

## Metallkomplexe mariner Peptidmetaboliten: ein neuartiger $\text{Ag}_4$ -Cluster<sup>\*\*</sup>

Peter Wipf\*, Srikanth Venkatraman, Chris P. Miller und Steven J. Geib

Die strukturelle Vielfalt der Oxazol- und Thiazolringe enthaltenden Alkaloide, die in letzter Zeit aus marinen und terrestrischen Mikroorganismen isoliert worden sind, ist erstaunlich<sup>[1]</sup>. Zu den pharmakologisch interessanten Eigenschaften dieser Naturstoffe gehören äußerst wirksame cytotoxische und antivirale Wirkungen. In vielen Fällen ist postuliert worden, daß die biologische Wirkung zumindest teilweise auf eine Chelatbildung mit Metall-Ionen zurückzuführen ist<sup>[2]</sup>. Es herrscht jedoch ein Mangel an experimentellen Beweisen für eine Metallbindung, die diese Hypothesen untermauern würden<sup>[2]</sup>.

Vor kurzem haben wir die Totalsynthese des stark modifizierten Cyclopeptids Westiellamid **1** abgeschlossen<sup>[3]</sup>. Watters et al. haben dieses marine Cytotoxin aus der Ascidienart *Lissoclinum bistratum* isoliert<sup>[4]</sup>, die als Quelle für eine große Vielfalt von biologisch wirksamen Verbindungen gedient hat<sup>[5]</sup>. Wir beschreiben im folgenden die Struktur des neuartigen  $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2]$ -Komplexes, der bei der Zugabe von Silbersalzen zu einer Lösung des Naturstoffs entsteht.

Die Kristallstrukturanalyse von **1** (Abb. 1) zeigt, daß alle N-H-Bindungen und von den anderen Stickstoffatomen die freien

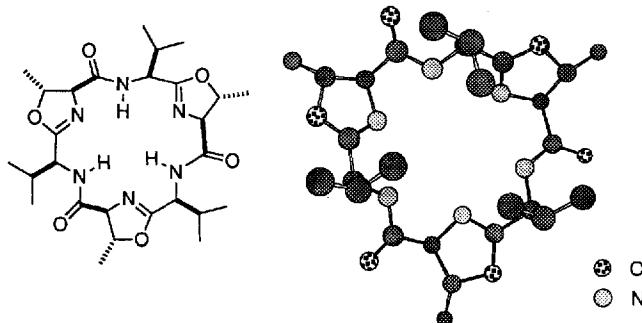


Abb. 1. Formel und kristallographisch ermittelte Struktur von Westiellamid **1**.

Elektronenpaare ins Innere des 18gliedrigen Makrocyclus zeigen<sup>[4a]</sup>. Diese Anordnung tritt bei einer Reihe von aus *Lissoclinum* gewonnenen Peptiden recht häufig auf und sollte für die Chelatbildung mit einem Metall-Ion günstig sein<sup>[2, 6]</sup>. Bisher ist jedoch nur an einem zweikernigen Carbonat-überbrückten Kupfer(II)-Komplex des verwandten 24gliedrigen Asidiacyclams eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt worden<sup>[7]</sup>. Der auffällige Mangel an Angaben zu den Chelatisierungseigenschaften von Cyclopeptiden aus Ascidien kann zum Teil dadurch erklärt werden, daß die Isolierung von ausreichenden Mengen an Material aus natürlichen Quellen problematisch ist. Unser Verfahren zur Synthese von Dihydrooxazolringe enthaltenden Peptiden durch Cyclooligomerisierung eröffnet einen einfachen Weg zu **1** und verwandten makrocyclischen Ringsy-

stemen<sup>[3, 8]</sup>. Bei Gold(III)-, Cadmium(II)-, Cer(III)-, Kupfer(I)-, Kupfer(II)-, Eisen(II)-, Eisen(III)-, Quecksilber(II)-, Kalium(I)-, Lithium(I)-, Magnesium(II)-, Natrium(I)-, Nickel(II)- und Zink(II)-salzen konnten wir nur eine schwache Wechselwirkung mit **1** feststellen, dagegen fanden wir eine bemerkenswerte Affinität zwischen **1** und Silber(I)-Ionen. NMR-Titrationsexperimente in  $[\text{D}_4]\text{Methanol}$  wiesen auf die Bildung eines Silber-**1**-Komplexes mit 2:1-Stöchiometrie und  $C_3$ -Symmetrie hin, dessen Bildungskonstante  $> 10^5$  ist. Die Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls, der aus einer wässrigen Lösung von **1** und  $\text{AgClO}_4$  erhalten wurde ( $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2](\text{ClO}_4)_4$  **2**), ergab das Vorliegen eines einzigartigen  $\text{Ag}_4$ -Clusters, der zwischen zwei neutrale, makrocyclische Liganden eingeschoben ist (Abb. 2 a)<sup>[9]</sup>.

Die Silberatome des vierkernigen Silberclusters sind verzerrt trigonal-planar angeordnet (Abb. 2 b). Im Gegensatz hierzu liegen in vielen Silberthiolat- und Silberhalogenidkomplexen  $\text{Ag}_4$ -Cluster mit einer tetraedrischen<sup>[10]</sup> oder verzerrt planar-quadrat-

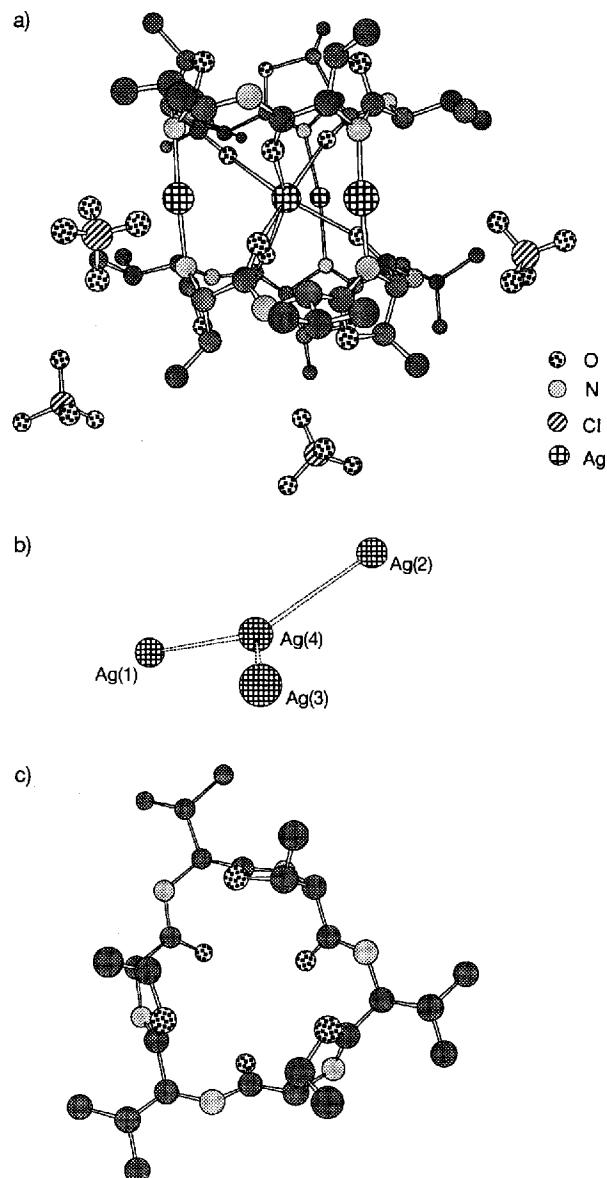


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. a) Das vollständige Salz ohne Wasserstoffatome. b) Der  $\text{Ag}_4$ -Cluster. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ag(1)-Ag(2) 3.44, Ag(2)-Ag(4) 4.00, Ag(3)-Ag(4) 3.25, Ag(1)-Ag(2) 6.47, Ag(1)-Ag(3) 5.78; Ag(1)-Ag(4)-Ag(3) 118.9, Ag(1)-Ag(4)-Ag(2) 120.7, Ag(1)-Ag(2)-Ag(3)-Ag(4) 0.0. c) Der Cyclopeptidligand.

[\*] Prof. Dr. P. Wipf, S. Venkatraman, C. P. Miller, Dr. S. J. Geib

Department of Chemistry  
University of Pittsburgh  
Pittsburgh, PA 15260 (USA)  
Telefax: Int. + 412/624-8606

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (R01 AI34914) gefördert. Wir danken den Professoren N. John Cooper und Andrew D. Hamilton für anregende Diskussionen.

tischen Geometrie<sup>[11]</sup> vor. Die Ag(4)-Ag-Abstände liegen in **2** zwischen 3.25 und 4.00 Å. Sie sind damit deutlich größer als die in elementarem Silber (2.83 Å) und ähneln bis auf den Ag(4)-Ag(2)-Abstand denen anderer Ag<sub>3</sub>- und Ag<sub>4</sub>-Cluster, zum Beispiel in Cobalt- und Rhodiumsilberkomplexen (2.83, 3.00 Å)<sup>[12, 13]</sup>, Phosphansilberkomplexen (3.22, 3.36 Å)<sup>[14, 15]</sup>, (Organotellurido)silber-Komplexionen (3.13 Å)<sup>[16]</sup> und Piperazinsilberiodid (3.29 Å)<sup>[16]</sup>. Da die Bindungen zwischen den Silberatomen in diesen Metallclustern allerhöchstens als schwach bezeichnet werden können<sup>[17]</sup>, folgern wir, daß die [Ag<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>-Einheit in **2** vermutlich ausschließlich durch die Koordination durch die neutralen makrocyclischen Liganden stabilisiert wird. Die vier Perchlorat-Ionen sind nicht an die Silber-Ionen gebunden, der kürzeste Silber-Sauerstoff-Abstand beträgt 2.95 Å.

Das zentrale Silber-Ion, Ag(4), ist durch sechs Carbonylsauerstoffatome koordiniert, die ein leicht verzerrtes trigonales Prisma mit einem durchschnittlichen Verdrillungswinkel von 22° bilden<sup>[18]</sup>. Die Abstände zwischen Ag(4) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 2.41 und 2.55 Å mit einem Mittelwert von 2.47 Å. Im Vergleich hierzu beträgt der Ag-O-Abstand in einem Peptid-Silber-Komplex 2.57 Å<sup>[19]</sup>. Ag(1), Ag(2) und Ag(3) sind in **2** jeweils linear durch die Stickstoffatome zweier Dihydrooxazolringe koordiniert, wobei die Abstände zwischen 2.10 und 2.15 Å und die N-Ag-N-Winkel zwischen 163.6 und 168.2° liegen. Die Ag-N-Abstände sprechen für eine starke Bindung und gehören zu den kürzesten, die bisher bestimmt wurden<sup>[20]</sup>. Die beträchtliche elektrostatische Abstoßung zwischen den vier Ag<sup>+</sup>-Ionen wird durch die einzigartige Umhüllung durch die Liganden überkompensiert.

Die Struktur des 18gliedrigen Makrocyclus ändert sich erheblich bei der Silberkoordination. Sowohl in Lösung<sup>[21]</sup> als auch im Festkörper hat das nichtkomplexierte **1** die in Abbildung 1 gezeigte recht flache Form, in der die Dihydrooxazolringe in der Ebene und die Seitenketten axial orientiert sind und alle Stickstoffatome ins Innere zeigen. Die Chelatbildung mit dem Metall hat zur Folge, daß die 18gliedrigen Makrocyclen im Prinzip Innen und Außen vertauschen und die Seitenketten eine äquatoriale Position einnehmen (Abb. 2c). Die Carbonylgruppen zeigen nach innen, und die Dihydrooxazolringe stehen beinahe senkrecht zum makrocyclischen Ring. Beispielsweise ändern sich die N<sub>oxaz</sub>-C-C-N<sub>amid</sub>- und  $\phi_{val}$ -Winkel von 20.4 bzw. -144.0° im Mittel in **1** auf 133.8 bzw. -64.0° in **2**.

Die Bildungskonstante von **2** in [D<sub>4</sub>]Methanol war zu groß, als daß sie NMR-spektroskopisch bestimmt werden konnte. In [D<sub>4</sub>]Methanol/D<sub>2</sub>O (9/1) konnte ein Mittelwert für  $K_a$  von  $2.8 \times 10^{13} \text{ M}^{-5}$  durch Titration von **1** mit Silberperchlorat oder Silbertriflat und Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale bestimmt werden. Offenbar hat die Komplexierung einen äußerst kooperativen Charakter, denn im Spektrum sind nur der nichtkomplexierte Ligand und der 2:1-Komplex zu erkennen<sup>[22]</sup>. Die Geschwindigkeit für ein Freisetzen des Liganden aus dem gebildeten Komplex scheint – bezogen auf die NMR-Zeitskala – langsam zu sein; eine Linienverbreiterung als Folge dynamischer Effekte wurde nicht beobachtet.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Bildungskonstante in [D<sub>4</sub>]Methanol/D<sub>2</sub>O (8/2) zwischen 304 und 325 K konnten wir die Bildungsenthalpie ( $\Delta H^0$ ) und Bildungsentropie ( $\Delta S^0$ ) des Komplexes berechnen. Es ergaben sich Werte von -123 kJ mol<sup>-1</sup> bzw. -191 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Der stark negative Entropiewert führt zu einer beträchtlichen Abnahme der Bildungskonstante, wenn die Temperatur der Lösung erhöht wird. Alle NMR-Daten, die in Lösung erhalten wurden, stimmen mit der Festkörperstruktur von **2** überein.

Als mechanistisches Reaktionsschema, das sowohl die beobachtete kooperative Bindung als auch die Selektivität für Ag<sup>+</sup>

erklären würde, schlagen wir folgendes vor: Eine anfängliche schwache Bindung eines Silber-Ions an die Carbonylgruppen zweier Moleküle **1** induziert eine Ringinversion der Makrocyclen, so daß eine oktaedrische Koordinationssphäre um das Ag<sup>+</sup> entsteht. Für die Bildung dieses labilen Komplexes muß die größte Aktivierungsbarriere überwunden werden; der Komplex wird anschließend rasch durch die energetisch sehr günstige lineare Komplexierung weiterer Silber-Ionen durch die Stickstoffatome der Dihydrooxazolringe stabilisiert. Damit ein Metall-Ion diese Reaktionen eingehen kann, muß es sowohl oktaedrisch als auch linear koordiniert stabil sein, und seine Ladung darf +1 nicht überschreiten, da sonst die elektrostatische Abstoßung im Komplex zu groß wird. Nur Silber(I) erfüllt all diese Bedingungen.

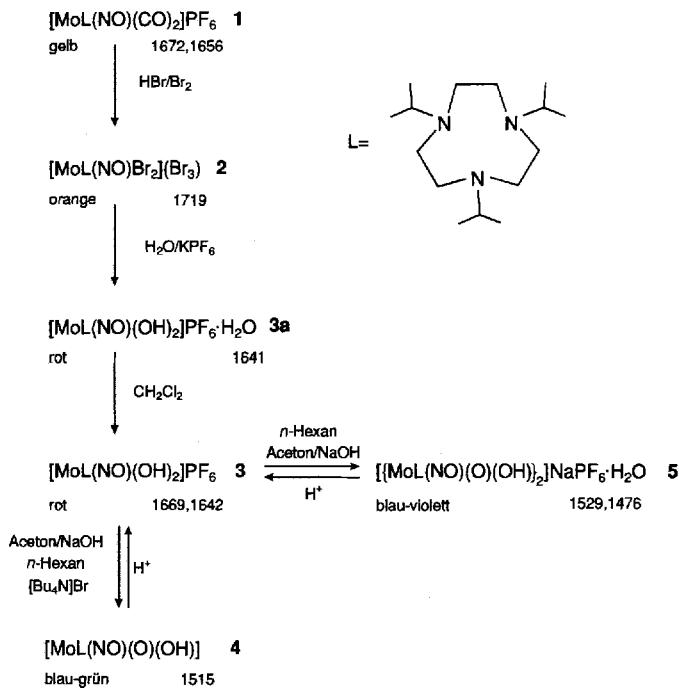
Unsere Untersuchungen haben die ersten direkten Beweise für eine Wechselwirkung zwischen aus *Lissoclinum* gewonnenen, marinischen Peptiden und Metall-Ionen erbracht. Der Molekülaufbau des Silberkomplexes **2** ist einzigartig und weist keine Analogien zu anderen Silberclustern oder Naturstoffkomplexen auf. In weiteren Arbeiten werden wir die biologische Bedeutung der Chelatbildung mit Metallen für die cytotoxische Wirkung von **1** und seinen Analoga untersuchen.

Ein eingegangen am 23. Februar 1994 [Z 6705]

- [1] Neuere Übersicht: J. R. Lewis, *Nat. Prod. Rep.* **1993**, *10*, 29.
- [2] a) G. Pattenden, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 607; b) D. M. James, E. Winter, D. J. Faulkner, J. S. Siegel, *Heterocycles* **1993**, *35*, 675. c) Das Wissen und die Vermutungen bezüglich der Metall-Ionen-Chelatisierung durch marine Metaboliten wurde vor kurzem schön zusammengefaßt: J. P. Michael, G. Pattenden, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1.
- [3] P. Wipf, C. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10975.
- [4] a) T. W. Hambley, C. J. Hawkins, M. F. Lavin, A. L. van den Brenk, D. J. Watters, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 341. b) Diese Verbindung wurde auch aus einem Land-Cyanophyten isoliert: M. R. Prinsep, R. E. Moore, I. A. Levine, G. M. L. Patterson, *J. Nat. Prod.* **1992**, *55*, 140.
- [5] B. S. Davidson, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1771.
- [6] B. M. Degnan, C. J. Hawkins, M. F. Lavin, E. J. McCaffrey, D. L. Parry, A. L. van den Brenk, D. J. Watters, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 1349.
- [7] L. R. Gahan (University of Queensland), persönliche Mitteilung. Untersuchungen dieses Komplexes in Lösung weisen auf das Vorliegen komplexer Gleichgewichte hin. Wir danken Dr. Gahan für einen Vorabdruck seiner Arbeit.
- [8] P. Wipf, C. P. Miller, S. Venkatraman, S. J. Geib, noch unveröffentlicht.
- [9] Kristallstrukturdaten von **2**: orthorhombisch,  $P_{2}1_2_1$ ,  $a = 13.739(3)$  Å,  $b = 20.864(5)$ ,  $c = 28.778(6)$  Å,  $V = 8249(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.581 \text{ g cm}^{-3}$ , 23 °C. Mit einem Siemens-P3-Diffraktometer wurden 11426 Reflexe ( $4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ) gemessen, von denen 7691 mit  $F_0 > 6\sigma(F_0)$  für die Lösung und Verfeinerung der Struktur verwendet wurden. Eine semiempirische Absorptionskorrektur (XEMP) wurde für alle Reflexe durchgeführt ( $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.139 \text{ mm}^{-1}$ ). Direkte Methoden lieferten die Positionen der vier Silber-Ionen: die übrigen Nichtwasserstoffatome wurden durch anschließende Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und ihre Lagen anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet ( $d(\text{C-H}) = 0.96$  Å). Die Struktur wurde bis zu einem  $R_F$ -Wert von 0.0642 und einem  $R_{\text{wp}}$ -Wert von 0.0790 verfeinert,  $\text{GOF} = 1.71$ . Die größte Restelektronendichte mit 1.13 e Å<sup>-3</sup> befand sich in der Nähe von Ag(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. Der Komplex **2** ist leicht photoempfindlich.
- [10] a) G. B. Ansell, L. A. Burkhardt, W. G. Finnegan, *Chem. Commun.* **1969**, 459; b) G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 145; c) M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *ibid.* **1989**, *101*, 1556 bzw. **1989**, *28*, 1513; d) J. Zhao, D. Adcock, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4358, zit. Lit.
- [11] a) J. Estienne, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1512; b) K. Tang, M. Aslam, E. Block, T. Nicholson, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1488; c) J. A. Schuerman, F. R. Fronczek, J. Selbin, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *160*, 43; d) A. N. Nesmyanov, N. N. Sedova, Y. T. Struchkov, V. G. Andrianov, E. N. Stakheeva, V. A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 115.
- [12] P. A. Leach, S. J. Geib, N. J. Cooper, *Organometallics* **1992**, *11*, 4367.
- [13] F. Bachechi, J. Ott, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1760.
- [14] C.-M. Che, H.-K. Yip, V. W.-W. Yam, P.-Y. Cheung, T.-F. Lai, S.-J. Shieh, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 427.
- [15] A. A. M. Aly, D. Neugebauer, O. Orama, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 125.
- [16] G. B. Ansell, W. G. Finnegan, *Chem. Commun.* **1969**, 1300.

- [17] a) F. A. Cotton, F. Xuejun, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7077; b) Lit. [11c]; c) N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1357.
- [18] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1980.
- [19] J. F. Modder, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1698.
- [20] a) G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, E. A. Klop, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1367; b) H. Adams, N. A. Bailey, W. D. Carlisle, D. E. Fenton, G. Rossi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1271; c) M. Ghosh, A. K. Basak, S. K. Mazumdar, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 1223; d) S.-B. Silong, L. M. Engelhardt, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 1381; e) J. de Mendoza, E. Mesa, J.-C. Rodriguez-Ubis, P. Vázquez, F. Vögtle, P.-M. Windscheif, K. Rissanen, J.-M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1331; f) T. G. Richmond, E. P. Kelson, A. T. Patton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 96; g) B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams, J. C. Wilson, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4160; h) K. Hirotsu, I. Miyahara, T. Higuchi, M. Toda, H. Tsukube, K. Matsumoto, *Chem. Lett.* **1992**, 699.
- [21] Die  $^1\text{H}$ -NMR-Kopplungskonstanten ( $^3J_{\text{HH}}$ ) von einer Lösung von **1** in  $\text{CDCl}_3$  stehen in Einklang mit der Konformation, die im Festkörper gefunden wurde. Weiterhin bleibt die  $C_3$ -Symmetrie erhalten, und keine Konformere werden bei  $-25^\circ\text{C}$  ausgefroren.
- [22] **2**:  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ , 9/1):  $\delta$  = 4.72 (brs, 2H), 4.28 (d, 1H,  $J$  = 9.0 Hz), 2.20–2.09 (m, 1H), 1.52 (d, 3H,  $J$  = 5.0 Hz), 1.09 (d, 3H,  $J$  = 6.5 Hz), 1.02 (d, 3H,  $J$  = 6.7 Hz).

dung einer ( $\text{p}_\pi \rightarrow \text{d}_\pi$ )-Sauerstoff-Metall-Bindung sollte dann ein Komplex mit stabiler 18e-Konfiguration erhalten werden. Die stets mögliche  $\mu$ -Oxo-Verbrückung soll durch das sterisch anspruchsvolle cyclische Triamin 1,4,7-Triisopropyl-1,4,7-triazacyclonanon (L)<sup>[6]</sup> vollständig unterdrückt werden. In Schema 1 ist



Schema 1. Darstellung von **1**–**5**. Die Zahlen geben die  $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung in  $\text{cm}^{-1}$  an (KBr-Preßlinge).

## Der erste einkernige Nitrosyl(oxo)molybdän-Komplex: side-on-gebundene und $\mu_3$ -verbrückende NO-Liganden in $\{[\text{MoL}(\text{NO})(\text{O})(\text{OH})_2]\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ \*\*

Jochen Böhmer, Gabriele Haselhorst, Karl Wieghardt \* und Bernhard Nuber

Eine Kombination eines starken  $\pi$ -Donor- mit einem  $\pi$ -Acceptorliganden in *einem* Übergangsmetallkomplex führt zu elektronisch interessanten Verhältnissen, denn eine starke ( $\text{p}_\pi \rightarrow \text{d}_\pi$ )-Donorbindung erfordert ein elektronenarmes, eine stabile ( $\text{d}_\pi \rightarrow \text{p}_\pi$ )-Rückbindung aber ein elektronenreiches Metallzentrum. Prototyp eines starken  $\pi$ -Acceptors ist z. B. der Nitrosylligand, während die terminale Oxogruppe ein guter  $\pi$ -Donor ist. Einkernige Nitrosyloxokomplexe sind bisher unbekannt<sup>[1]</sup>, es sind jedoch zwei  $\mu$ -oxoverbrückte Nitrosylmolybdän-Komplexe<sup>[2, 3]</sup> des  $\{\text{Mo-NO}\}^4$ -Typs<sup>[4]</sup> strukturell charakterisiert worden. In beiden Fällen sind die  $\text{Mo-O}_{\text{oxo}}$ -Abstände kurz (ca. 1.89 Å) und deuten auf Mehrfachbindungscharakter hin. McCleverty et al.<sup>[5]</sup> haben auch für oktaedrische Alkoxonitrosylmolybdän(II)-Komplexe gezeigt, daß die  $\text{Mo-O}_{\text{oxo}}$ -Bindungen ( $\text{p}_\pi \rightarrow \text{d}_\pi$ )-Doppelbindungscharakter haben. Sie haben dies dadurch erklärt, daß durch die Ausbildung einer ( $\text{p}_\pi \rightarrow \text{d}_\pi$ )-Sauerstoff-zu-Metall-Doppelbindung eine 18-Elektronen(e)-Konfiguration erreicht wird.

Wir versuchten nun, Nitrosylmolybdän-Komplexe des Typs  $\{\text{Mo-NO}\}^4$  mit einem terminalen Oxoliganden zu synthetisieren, weil die  $\{\text{Mo-NO}\}^4$ -Einheit einerseits elektronenreich genug ist, eine lineare Mo-NO-Gruppe zu stabilisieren, sie andererseits aber in oktaedrischen Komplexen mit fünf reinen  $\sigma$ -Liganden nur zu relativ elektronenarmen 16e-Spezies führt. Durch die Bil-

der Zugang zum ersten einkernigen Nitrosyloxomolybdän-Komplex gezeigt. Die Nitrosylierung von  $[\text{MoL}(\text{CO})_3]$ <sup>[6]</sup> mit  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{HCl}$  in Methanol ergibt nach Zugabe von  $\text{KPF}_6$  luftstabile, gelbe Kistalle des Salzes **1** mit einem 18e-Komplexkation vom  $\{\text{Mo-NO}\}^6$ -Typ. Oxidation von **1** mit  $\text{Br}_2$  in 48proz.  $\text{HBr}$  führt zum Salz **2** (16e-Komplexkation  $\{\text{Mo-NO}\}^{14}$ -Typ). Die Bromid-Ionen im Kation von **2** sind relativ substitutionsstabil und können in einem siedenden  $\text{H}_2\text{O}/\text{Tetrahydrofuran}$ -Gemisch (3:1) gegen zwei  $\text{HO}^-$ -Gruppen ersetzt werden. Dies ergab das Salz **3**, das auch als Monohydrat **3a** isoliert werden konnte. Bemerkenswerterweise zeigt eine rote Lösung von **3** in Aceton bei Zugabe von festem  $\text{NaOH}$  einen Farbumschlag nach blau-grün. Durch Aussalzen einer derartigen Lösung mit Tetra-*n*-butylammoniumbromid  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  und Überschichten der Lösung mit *n*-Hexan wurden nach langsamer Diffusion der beiden Schichten blau-grüne Kristalle des Neutralkomplexes **4** erhalten. Wurde auf  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  verzichtet, kristallisierten blau-violette Einkristalle von **5** aus. Wäßrige Lösungen von **4** und **5** wandeln sich langsam, bei Zugabe von Protonen schnell, reversibel wieder in rotes **3** um. Der  $\text{pK}_a$ -Wert des Säure-Base-Gleichgewichts (a)



wurde spektralphotometrisch (Abb. 1) und unabhängig davon titrimetrisch zu 9.0(1) bei  $20^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bestimmt. Die Röntgenstrukturanalysen<sup>[7]</sup> von **3** und **4** (Abb. 2 und 3 und Tabelle 1) belegen die einkernigen Strukturen. Das  $\text{LMo}(\text{NO})$ -Fragment ist in beiden Komplexen enthalten; die Mo-NO-Einheit ist nahezu linear, der  $\text{M-NO}$ -Abstand ist kurz und invariant bei 1.75 Å; er entspricht der Mo-N-Mehrbindungscharakter einer effektiven ( $\text{d}_\pi \rightarrow \text{p}_\pi$ )-

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. J. Böhmer, Dipl.-Chem. G. Haselhorst  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
D-44780 Bochum

Telefax: Int. + 234/7094-109

Dr. B. Nuber

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.