

- Spektrum des stabileren Crotonaldehydkomplexes **8** zeigt eine Absorption bei 1604 cm^{-1} (in KBr). Im Vergleich zum freien (*E*)-Crotonaldehyd ist die Carbonylbande im Komplex um 88 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies ist mit der vorgeschlagenen Art der Koordination der Lewis-Säure in Einklang. Wichtige Arbeiten zur Lewis-Säure-Carbonyl-Komplexierung: a) Y.-H. Huang, J. A. Gladysz, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 298; b) S. Shambayati, S. L. Schreiber in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 283–324; c) S. E. Denmark, N. G. Almstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3133, zit. Lit.
- [12] Kontrolllexperimente nur mit dem chiralen Liganden (ohne Eisen) in Kombination mit HBF_4 oder BF_3 ergaben im besten Fall sehr niedrige Ausbeuten an racemischen Diels-Alder-Produkten.
- [13] a) E. J. Corey, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8966; b) E. J. Corey, C. L. Cywin, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7372.
- [14] K. Furuta, S. Shimizu, Y. Miwa, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1481.
- [15] Niedrige Lewis-Acidität sollte bei der Hetero-Diels-Alder-Reaktion und der Mukaiyama-Reaktion von Vorteil sein. Zur Katalyse von Hetero-Diels-Alder-Reaktionen durch $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ und $[\text{CpRu}((\text{S},\text{S})\text{-chiraphos})(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (25% ee) siehe J. W. Faller, C. J. Smart, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1189, und zu der von Mukaiyama-Aldolreaktionen durch $[\text{CpFe}(\text{dppe})]^+$ T. Bach, D. N. A. Fox, M. T. Reetz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1634. Eine Übersicht über Lewis-Säuren, die sich von Übergangsmetallkomplexen ableiten, findet sich bei W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405.
- [16] a) C. Roger, M.-J. Tudoret, V. Guerschais, C. Lapinte, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 347; b) T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104.
- [17] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, University of York, England, and Louvain-la-Neuve, Belgien, **1987**.
- [18] *XTAL3.2 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland, **1992**.
- [19] C. K. Johnson, *ORTEP II*; Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, **1976**.
- [20] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch, Birmingham, **1974**.
- [21] L. A. Paquette, C. W. Doecke, F. R. Kearney, A. F. Drake, S. F. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7228.

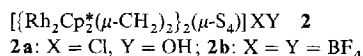
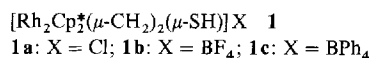
$[\{\text{Rh}_2\text{Cp}^*(\mu\text{-CH}_2)_2\}_2(\mu\text{-S}_4)]^{2+}$, ein neues vierkerniges Komplexkation mit rechteckiger S_4 -Einheit**

Kiyoshi Isobe*, Yoshiki Ozawa, Amelio Vázquez de Miguel*, Tian-Wei Zhu, Kui-Ming Zhao, Takanori Nishioka, Takashi Ogura und Teizo Kitagawa

Die Oxidation von M-SH- zu M-S-S-M-Gruppen (M = Metall) wurde wegen ihrer Bedeutung in biologischen, mineralogischen und industriellen Prozessen an Metallkomplexen intensiv untersucht^[1]. Wir interessieren uns für Oxidationen von $\text{M}(\mu\text{-SH})\text{M}$ -Einheiten, da sie kaum erforscht sind^[2] und diese funktionelle Gruppe in vielen der genannten Prozesse auftritt. Deshalb synthetisierten wir die μ -Methylenrhodiumkomplexe **1** ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit einem SH-Brückenliganden^[3]. Die Oxidation von **1a** lieferte durch intermolekulare Kupplung die neuen tetranuclearen Komplexe **2** mit einer D_{2h} -symmetrischen S_4 -Einheit, die schon seit langem sowohl für die experi-

mentelle als auch für die theoretische Chemie von großem Interesse ist^[4].

Wird Verbindung **1a** mit Sauerstoff in Gegenwart eines Überschusses an H_2S umgesetzt, so entsteht der tetranucleare Rhodiumkomplex **2a** $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 81% Ausbeute. Dieser ist amphi-



phil und daher sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Aceton löslich. Der BF_4 -Komplex **2b** konnte aus einer wässrigen Lösung von **2a** $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit NaBF_4 ausgefällt werden. Beide Komplexe **2** sind diamagnetisch und wurden nach dem Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ als schwarze Kristalle der Zusammensetzung **2a** $\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder **2b** isoliert.

Die Strukturen von **2a** $\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und **2b** (Abb. 1) konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden^[5], wobei die Molekülstrukturen der Kationen von **2** isostrukturell und annähernd $2/m$ -symmetrisch sind. Die Kom-

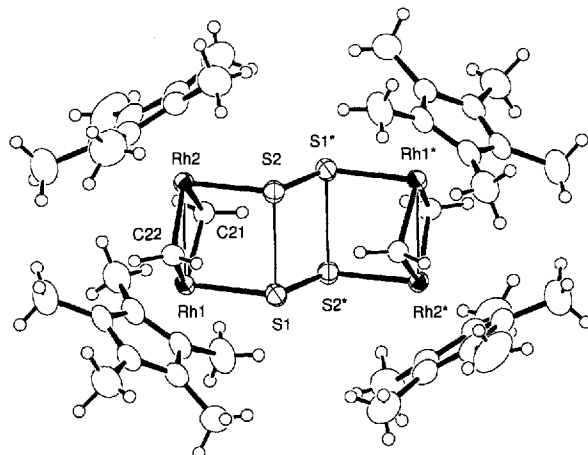


Abb. 1. Struktur des Kations von **2b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-Rh2 2.6618(4), Rh1-S1 2.353(1), Rh2-S2 2.346(1), S1-S2* 1.979(1), S1-S2 2.702(1), Rh1-C21 2.034(3), Rh1-C22 2.054(3), Rh2-C21 2.038(3), Rh2-C22 2.062(3), Rh1-Rh2-S2 90.08(2), Rh2-Rh1-S1 90.90(2), Rh1-S1-S2* 112.15(4), Rh2-S2-S1* 111.16(4), Rh1-C21-Rh2 81.6(1), Rh1-C22-Rh2 80.6(1). Die Abweichungen von der besten Ebene für Rh1, Rh2, S1 und S2 betragen 0.0009(5), -0.0011(1) bzw. 0.010(1) Å (Atome mit * haben die äquivalenten Koordinaten $-x$, $-y$, $-z$).

plexkationen bestehen aus zwei $\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\mu\text{-CH}_2)_2$ -Einheiten mit Rh-Rh-Einfachbindung (2.6618(4) Å) und vier S-Atomen, die in einer Ebene liegen. Die rechteckig-planare S_4 -Einheit verbrückt die zwei $\text{Rh}_2(\mu\text{-CH}_2)_2$ -Einheiten unter Bildung eines achteckigen Rh_4S_4 -Rings in einer neuen zentrosymmetrischen Sesselkonformation. Zwei der vier S-S-Bindungen (S1-S2* und S1*-S2 1.979(1) Å) in der S_4 -Einheit sind stark verkürzt, ihre Bindungslängen liegen zwischen der des freien S_2 -Moleküls (1.89 Å)^[6] und der des H_2S_2 -Moleküls (2.055 Å)^[7]. Kurze S-S-Bindungen in S_2 -Liganden (1.962(1) Å), die auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter hinweisen^[8a], findet man auch in einigen Disulfidokomplexen^[8b] wie $[\{\text{CpRu}(\text{PMe}_2)_2\}_2(\mu\text{-S}_2)](\text{SbF}_6)_2$. Die beiden anderen S-S-Abstände in der S_4 -Einheit von **2b**, S1-S2 und S1*-S2*, sind zwar

[*] Prof. K. Isobe, Dr. Y. Ozawa, Prof. T.-W. Zhu, Prof. K.-M. Zhao, T. Nishioka, Dr. T. Ogura, Prof. T. Kitagawa
Institute for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki 444 (Japan)
Telefax: Int. +564/54-2254
Prof. A. Vázquez de Miguel
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alcalá de Henares
E-28871 Alcalá de Henares, Madrid (Spanien)
Telefax: Int. +1/885-4660

[**] Diese Arbeit wurde von der japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (A.V. de M.) und von der World Bank gefördert.

relativ groß (2.702(1) Å), aber dennoch bedeutend kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien dieser Atome (3.60 Å). Ähnliche S-S-Abstände findet man in transannularen S-S-Bindungen im Dikation S_8^{2+} (2.86 Å)^[9] und im Komplex $[1,5\text{-}(\text{MeC}_5\text{H}_4)\text{-Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{S}_6]$ (2.772(3) Å)^[10].

Die Rh-Rh-S-Einheiten bilden einen nahezu rechten Winkel (Rh1-Rh2-S 2 90.08(2), Rh2-Rh1-S 1 90.90(2)°) und die Atome Rh1, Rh2, S1 und S2 eine Ebene, wobei sie nur geringfügig von der besten Ebene abweichen (Abb. 1). Aus kristallographischen Gründen ergibt sich zwischen den beiden Rh-Rh-Bindungen kein Torsionswinkel, so daß auch die vier S-Atome in einer Ebene liegen. Dies ist ein weiterer Hinweis auf bindende Wechselwirkungen innerhalb der S_4 -Einheit. Verwendet man den Kovalenzradius der Rh-Atome in $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2]$ (1.32 Å)^[11] und den der S-Atome in S_8 (1.03 Å) als Referenz, so stimmen die Rh-S-Abstände (2.353(1) und 2.346(1) Å) in **2** gut mit der Summe der Referenzkovalenzradien von 2.35 Å

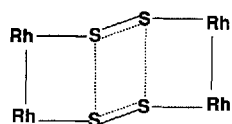


Abb. 2. Das Rh_4S_4 -Grundgerüst der Komplexe **2**.

überein und bestätigen die vorgeschlagene Struktur mit S_4 -Einheit. Die Struktur der S_4 -Liganden in **2** gleicht der von Cyclobutadien (Abb. 2), die des Se_4 -Liganden in $[\text{W}_2(\text{CO})_{10}\text{Se}_4]^{2+}$ weicht dagegen von dieser Geometrie ab. Hier sind zwei $[\text{W}(\text{CO})_5(\eta^2\text{-Se}_2)]^+$ -Einheiten über lange Se-Se-Bindungen (3.015(2) Å) miteinander verknüpft, d. h. die kurzen Se-Se-Abstände (2.213(2) Å) liegen in den an jedes Wolframatom koordinierten $\eta^2\text{-Se}_2$ -Gruppen vor^[12]. In den Komplexen **2** konnte erstmals eine D_{2h} -symmetrische S_4 -Einheit durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen werden. Die Struktur der S_4 -Einheiten in **2** gleicht interessanterweise der des neutralen S_4 -Moleküls, dessen Geometrie von den Arbeitsgruppen um Raghavachari^[14a] und Morokuma^[13] berechnet wurde.

Die Eigenschaften der S-S-Bindungen wurden auch mit Resonanz-Raman-Spektroskopie untersucht. Für eine wäßrige Lösung von **2a** · 3 H_2O wurden im Raman-Spektrum $\nu(\text{S-S})$ - und $\nu(\text{Rh-S})$ -Stretschwingungsbanden bei 579 bzw. 260 cm^{-1} beobachtet. Diese Banden wurden durch Anregung bei 363.8 bzw. 514.5 nm selektiv resonanzverstärkt. Abbildung 3 zeigt die Resonanz-Raman-Spektren von **2a** · 3 H_2O und das einer mit ^{34}S angereicherten Probe in Wasser (Anregung bei 363.8 nm). Die

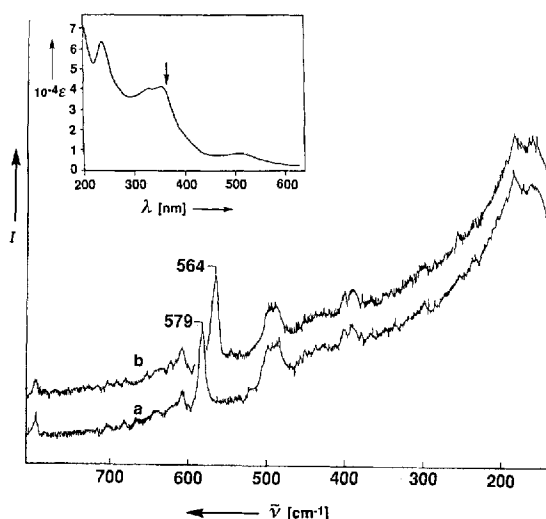
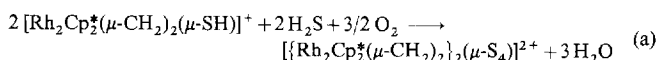


Abb. 3. Resonanz-Raman-Spektren von **2a** · 3 H_2O in wäßriger Lösung bei 25 °C, Anregung bei 363.8 nm, a) Spektrum von ^{32}S **2a** · 3 H_2O , b) Spektrum von ^{34}S **2a** · 3 H_2O . Einschub: Elektronenspektrum von **2a** · 3 H_2O in H_2O bei 25 °C.

Bande von ^{32}S **2a** bei 579 cm^{-1} verschiebt sich nach der Markierung zu ^{34}S **2a** um 15 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen; wir ordneten sie der $\nu(\text{S-S})$ -Schwingung zu, da die Verschiebung in Einklang mit der zu erwartenden für den Oszillator ($\Delta\tilde{\nu} = 17 \text{ cm}^{-1}$) ist. Damit ist der $\tilde{\nu}$ -Wert von **2a** höher als der der entsprechenden Disulfidokomplexe wie $[\{\text{CpRu}(\text{PMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-S}_2)](\text{SbF}_6)_2$ mit S-S-Doppelbindungscharakter (530 cm^{-1})^[8a]. Eine zweite $\nu(\text{S-S})$ -Bande, die auf schwache S-S-Bindungen zurückzuführen ist, wird im Spektrum nicht beobachtet. Dies ist in Einklang mit Berechnungen^[13]. Die Bande bei 260 cm^{-1} von **2a** wird leicht ($\Delta\tilde{\nu} = 1\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$) zu niedrigeren Wellenzahlen beim ^{34}S -angereicherten Komplex verschoben. Dies legt nahe, die Bande der $\nu(\text{Rh-S})$ -Stretschwingung zuzuordnen.

Vergleicht man die formale Ladung von **2** mit der des vierkernigen Komplexes $[\{\text{Rh}_2\text{Cp}^*(\mu\text{-CH}_2)_2\}_2(\mu\text{-CN})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[14], ergibt sich für die S_4 -Einheit eine Formalladung von -2 . Ab-initio-MO-Berechnungen zeigen jedoch, daß die Struktur der S_4 -Einheit in **2** der des freien S_4 -Moleküls gleicht^[13]. Dies deutet darauf hin, daß das rechteckige Isomer des neutralen S_4 -Moleküls durch die entsprechende Anordnung der Rh-Atome in **2** stabilisiert wird. So sind beispielsweise die Rh-Rh-Bindungen (2.6618(4) Å) nahezu gleich lang wie die längeren S-S-Bindungen im S_4 -Rechteck^[14a, 13]. Des weiteren ist das planare Rh_2S_2 -Grundgerüst und das Fehlen des Torsionswinkels zwischen den beiden Rh-Rh-Bindungen Voraussetzung dafür, daß die vier Schwefelatome eine Ebene bilden können. Obwohl sich die Struktur der S_4 -Einheit in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls etwas gegenüber der des freien S_4 -Moleküls verändern kann, sollte unser Strukturvorschlag auch für andere S_4 -Verbindungen gültig sein^[13], da unsere experimentellen Ergebnisse mit den Berechnungen übereinstimmen.

In Abwesenheit von Schwefelwasserstoff wird **1** durch Luft nicht oxidiert. Die Gegenwart eines Überschusses an Schwefelwasserstoff hat daher vermutlich eine wichtige Funktion bei der Umsetzung; wahrscheinlich entstehen $\text{Rh}(\text{SH})_2$ -Verbindungen mit einem Grundgerüst wie das von $[\text{Rh}(\text{SH})\text{-Rh}(\text{SH}_2)]^+$, in dem der H_2S -Ligand zuerst oxidiert werden könnte^[15]. Obwohl weitere Experimente nötig sind, um den Reaktionsmechanismus der Oxidation vollständig aufzuklären, kann man annehmen, daß ein Dreielektronenprozeß stattfindet; **1** wird zu **2** oxidiert und der Sauerstoff zu Wasser reduziert $[\text{Gl. (a)}]$.



Experimentelles

Synthesen von **2a** · 3 H_2O und **2b**: In eine Suspension von $[\text{Rh}_2\text{Cp}^*(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Cl}_2]$ (0.50 g, 8.7×10^{-4} mol) in 40 cm^3 CH_3OH wurde bei 23 °C 30 min H_2S eingeleitet. Die dabei entstandene rotbraune Lösung von **1a** wurde 48 h (die ersten 24 h bei -47 °C, anschließend bei Raumtemperatur) in einer Sauerstoffatmosphäre (Ballon) gerührt. Das erhaltene tiefbraune Gemisch wurde filtriert, um den S_8 -Niederschlag zu entfernen, und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wurde mit $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (150/30 cm^3) extrahiert. Das Produkt **2a** · 3 H_2O wurde aus der wäßrigen Phase durch Abdampfen von H_2O bei 40 °C und reduziertem Druck isoliert (0.44 g, 3.5×10^{-4} mol, 81 %). Durch Zusatz von in 30 cm^3 Wasser gelöstem NaBF_4 (1.0 g, 9.1×10^{-3} mol) zur wäßrigen Phase von **2a** · 3 H_2O fiel nach kurzer Zeit ein kristalliner Niederschlag von **2b** aus (0.48 g, 3.9×10^{-4} mol, 89 %). Umkristallisieren von **2a** · 3 H_2O und **2b** aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ führte zu schwarzen Kristallen von **2a** · CH_2Cl_2 · 4 H_2O bzw. **2b**.

Die Synthese der mit ^{34}S -angereicherten Probe von **2a** · 3 H_2O wurde analog durchgeführt, jedoch mit ^{34}S H_2S (93.7 Atom-%, 50 cm^3) und in einem geschlossenen System. Zufriedenstellende Elementaranalysen konnten von **2a** · 3 H_2O , **2a** · CH_2Cl_2 · 4 H_2O und **2b** angefertigt werden.

NMR-Daten von **2a** · CH_2Cl_2 · 4 H_2O : ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C, TMS): $\delta = 9.80$ (s, 2H; $\mu\text{-CH}_2$), 9.05 (s, 2H; $\mu\text{-CH}_2$), 8.87 (s, 2H; $\mu\text{-CH}_2$), 7.65 (s, 2H; $\mu\text{-CH}_2$), 1.71 (s, 60H; Cp^*); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C, TMS): $\delta = 185.90$ (t, $^1J(\text{Rh}, \text{C}) = 27 \text{ Hz}$; $\mu\text{-CH}_2$), 176.54 (t, $^1J(\text{Rh}, \text{C}) = 26 \text{ Hz}$; $\mu\text{-CH}_2$),

104.45 (s; C_4Me_5), 10.26 (s; C_2Me_5); ^{103}Rh -NMR (12.6 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C, Rh (Metall)): δ = +1345.

Eingegangen am 29. März 1994 [Z 6812]

- [1] A. Müller, B. Krebs, *Sulfur, Its Significance for Chemistry for the Geo-, Bio-, and Cosmospere and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [2] M. R. DuBois, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1; C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4617.
- [3] Y. Ozawa, A. Vázquez de Miguel, K. Isobe, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 433, 183.
- [4] a) K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 5862; b) G. D. Brabson, Z. Mielke, L. Andrews, *ibid.* **1991**, 95, 79.
- [5] Der Kristall und die Strukturdaten von **2b** haben eine bessere Qualität als die von **2a**: $CH_2Cl_2 \cdot 4H_2O$. Kristallstrukturanalyse von **2b** ($C_{44}H_{68}B_2F_8Rh_4S_4$): schwarze Kristalle, Kristallgröße $0.38 \times 0.32 \times 0.18 \text{ mm}^3$, monoklin, a = 21.536(3), b = 9.159(1), c = 12.916(2) Å, β = 100.46(1)°, V = 2505.3(7) Å³, Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14), Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.737 g cm⁻³. Mit einem Rigaku-AFC-5-Diffraktometer wurden bei 296 K ($Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, λ = 0.71073 Å) die Intensitäten von 6372 Reflexe gemessen, davon 6116 unabhängige (θ -2 θ -Messung mit $2\theta < 55^\circ$). Lorentz- und Polarisationskorrektur der Rohdaten, Absorptionskorrektur nach der numerischen Integrationsmethode nach Gauss ($\mu(Mo_{K\alpha})$: 1.495 mm⁻¹, T_{max} : 0.888 bzw. 0.777) und Strukturlösung mit der Patterson-Methode (SHELXS-86). Insgesamt wurden 416 Parameter verfeinert. Die Lageparameter aller Nicht-Wasserstoffatome konnten anisotrop und die Wasserstoffatome isotrop mit einer Blockdiagonalen-kleinste-Fehlerquadrat-Technik mit UNICS III bis R = 0.027 und R_w = 0.041 gegen $|F|$ für 4798 Reflexe mit $F > 3.0 \sigma(F)$ verfeinert werden. Restelektronendichte: ($\Delta\rho$)_{min} = -0.51 und ($\Delta\rho$)_{max} = +0.75 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **2a** · $CH_2Cl_2 \cdot 4H_2O$ und **2b** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58278 angefordert werden.
- [6] B. Meyer, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 367.
- [7] G. Winnewisser, H. Winnewisser, W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 3465.
- [8] a) J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3328; b) A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 245.
- [9] C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2781.
- [10] J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2017.
- [11] K. Isobe, A. Vázquez de Miguel, P. M. Bailey, S. Okeya, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1441.
- [12] a) C. Berlin, T. Makani, J. Rozière, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 118; b) M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2057.
- [13] A. M. Mehl, K. Morokuma, K. Isobe, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [14] J. Martinez, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, 393.
- [15] J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3875.

Der Trehalaseinhibitor Salbostatin, ein neuartiger Metabolit aus *Streptomyces albus*, ATCC 21838

László Vértessy*, Hans-Wolfram Fehlhaber und Arno Schulz

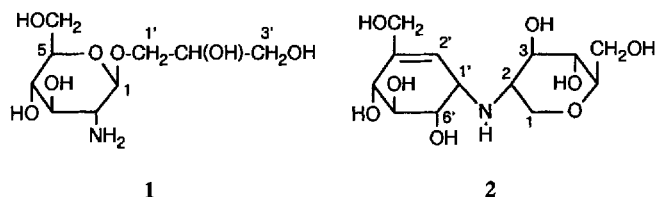
Obwohl Mikroorganismen-Kulturen eine überaus reiche Quelle für die verschiedenartigsten Sekundärmetaboliten sind, gibt es bislang nur wenige systematische Untersuchungen über die Stoffwechselprodukte eines bestimmten Organismus. Üblicherweise werden nur solche Verbindungen isoliert und charakterisiert, die auf gezielt eingesetzte biologische oder biochemische Leittests ansprechen. Darüber hinaus wurde in jüngerer Zeit das

sogenannte chemische Screening durchgeführt^[1], bei dem aber auch eine willkürliche Metabolitenauswahl stattfindet.

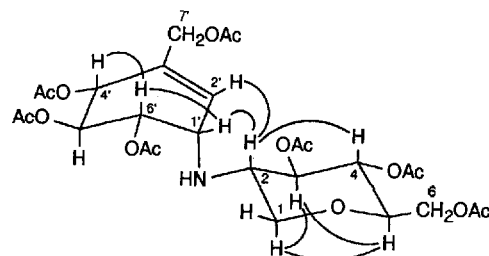
Hochleistungsmutanten von *Streptomyces albus*, ATCC 21838, werden zur Produktion des Polyetherantibiotikums Salinomycin^[2], eines Kokzidiostaticums, verwendet. Aufgrund der guten spezifischen Ausbeuten werden Futtermittelantibiotica technisch häufig nicht in reiner Form, sondern als getrocknetes Fermentationsmaterial – nach Prüfung der Verträglichkeit – direkt eingesetzt. Um Angaben über die Inhaltsstoffe zu gewinnen und um einen tieferen Einblick in den Sekundärstoffwechsel dieses Stamms zu erhalten, untersuchten wir die Kulturflüssigkeit einer Langzeitfermentation (zwölf Tage) eines Salinomycin-überproduzenten, die im Submersverfahren auf nährstoffreichem, komplexem Medium durchgeführt worden war. Im Butanolextrakt wurden neben Salinomycin und seinen Nebenkomponten^[2] geringe Mengen an $\Delta^{22(29)}$ -Hopan und einigen anderen Hopanoiden identifiziert. Auch das Antibiotikum Elaiophyllin^[3] wurde in einer Konzentration von weniger als 0.01 % des Trockenprodukts nachgewiesen, das vom Wildstamm ATCC 21838 in Mengen bis über 3 % gebildet wird.

Die nicht extrahierbaren Anteile wurden mit einem Ionenaustauscher getrennt: die Neutralfraktion enthielt hauptsächlich α,α' -Trehalose; aus der Basenfraktion konnten neben Nucleinbasen, vorwiegend Cytidin, zwei neue Naturstoffe isoliert werden. Der eine davon wurde aufgrund der NMR-Daten und der massenspektrometrischen Fragmentierung seines Peracetylderivats als 2',3'-Dihydroxypropyl-(2-amino-2-desoxy)- β -D-glucopyranosid **1** identifiziert. Die physiologische Bedeutung von **1** ist unklar. Kürzlich wurde ein Kapselbiopolymer von *Actinobacillus pleuropneumoniae* beschrieben, das als Untereinheit das phosphorylierte N-Acetylderivat von **1** enthält^[4]; synthetisch hergestellte Fettsäureacylierungsprodukte von **1** zeigten immunologische Wirkungen^[4b].

Für die Hauptkomponente der Basenfraktion, die in einer Konzentration von 1 mg L⁻¹ Kulturlösung vorkommt, wurde die Struktur **2** ermittelt. Dazu wurden die NMR-Spektren von



2 und seines Peracetylderivats **2'** (Schema 1) mit H,H-Korrelations-NMR-Spektroskopie komplett analysiert (Tabelle 1) sowie selektive NOE-Messungen (siehe Schema 1) und hochauflösende Massenspektrometrie herangezogen. Wir haben diesem ungewöhnlichen Pseudodisaccharid, bestehend aus Valienamin



Schema 1. Struktur des Peracetylderivats **2'**. Die Bogen kennzeichnen die Protonen, die zu positiven NOEs führen.

[*] Dr. L. Vértessy, Dr. H.-W. Fehlhaber
Allgemeine Pharma Forschung der Hoechst AG
D-65926 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/305-16354
Dr. A. Schulz
Forschung Biochemie der AgrEvo, Frankfurt am Main