chromatographiert; **4** und **5** haben R<sub>f</sub>-Werte von 0.29 bzw. 0.62. Zur Analyse wurde mit Urks Reagens [8] besprüht. **5** färbt sich dabei sofort charakteristisch violett. Für HPLC und MS wurde das Reaktionsprodukt durch präparative DC gereinigt. Hierfür wurde der im UV<sub>254</sub> fluoreszierende Bereich ausgekritzzt, mit Ethylacetat extrahiert und im Vakuum getrocknet. Der im geeigneten Laufmittel gelöste Rückstand wurde durch HPLC [9], GC [10] und MS mit authentischem **5** verglichen.

Eingegangen am 20. August 1993 [Z 6302]

- [1] S. Vats, C. Stuttard, L. C. Vining, *J. Bacteriol.* **1987**, *169*, 3809–3813.
- [2] K.-H. van Pee, O. Salcher, F. Lingens, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 855–856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 828–829.
- [3] W. Wiesner, K.-H. van Pee, F. Lingens, *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 13725–13732.
- [4] N. Itoh, N. Morinaga, T. Kouzai, *Biochem. Mol. Biol. Int.* **1993**, *29*, 785–791.
- [5] C. Wolfframm, F. Lingens, R. Mutzel, K.-H. van Pee, *Gene* **1993**, *130*, 131–135.
- [6] T. Haag, F. Lingens, K.-H. van Pee, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1550–1552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1487–1488.
- [7] K.-H. van Pee, O. Salcher, P. Fischer, M. Bokel, F. Lingens, *J. Antibiot.* **1983**, *36*, 1735–1742.
- [8] E. Stahl, H. Kaldeyey, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1961**, *323*, 182.
- [9] HPLC: Lichrospher RP 18, 5 µm, 250 mm × 4.6 mm, MeOH/H<sub>2</sub>O 65:35, 1.0 mL/min<sup>-1</sup>, UV: 252 nm, Retentionszeit Reaktionsprodukt und **5**: 12.9 min.
- [10] GC: Kapillarsäule SE 30, 25 m × 0.32 mm, isotherm 200 °C, Detektor 300 °C, Injektor 250 °C, Retentionszeit Reaktionsprodukt und **5**: 9.1 min.

### Synthese und Struktur eines Oxovanadium(V)-organophosphonat-Clusters mit eingeschlossenem Chlorid-Ion: [ClV<sub>7</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> \*\*

Yuan-Da Chang, Jose Salta und Jon Zubieta \*

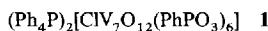
Die jüngsten Entwicklungen in der Koordinationschemie der Metallorganophosphonate<sup>[1, 2]</sup> sind wegen der Verwendung solcher Materialien als Sorptionsmittel, Katalysatoren und Co-katalysatoren<sup>[3, 4]</sup> deutlich vorangetrieben worden. Oxovanadiumorganophosphonate zeichnen sich durch ihre Vielfalt aus; sie liegen z.B. als zweikernige Koordinationsverbindungen<sup>[5]</sup>,

[\*] Prof. J. Zubieta, Y.-D. Chang, J. Salta  
Department of Chemistry, Syracuse University  
Syracuse, NY 13244-4100 (USA)  
Telefax: Int. + 315/443-4070

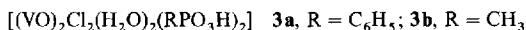
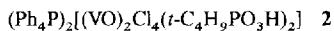
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9119910) gefördert.

vollständig oxidierte<sup>[6]</sup> und gemischtauderte Cluster<sup>[7, 8]</sup> sowie als Schichtstrukturen vor<sup>[9, 10]</sup>. Feste Oxovanadiumorganophosphonate mit abwechselnd organischen und anorganischen Schichten können Alkohole erkennen und unterscheiden<sup>[10]</sup>. Große gemischtauderte Polyoxovanadiumorganophosphonate bilden Einschlußverbindungen wie  $[(\text{Me}_4\text{N})^+ \subset \text{H}_6(\text{VO}_2)_{16}-(\text{CH}_3\text{PO}_3)_8]^{7-}$ <sup>[7]</sup>,  $[(\text{H}_2\text{O})_x \subset \text{H}_{12}(\text{VO}_2)_{12}(\text{PhPO}_3)_8]^{4-}$ <sup>[18]</sup> und  $[2\text{NH}_4^+, 2\text{Cl}^- \subset \text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$ <sup>[11]</sup> mit kationischen Einheiten, neutralen Molekülen bzw. Anion/Kation-Aggregaten.

Der umfangreichen Koordinationchemie von Organophosphonat-Clustern mit vorwiegend V<sup>IV</sup>-Oxo-Einheiten steht nur ein Beispiel eines Oxovanadium(v)-organophosphonats gegenüber, der fünfkernige Cluster  $[\text{V}_5\text{O}_7(\text{OCH}_3)_2(\text{PhPO}_3)_5]^{-}$ <sup>[6]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese und die Struktur des Oxovanadium(v)-organophosphonats **1**. Dessen Anion wird durch



Käfige aus eckenverknüpften quadratischen V<sup>V</sup>/O-Pyramiden und PhPO<sub>3</sub>-Tetraedern aufgebaut, in deren Mitte jeweils ein Cl<sup>-</sup>-Ion eingeschlossen ist. Dieses Anion, das man am besten als kugelförmig beschreibt, enthält gleiche Strukturmotive wie die Schichtstruktur  $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und beide Kristallstrukturen ähneln wiederum denen einfacher zweikerniger Oxovanadium(iv)-Verbindungen wie **2** und **3**.



**1** bildete sich bei der Umsetzung von  $(\text{Ph}_4\text{P})\text{VO}_2\text{Cl}_2$ <sup>[12]</sup> mit PhPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> in Acetonitril und konnte Kristallin als rote Parallelipipede erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse von **1**<sup>[13]</sup> zeigt, daß dieses aus diskreten  $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Kationen und  $[\text{CIV}_7\text{O}_{12}-(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_6]^{2-}$ -Anionen (Abb. 1 oben) aufgebaut ist. Das V/P/O-Netzwerk besteht aus einer kugelförmigen Schale, die aus eckenverknüpften quadratischen Vanadium/Sauerstoff-Pyramiden und Organophosphonat-Tetraedern gebildet wird. Dieser  $[\text{V}_7\text{O}_{12}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_6]^{-}$ -Käfig fungiert als Wirt für ein Chlorid-Ion, das wohl als Templat für den Aufbau des Clusters während der Kondensationphase<sup>[14]</sup> dient. Die Struktur von **1** erinnert zwar an die von  $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]^{6-}$ <sup>[15, 16]</sup>, doch ist die Topologie im Detail sehr unterschiedlich. Der Clusterkäfig von  $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]^{6-}$  ist ausschließlich aus quadratischen Vanadium/Sauerstoff-Pyramiden aufgebaut, wodurch ein hochsymmetrischer, kugelähnlicher Körper mit annähernd  $D_{3h}$ -Symmetrie entsteht. Die „Flächen“ dieses Sphäroids bestehen aus zwei sechsgliedrigen  $\{\text{V}_3\text{O}_3\}$ -, drei  $\{\text{V}_4\text{O}_4\}$ - und achtzehn viergliedrigen  $\{\text{V}_2\text{O}_2\}$ -Ringen. Im Gegensatz dazu ist der Cluster in **1** aus quadratischen Vanadium/Sauerstoff-Pyramiden sowie Phosphor/Sauerstoff/Kohlenstoff-Tetraedern aufgebaut und hat eine unregelmäßige Geometrie mit annähernder  $C_2$ -Symmetrie, wobei sechs-gliedrige  $\{\text{V}_2\text{PO}_3\}$ -, achtgliedrige  $\{\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_4\}$ / $\{\text{V}_3\text{PO}_4\}$ - und zehn-gliedrige  $\{\text{V}_3\text{P}_2\text{O}_5\}$ -Ringe vier, vier/zwei bzw. zwei Flächen des Käfigs bilden.

Wie in der Mitte von Abbildung 1 gezeigt, wird der Käfig durch Verknüpfung einer dreikernigen  $\{\text{V}_3\text{O}_5(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_6\}$ -Einheit mit einer vierkernigen  $\{\text{V}_4\text{O}_7\}$ -Baugruppe über verbrückende Organophosphonat-Gruppen aufgebaut. Diese beiden Einheiten liegen zwar nicht unabhängig voneinander im V/O/Organophosphonat-System vor, doch erinnert die dreikernige Baugruppe an die Einheit  $\{\text{V}_3\text{O}_5(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_5\}$  in  $[\text{V}_5\text{O}_7(\text{OCH}_3)_2-(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_5]^{-}$ <sup>[6]</sup>, und der Käfig von **1** weist ähnliche Strukturmerkmale auf wie kristallines  $\text{VO}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[19]</sup> und die einfachen zweikernigen Verbindungen des Typs

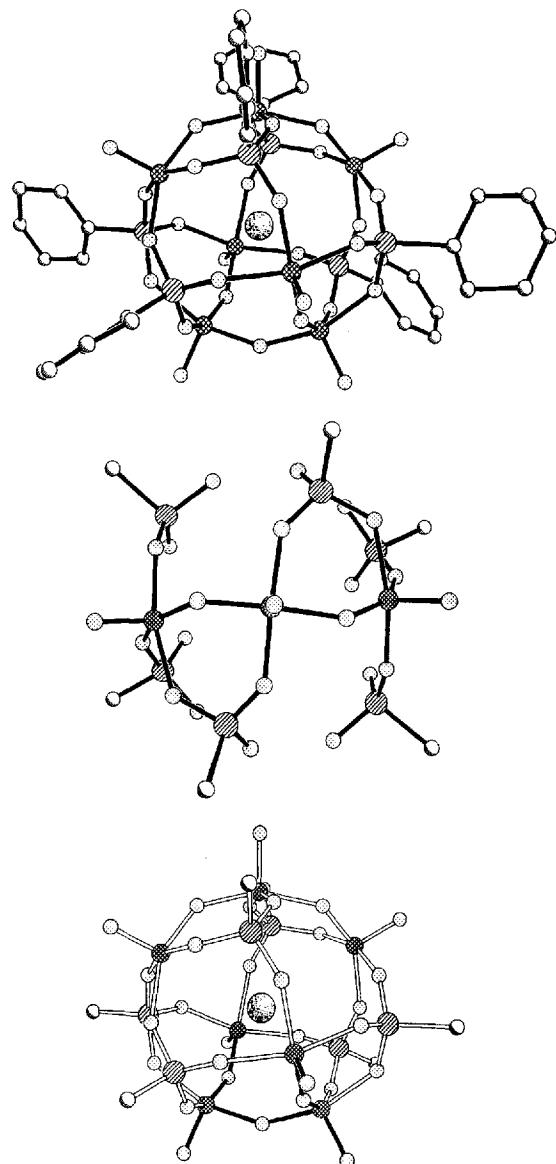


Abb. 1. Oben: Struktur des Anions von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: V-O (terminal) 1.54–1.58, V-O (verbrückend) 1.70–1.91, V-O (Phosphat) 1.88–1.97, V-O-V 140.3–149.9, V-O-P 131.4–149.1; V-Cl 3.133–3.477. Mitte: Die dreikernige Einheit  $\{\text{V}_3\text{O}_5(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_6\}$ , die ein Hauptbestandteil des Clusters ist; die Phenylgruppen wurden wegen der besseren Übersicht weggelassen. Unten: Ansicht des Anions von **1**;  $\{\text{V}_4\text{O}_7\}$ -Einheit hervorgehoben, nur die ipso-C-Atome der Phenylsubstituenten sind gezeigt. Zur Kennzeichnung der Atomsorten siehe Abbildung 2; V-Atome hier doppelt schraffiert.

$[(\text{VO})_2\text{Cl}_2(\text{HO}_3\text{PR})_2\text{Y}_2]^{n-}$  (**2**: R = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Y = Cl, n = 2; **3a** und **3b**: Y = H<sub>2</sub>O, n = 0, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. CH<sub>3</sub>).

Die Zusammensetzung der zweikernigen Komplexe im V/O/Organophosphonat-System ist von den Reaktionsbedingungen und der Art des organischen Substituenten abhängig. Die Kristallstrukturen<sup>[17, 18]</sup> der zweikernigen Komplexe bestehen aus Ringen eckenverknüpfter quadratischer V<sup>V</sup>/O-Pyramiden und Organophosphonat-Tetraedern. Beide Orientierungen der {V=O}-Gruppe relativ zur cyclischen {V<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>}-Einheit werden beobachtet: In **2** und **3a** ist sie *anti*, in **3b** *syn* zu dieser Einheit angeordnet (Abb. 2).

Die Strukturen von **2** und **3a** können als Ausschnitte der Schichtstruktur von  $\text{VO}(\text{O}_3\text{PR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  betrachtet werden. Dabei könnte man  $\text{VO}(\text{O}_3\text{PR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch Verknüpfen von zweikernigen Einheiten aufbauen, indem Wechselwirkungen {V-O···V} mit alternierend kurzen und langen Abständen ent-

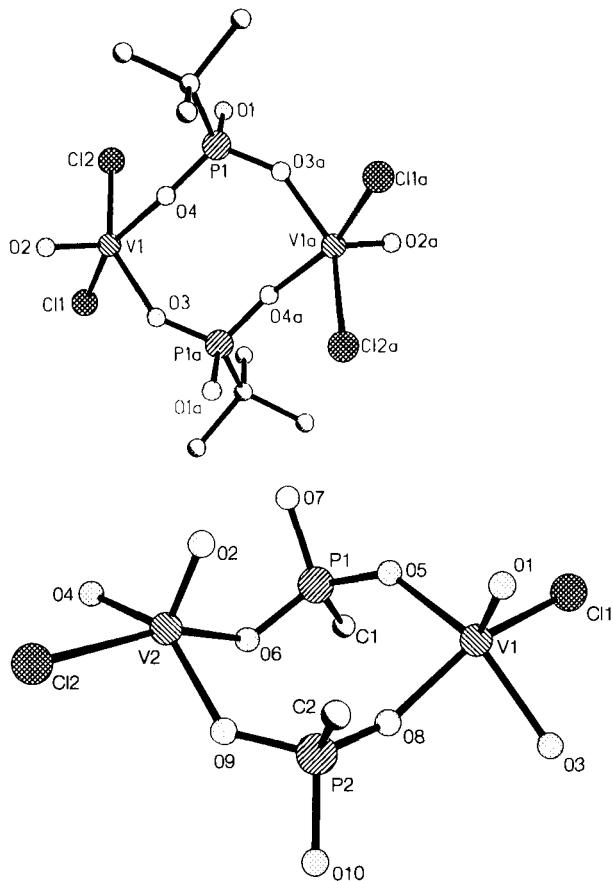


Abb. 2. Oben: Struktur des Anions von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: V1-Cl1 2.351(2), V1-Cl2 2.371(2), V1-O6 1.571(6), V1-O3 1.980(5), V1-O4 1.974(4), P1-O4 1.504(4), P1-O3 1.497(8), P1-O2(H) 1.585(5); Cl1-V1-O4 155.8(2), Cl2-V1-O3 145.9(2). Unten: Struktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: V1-Cl1 2.330(7), V1-O1 1.64(1), V1-O3 1.99(1), V1-O5 1.98(1), V1-O8 1.93(1), V2-Cl2 2.321(6), V2-O2 1.58(1), V2-O4 2.01(1), V2-O6 2.01(1), V2-O9 1.94(1); Cl1-V1-O8, 150.6(3), O3-V1-O5 149.2(4), Cl2-V2-O6 155.5(4), O4-V2-O9 144.0(5).

lang der Ketten gebildet werden, und die  $\{\text{P}-\text{OH}\}$ -Gruppen an benachbarte Einheiten koordinieren. In ähnlicher Weise hat **3b** die notwendige *syn*-Konfiguration, um ein Strukturmotiv für **1** zu liefern. Auch die Struktur von **1** spiegelt sich in  $\text{VO}(\text{O}_3\text{PR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  wider: Durch Aufbrechen der Vanadium-Phosphonat-Sauerstoff-Bindungen, Koordination eines Wassermoleküls an der sechsten Koordinationsstelle des Vanadiums und Abflachen des Käfigs entsteht das Strukturmotiv, das rechts in Abbildung 3 dargestellt ist. Die Strukturverwandtschaften des Clusters **1** mit den entsprechenden zweikernigen Spezies **2** und **3** und zu der Schichtstruktur von  $\text{VO}(\text{O}_3\text{PR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

sind nicht nur verblüffend, sondern sie reichen weit über die einfachen topologischen Ähnlichkeiten hinaus bis hin zum chemischen Verhalten des Clusters. Säureabbau und Reduktion von **1** durch Methanol in  $\text{MeOH}/\text{HCl}$  ergeben die zweikernige Spezies **3a**, die dann bei der milden Hydrolyse als Vorstufe für die Kondensationsreaktion<sup>[5]</sup> dient. Dabei entstehen  $[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{PhPO}_3)_4(\text{PhPO}_3\text{H}_2)_2]^{2-}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{VO})_{14}\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{O}_3\text{PPH})_8]^{6-}$ <sup>[20]</sup> und weitere, noch nicht identifizierte Oligomere. Unter drastischeren Hydrolyse-/Kondensationsbedingungen ergeben sowohl **1** wie auch **3a** Kristalle der Zusammensetzung  $\text{VO}(\text{O}_3\text{PPH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Polyvanadate haben komplexe Strukturen, die auf Käfig-, Korb-, Bänder-, Schalen- und Faßmotiven basieren und sowohl topologisch wie auch chemisch mit der Schichtstruktur von  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[19]</sup> verwandt sind. Eine ähnliche Strukturvielfalt kann man für das V/O/Organophosphonat-System erwarten, dessen molekulare Cluster gewisse Ähnlichkeiten mit festem  $\text{VO}(\text{O}_3\text{PR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  haben. Durch die Einführung der tetraedrischen Phosphor/Sauerstoff-Gruppen in das dreidimensionale Netzwerk lassen sich jedoch die strukturellen Möglichkeiten deutlich erhöhen, wie die Gerüste von  $[\text{H}_6(\text{VO}_2)_{16}(\text{CH}_3\text{PO}_3)_8]^{8-}$ ,  $[\text{H}_{12}(\text{VO}_2)_{12}(\text{PhPO}_3)_8]^{4-}$  und  $[\text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$ <sup>[11, 20]</sup> zeigen. Sie haben Strukturmotive, die sowohl zu  $\text{V}_2\text{O}_5$  wie auch zu  $\text{VO}(\text{O}_3\text{PR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Beziehung stehen.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter  $\text{N}_2$  durchgeführt.

1: Eine Lösung von  $\text{PhPO}_3\text{H}_2$  (1.3 g, 8.2 mmol) in Acetonitril (15 mL) wurde zu einer Lösung von  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  (2.0 g, 4.1 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (15 mL) gegeben. Nach 48 h Röhren ging das helle Lindgrün, das charakteristisch für  $[\text{VO}_2\text{Cl}_2]^-$  ist, in ein intensives Orangerot über. Die Reaktionsmischung wurde auf 10 mL eingengt und mit Diethylether überschichtet. Dabei bildeten sich 0.6 g von **1** in Form eines feinen roten Niederschlags. Durch langsames Verdampfen einer Acetonitrillösung von **1** konnte dieses unkristallisiert werden. IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1484(\text{m}), 1438(\text{m}), 1178(\text{m}), 1132(\text{s}), 1039(\text{s}), 1019(\text{s}), 990(\text{vs}), 831(\text{m}), 753(\text{m}), 722(\text{m}), 689(\text{m}), 553(\text{m}), 526(\text{m}), 492(\text{m}); \{\text{PO}_3\}$ -Gruppenschwingungen: 1178, 1132, 1039, 1019.

2:  $t\text{BuPO}_3\text{H}_2$  (0.59 g, 4.27 mmol) wurde zu einer Lösung von  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  (2.24 g, 4.54 mmol) in Methanol (20 mL) gegeben. Nach 48 h Röhren der Lösung bei Raumtemperatur wurde die resultierende dunkelgrüne Lösung auf 12 mL eingengt und mit Diethylether überschichtet. Blaugrüne Kristalle wurden nach 18 d bei Raumtemperatur erhalten (Ausbeute: 0.40 g). IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1585(\text{m}), 1483(\text{m}), 1436(\text{m}), 1313(\text{w}), 1187(\text{w}), 1164(\text{w}), 1109(\text{vs}), 1013(\text{s}), 997(\text{s}), 756(\text{s}), 722(\text{vs}), 688(\text{s}), 526(\text{vs}); \{\text{PO}_3\}$ -Gruppenschwingungen: 1187, 1164, 1109, 1013.

3b · 2  $\text{Ph}_2\text{PCl}_3$ :  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  (2.51 g, 5.1 mmol) und  $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$  (0.443 g, 4.61 mmol) wurden bei Raumtemperatur in Methanol (20 mL) wie für **2** beschrieben umgesetzt. (Ausbeute: 0.56 g blaue Kristalle). IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1609(\text{w}), 1585(\text{m}), 1483(\text{m}), 1436(\text{s}), 1315(\text{m}), 1193(\text{s}), 1108(\text{s}), 1068(\text{s}), 1018(\text{s}), 996(\text{s}), 949(\text{s}), 757(\text{m}), 722(\text{s}), 688(\text{s}), 527(\text{vs}). \{\text{PO}_3\}$ -Gruppenschwingungen: 1193, 1108, 1068, 1018. Die Synthese von **3a** ist in Lit. [5] beschrieben.

Eingegangen am 12. August 1993 [Z 6273]

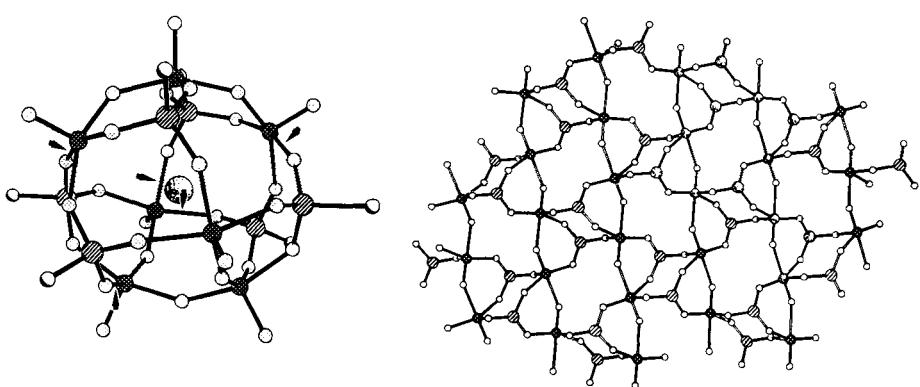


Abb. 3. Links: Ansicht des Anions von **1**. Die Pfeile kennzeichnen die V-O(P)-Bindungen, die aufgebrochen werden müssen, um die Baugruppe  $\{\text{V}_6\text{O}_{12}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_6\}$  zu erhalten, die schrittweise auseinandergefaltet und eingeblendet wird. Rechts: Blick auf die  $bc$ -Ebene von  $\text{VO}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Phenyl-Kohlenstoffatome und die Wassermoleküle der Übersicht halber weggelassen. Die auseinandergefaltete und ebene Einheit  $\{\text{V}_6\text{O}_{12}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_6\}$ , die aus **1** erhalten wurde, ist hervorgehoben.

- [1] Siehe beispielsweise Y. Zhang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2821, zit. Lit.; G. Cao, T. E. Mallouk, *ibid.* **1991**, *30*, 1434, zit. Lit.
- [2] B. Bujoli, P. Palvadeau, J. Rouxel, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 582.
- [3] D. A. Burwell, K. G. Valentine, J. H. Timmermans, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4144.
- [4] A. Clearfield, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 125.
- [5] Q. Chen, J. Salta, J. Zubieto, *Inorg. Chem.* **1993**, im Druck.
- [6] Q. Chen, J. Zubieto, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 261.
- [7] G. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 422.
- [8] G. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3188.
- [9] G. Huan, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, E. W. Corcoran, Jr., *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 2.
- [10] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 381.
- [11] A. Müller, K. Hovemeyer, R. Rohlfing, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1192.
- [12] D. Fenske, A.-F. Shihada, H. Schwab, K. Dehncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *471*, 140.
- [13] **1:** Trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $a = 13.949(3)$ ,  $b = 26.027(5)$ ,  $c = 26.251(5)$  Å,  $\alpha = 90.41(2)$ ,  $\beta = 91.03(2)$ ,  $\gamma = 92.30(2)^\circ$ ,  $V = 9521(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.643$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 8.98$  cm<sup>-1</sup>,  $R = 0.0781$  für 10377 Reflexe mit  $2\theta < 45^\circ$  und  $I \geq 3\sigma(I)$ ; Rigaku-AFC5S-Diffraktometer, Graphitmonochromator, MoK<sub>α</sub>-Strahlung. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXTL gelöst. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturer untersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57729 angefordert werden.
- [14] H. Reuter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1185.
- [15] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926.
- [16] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *30*, 34.
- [17] **2:** Trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $a = 10.179(2)$ ,  $b = 10.668(2)$ ,  $c = 13.874(3)$  Å,  $\alpha = 99.74(3)$ ,  $\beta = 92.82(3)$ ,  $\gamma = 99.60(3)$ ,  $V = 1459.4(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.399$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.62$  cm<sup>-1</sup>,  $R = 0.0599$  für 2750 Reflexe mit  $2\theta < 45^\circ$  und  $I \geq 3\sigma(I)$ . Alle anderen Meßbedingungen und weitere Informationen siehe Lit. [13].
- [18] **3b · 2 Ph<sub>4</sub>PCl:** Trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $a = 11.137(2)$  Å,  $b = 11.892(2)$  Å,  $c = 22.105(4)$  Å,  $\alpha = 74.91(3)$ ,  $\beta = 76.50(3)$ ,  $\gamma = 77.24(3)^\circ$ ,  $V = 2708(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.448$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7.13$  cm<sup>-1</sup>,  $R = 0.0703$  für 2836 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ . Alle anderen Meßbedingungen und weitere Informationen siehe Lit. [13]. Die Struktur des Phenylphosphonat-Derivats  $[(\text{VO})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2)] \cdot 2\text{Ph}_4\text{PCl}$  (**3a · 2 Ph<sub>4</sub>PCl**) ist in Lit. [11] beschrieben.
- [19] W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 49.
- [20] M. I. Khan, J. Zubieto, unveröffentlichte Ergebnisse.

zung (MNR)<sub>n</sub> bekannt, wobei M = Ge, Sn oder Pb in niedriger Oxidationsstufe ist<sup>[3–5]</sup>. Üblicherweise bilden sich Verbindungen mit  $n \geq 4$  und dreidimensionalen Käfigstrukturen. Bisher konnte kein gut charakterisiertes Homometall-Imidoderivat von Elementen der zweiten Hauptgruppe nachgewiesen werden<sup>[6]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und die Struktur einer solchen Verbindung.

Durch die einfache Reaktion von Et<sub>2</sub>Mg mit H<sub>2</sub>NPh in Ether und Isolierung aus Hexan/Tetrahydrofuran wurde **1 · THF** als farbloses kristallines Material erhalten. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-

### [(thf)MgNPh]<sub>6</sub> **1**

Spektren belegen ein 1:1-Verhältnis von THF- und Phenylliganden in **1**. Die Kristallstrukturanalyse von **1** ergab<sup>[7]</sup> ein geringfügig verzerrtes hexagonales Prisma aus alternierend angeordneten Magnesium- und Stickstoffatomen als Molekülgerüst (Abb. 1). An jedes Stickstoffatom ist ein Phenylsubstituent, an

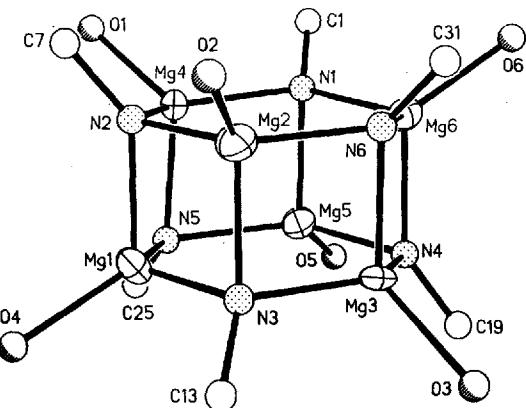


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Sauerstoffatome der THF-Moleküle, die ipso-Kohlenstoffatome der Ph-Substituenten und das Mg<sub>6</sub>N<sub>6</sub>-Gerüst gezeigt.

jedes Magnesiumatom ein THF-Donormolekül gebunden. Die tetrakoordinierten N- und Mg-Atome sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Die mittlere Mg-N-Bindungslänge zwischen den beiden Sechsringen (2.08 Å) ist geringfügig länger als die innerhalb der Sechsringe (2.05 Å). Die parallel angeordneten hexagonalen Mg<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Einheiten sind annähernd planar (geringfügige Verzerrung hin zu einer Stuhlkonformation); die maximale Abweichung der Mg- und N-Atome von der besten Ebene beträgt weniger als 0.08 Å. Der durchschnittliche Innenwinkel an den Mg-Atomen im Sechsring ist mit 122.7° größer als der an den N-Atomen (116.5°). Die mittlere Mg-O-Bindungslänge beträgt 2.04, der entsprechende N-C-Abstand 1.37 Å.

Die Struktur von **1** ähnelt denen der Iminoalane (R'AlNR)<sub>6</sub><sup>[8, 9]</sup>, die ebenfalls hexagonal prismatische Gerüste mit geringfügig gewellten Al<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ringen haben. Wie auch in **1** sind die Al-N-Abstände zwischen den Sechsringen länger als diejenigen innerhalb der Ringe (1.956 gegenüber 1.898 Å in [HAlN(iPr)<sub>6</sub>]<sup>[8]</sup>). Die Mg-N-Bindungen in **1** sind aufgrund des größeren Ionenradius von Magnesium (1.45<sup>[10]</sup> gegenüber 1.3 Å<sup>[10]</sup> für Al) erwartungsgemäß länger als die entsprechenden Al-N-Abstände. Die Mg-N-Bindungslängen von **1** gleichen denen in **2**<sup>[11]</sup>, in dem eine Al-H-Einheit des entsprechenden Cubans durch eine Mg(thf)-Einheit ersetzt ist. **2** scheint das einzige Metallimid zu sein, das eine Käfigstruktur, die ein Magnesiumatom enthält, aufweist<sup>[6, 12]</sup>. Die Mg-N-Abstände in den Käfigverbindungen **1** und **2** sind relativ kurz, wie es bei

## Synthese und Struktur des Magnesiumimids [(thf)MgNPh]<sub>6</sub> \*\*

Tony Hascall, Karin Ruhlandt-Senge und Philip P. Power\*

Metallimide<sup>[11]</sup> können am einfachsten mit der monomeren Formel MNR (M = zweiwertiges Metall, R = H, Alkyl oder Aryl) beschrieben werden. In der Praxis liegen jedoch keine Monomere in kondensierter Phase vor, was auf die starke Assoziationstendenz von MNR-Einheiten zurückzuführen ist. In der Hauptgruppenchemie ist dieses Verhalten bereits bei Polyiminoalanen (R'AlNR)<sub>n</sub><sup>[2]</sup> und Verbindungen der Zusammenset-

[\*] Prof. P. P. Power, T. Hascall, Dr. K. Ruhlandt-Senge  
Department of Chemistry, University of California  
Davis, CA 95616 (USA)  
Telefax: Int. + 916/752-8995

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert.