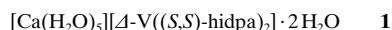
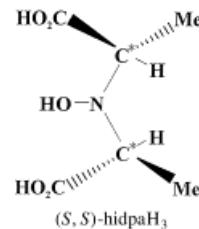


Stichwörter: Heterogene Katalyse • Hochdurchsatz-Screening • Kombinatorische Chemie • REMPI-Spektroskopie

- [1] National Research Council, *Catalysis Looks to the Future*, National Academy Press, Washington, DC, **1992**.
- [2] H. Heinemann, *A Brief History of Industrial Catalysis*, in *Catalysis: Science and Technology* (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1981**, Kap. 1.
- [3] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738.
- [4] G. Briceño, H. Chang, X.-D. Sun, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **1995**, 270, 273.
- [5] X.-D. Sun, C. Gao, J. Wang, X.-D. Xiang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 3353.
- [6] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, 389, 944.
- [7] X.-D. Sun, K.-A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, C. Gao, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1046.
- [8] E. Reddington, A. Sapienza, E. Guraou, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, 280, 1735.
- [9] J. Wang, Y. Yoo, C. Gao, I. Takeuchi, X.-D. Sun, H. Chang, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Science* **1998**, 279, 1712.
- [10] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4801.
- [11] S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **1998**, 280, 267.
- [12] „A Combinatorial Chemistry Approach to Oxidation Catalyst Discovery and Optimization“: P. Cong, D. Giacinta, S. Guan, E. W. McFarland, K. Self, H. Turner, W. H. Weinberg, 2nd Microreaction Technology Conference (New Orleans, LA) **1998**.
- [13] S. M. Senkan, *Nature* **1998**, 394, 350.
- [14] R. Srinivasan, I. M. Hsing, P. E. Berger, K. F. Jensen, S. L. Firebaugh, M. A. Schmidt, M. P. Harold, J. J. Lerou, J. F. Ryley, *AIChE J.* **1997**, 43, 3059.
- [15] S. M. Senkan, M. J. Castaldi, *J. Air Waste Mgmt. Assoc.* **1998**, 48, 77.
- [16] K. Ahmed, H. M. Chowdhury, *Chem. Eng. J.* **1992**, 50, 165.
- [17] D. M. Rehbon, V. Haensel, *J. Catal.* **1988**, 111, 397.

biochemische Prozesse zu gewährleisten oder als Mittel zum Schutz gegen Intoxikationen durch zu hohe Metallgehalte. Bemerkenswerte Beispiele für das Akkumulieren von Metallionen liefern drei Spezies von *Amanita*-Pilzen: *A. muscaria*, der Fliegenpilz, *A. regalis* und *A. velutipes*. Diese Spezies reichern Vanadium auf bis zu 400mal größere Konzentrationen an, als sie bei Pflanzen üblich sind. Untersuchungen von Ter Meulen,^[1] Bertrand^[2, 3] und Meisch et al.^[4] ergaben, daß das Akkumulieren von Vanadium durch diese *Amanita*-Spezies unabhängig vom Alter der Pilze ist, nicht vom Vanadiumgehalt des Bodens abhängt und das enthaltene Vanadium im wesentlichen gleichförmig auf den Stiel, die Haut und den Hut verteilt ist.

Bayer und Kneifel^[5] isolierten 1972 eine blaue, Vanadium-haltige Verbindung aus *A.-muscaria*-Pilzen, die aus dem Schwarzwald stammten. Sie nannten die Verbindung Amavadin und zeigten, daß diese aus einem 1:2-Komplex aus Vanadium und dem Pro-Liganden ((S,S)-2,2'-(Hydroxymimo)dipropionsäure ((S,S)-hidpaH₃) besteht.^[6] Weitere Untersuchungen^[7–10] führten zur Vermutung, daß das Vanadiumion von Amavadin achtfach koordiniert sein sollte und daß der Komplex eine neuartige Struktur aufweist, aber kein Oxokomplex ist. Wir berichten hier über die röntgenographische Bestimmung der Struktur von Kristallen von Amavadin-Proben, deren Ergebnis diesen Vorschlag bestätigt. Dabei wurde Amavadin einmal als Phosphorsäurederivat^[11] und einmal in Form des Salzes **1** kristallisiert, das Ca²⁺-Gegenionen^[12] enthält.



Durch die Verwendung von Ca²⁺-Ionen als Gegenionen bei der Kristallisation von Amavadin konnten für die Röntgenstrukturanalyse qualitativ gute Kristalle erhalten werden, was sich bereits bei ähnlichen Verbindungen als nützlich erwiesen hat.^[13] Die Struktur von **1** besteht aus [Ca(H₂O)₅]²⁺- und [Δ-V((S,S)-hidpa)₂]²⁻-Ionen, die miteinander zu unendlichen Ketten verbunden sind. Ein Ausschnitt aus einer Kette ist in Abbildung 1 gezeigt. Jedes Anion ist über eine Carboxylatgruppe an jedem (S,S)-hidpa³⁻-Liganden an zwei Ca²⁺-Ionen gebunden. Jedes Ca²⁺-Ion ist annäherungsweise pentagonal-bipyramidal von Sauerstoffatomen umgeben, die Teil von fünf H₂O-Molekülen (O(11), O(12), O(13a, b), O(14), O(15)) sowie von zwei einzähnigen Carboxylatgruppen (O(4), O(9)*) sind. Die Ca(1)-O(9)- und die Ca-O(11)-Bindungen stehen ungefähr *trans* zueinander (167.3(3) $^{\circ}$), und beide stehen etwa senkrecht auf der „äquatorialen Ebene“, die aus Sauerstoffatomen von zwei der Calcium-gebundenen Wassermoleküle und dem O(4)-Atom der Carboxylatgruppe gebildet wird.^[14] Die Calcium-gebundenen Wassermoleküle befinden sich nahe an Sauerstoffatomen von Carboxylat- und Oxyiminogruppen von vier benachbarten Ketten, wie in Abbildung 2 dargestellt ist. Die sieben Wassermoleküle spielen also für die Struktur von **1** eine bedeutende Rolle.^[14]

Die Struktur des Amavadin-Anions ist ungefähr *C₂*-symmetrisch; dabei schneidet die zweizählige Achse die Norma-

Die Struktur von Amavadin**

Robert E. Berry, Elaine M. Armstrong,
Roy L. Beddoes, David Collison, S. Nigar Ertok,
Madeleine Helliwell und C. David Garner*

Ein faszinierender Aspekt der Bioanorganischen Chemie ist, daß lebende Organismen Metallionen akkumulieren, um z.B. die richtige Metallionenkonzentration für bestimmte

[*] Prof. C. D. Garner, R. E. Berry, Dr. E. M. Armstrong, R. L. Beddoes, Dr. D. Collison, Dr. M. Helliwell
Department of Chemistry, University of Manchester
Manchester, M13 9PL (Großbritannien)
Fax: (+44) 161-275-4616
E-mail: Dave.Garner@man.ac.uk

Dr. S. N. Ertok
Ege Üniversitesi
Fen Fakültesi Dekanlığı
Kimya Bölümü (Türkei)

[**] R.E.B. wurde durch das EPSRC (Total Technology Award von British Nuclear Fuels) unterstützt. E.M.A. und S.N.E. danken den Universitäten Manchester (Großbritannien) bzw. Ege (Türkei) für Unterstützung und D.C. der Royal Society (University Research Fellowship). Die Autoren danken Dr. E. J. L. McInnes vom EPSRC-Service für die Aufnahme der EPR-Spektren.

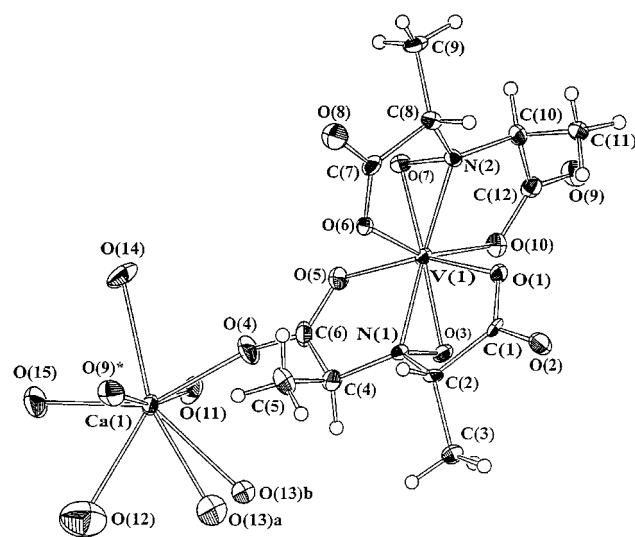


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Struktur von **1** als ORTEP-Darstellung (Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [$^\circ$]: V(1)-O(1) 2.028(7), V(1)-O(3) 1.940(7), V(1)-O(5) 2.028(9), V(1)-O(6) 2.042(8), V(1)-O(7) 1.956(7), V(1)-O(10) 2.070(8), V(1)-N(1) 1.999(8), V(1)-N(2) 1.982(8), Ca(1)-O(4) 2.300(9), Ca(1)-O(9) 2.312(9), Ca(1)-O(11) 2.326(9), Ca(1)-O(12) 2.582(17), Ca(1)-O(13a) 2.36(2), Ca(1)-O(13b) 2.48(2), Ca(1)-O(14) 2.571(9), Ca(1)-O(15) 2.389(12), O(1)-C(1) 1.237(12), O(2)-C(1) 1.274(14), O(3)-N(1) 1.395(11), O(4)-C(6) 1.241(15), O(5)-C(6) 1.291(14), O(6)-C(7) 1.242(13), O(7)-N(2) 1.385(12), O(8)-C(7) 1.259(15), O(9)-C(12) 1.243(14), O(10)-C(12) 1.290(13); O(1)-V(1)-O(6) 86.4(3), O(1)-V(1)-O(10) 91.2(3), O(3)-V(1)-N(1) 41.4(3), O(5)-V(1)-O(6) 89.2(3), O(5)-V(1)-O(10) 101.8(3), O(7)-V(1)-N(2) 41.2(3).

len der $V(\eta\text{-NO})$ -Ebenen jedes Liganden und der gemittelten aus den vier O-Atomen der einzähnig bindenden Carboxylatgruppen und dem Vanadiumzentrum gebildeten VO_4 -Ebene. Die beiden $V(\eta^2\text{-NO})$ -Gruppen enthaltenden Ebenen stehen nahezu senkrecht zueinander (93.6°), und beide stehen fast senkrecht zur VO_4 -Ebene (89.4° und 91.8° für die N(1)- bzw. N(2) enthaltende $V(\eta^2\text{-NO})$ -Ebene). Die das V^{IV} -Zentrum koordinierenden Sauerstoffatome der einzähnig bindenden Carboxylatgruppen eines Liganden stehen *trans* zueinander und sind beträchtlich aus der gemittelten VO_4 -Ebene zu den $\eta^2\text{-NO}^-$ -Gruppen desselben Liganden ausgelenkt: Die Atome O(1) und O(5) befinden sich 0.42 bzw. 0.36 Å unterhalb und O(6) und O(10) 0.43 bzw. 0.36 Å oberhalb der Ebene. Die von *A.-muscaria*-Lösungen und frischen Lösungen von Kristallen von **1** erhaltenen EPR-spektroskopischen Ergebnisse^[15] stimmen mit dem Vorliegen von V^{IV} -Zentren überein, wobei die Vanadiumzentren in *A. muscaria* in einer zu **1** identischen Umgebung vorliegen. Diese Art von Koordinationsgeometrie wurde erstmals bei $[\text{NMe}_4][\text{NH}_4][\text{V}(\text{hida})_2]$ nachgewiesen (hidaH₃=(Hydroxylimino)diessigsäure).^[9]

Obwohl die Struktur des Phosphorsäurederivats **2** von Amavadin mit niedrigerer Auflösung bestimmt wurde^[11] als die von **1**, ist klar zu erkennen, daß diese Verbindung ein gleichartig koordiniertes Vanadiumzentrum wie **1** aufweist, die Konfiguration aber Δ statt Λ ist. Die inneren Koordinationssphären des Vanadiumzentrums von Amavadin und

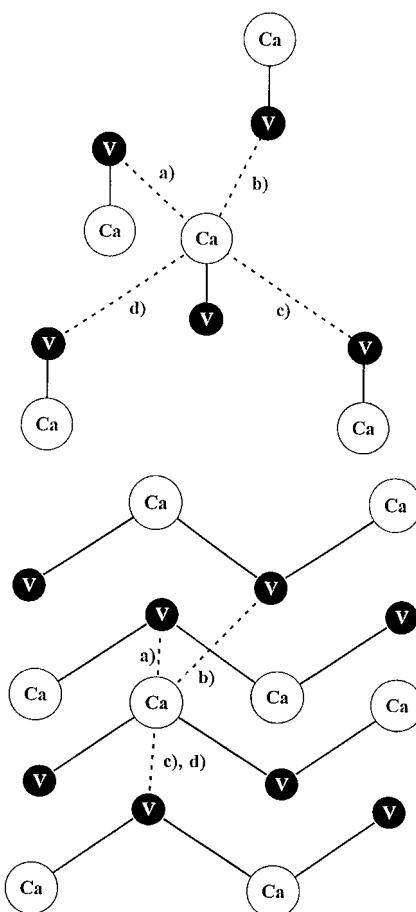
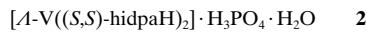


Abbildung 2. Blick entlang der Ketten von **1** (oben) und quer dazu unten; nur V- und Ca-Atome sind gezeigt (durchgezogene Linien bezeichnen Ca-O-C-O-V-Verknüpfungen, gestrichelte Linien Wasserstoffbrücken und kurze Abstände zwischen den Atomen von verschiedenen Ketten (<2.90 Å)): a) Wasser O(11) ... O(7) Oxyimin [2.723(12) Å] und Wasser O(15) ... O(5) Carboxylat [2.825(14) Å]; b) Wasser O(11) ... O(2) Carboxylat [2.867(12) Å]; c) Wasser O(13a) und O(13b) ... O(8) Carboxylat [2.84(2) bzw. 2.70(2) Å]; d) Wasser O(14) ... O(2) Carboxylat [2.743(13) Å].

ähnlichen Komplexen bedingen chirale Metallzentren. Die Chiralitätssinn hängt von den relativen Anordnungen der beiden $\eta^2\text{-NO}^-$ -Gruppen zueinander ab, was beim Blick senkrecht zur VO_4 -Ebene gut erkennbar ist (Abbildung 3).

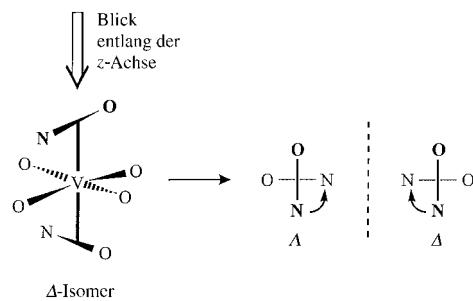


Abbildung 3. Veranschaulichung der Zentrochiralität des Vanadiumions in Amavadin.

Demzufolge weist Amavadin fünf Chiralitätszentren auf. In Proben der natürlichen Verbindung sind in Übereinstimmung mit anderen Veröffentlichungen^[6] die vier chiralen C-Zentren

(S)-konfiguriert. Bei unseren kristallographischen Untersuchungen haben wir festgestellt, daß beide Isomere vorliegen können: Der zur Strukturanalyse ausgewählte Kristall von **1** enthielt nur die Δ -Form,^[12] während der Kristall des Phosphorsäurederivats **2**^[11] nur die Λ -Form enthielt. Spektroskopischen Untersuchungen von Amavadin-Lösungen^[16] und Lösungen der Verbindungen mit VV-Zentren^[10] zufolge liegt Amavadin in diesen Lösungen sowie in isolierter Form etwa als 1:1-Mischung aus den Δ - und Λ -helicalen Formen vor.

Die Fähigkeit von Carboxylatgruppen Amavadin-artiger Anionen, Kationen wie Ca^{2+} -Ionen zu binden und/oder an Wasserstoffbrücken beteiligt zu sein, könnte für die Art der Speicherung von Amavadin in den *Amanita*-Pilzen und möglicherweise für die biologische Funktion dieser Spezies relevant sein.

Experimentelles

Isolierung von natürlichem Amavadin: *Amanita muscaria* wurde auf dem Dunham-Forest-Golfplatz in der Nähe von Altrincham, Cheshire (England), gesammelt. Eine wäßrige Lösung von Amavadin wurde nach dem von Bayer und Kneifel beschriebenen Verfahren hergestellt^[5] und das Amavadin aus Lösungen durch sehr langsames Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert. Eine röntgenographische Untersuchung^[11] ergab, daß die Kristalle aus **2** bestanden.

Kristallisation von natürlichem Amavadin in Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen: Das nach der oben beschriebenen Methode kristallisierte Amavadin (20 mg, 0.05 mmol) wurde in 0.5 cm³ Wasser gelöst. Man gab CaCl_2 zu (5 mg, 0.05 mmol); nachdem sich dieses aufgelöst hatte, wurde die Lösung filtriert. In einer Pasteur-Pipette wurde auf die Amavadin-haltige Lösung dieselbe Menge Methanol geschichtet und darüber Isopropylalkohol. Man verschloß die Pipette und erhielt nach neun Tagen Aufbewahren bei Raumtemperatur blaue, Nadel-förmige Kristalle, die durch Filtrieren abgetrennt wurden.

Eingegangen am 24. August 1998 [Z12323]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 795–797

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Chiralität • Naturstoffe • Strukturaufklärung • Vanadium

- [1] H. Ter Meulen, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas* **1931**, *50*, 491–504.
- [2] D. Bertrand, *Bull. Am. Mus. Nat. Hist.* **1950**, *94*, 403–455.
- [3] D. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **1943**, *25*, 194–197.
- [4] H. U. Meisch, J. A. Schmitt, W. Reinle, *Z. Naturforsch. C* **1978**, *33*, 1–6; H. U. Meisch, J. A. Schmitt, W. Reinle, *Naturwissenschaften* **1979**, *66*, 620–621.
- [5] E. Bayer, H. Kneifel, *Z. Naturforsch. B* **1972**, *27*, 207–207.
- [6] H. Kneifel, E. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3075–3077.
- [7] G. Anderegg, E. Koch, E. Bayer, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *127*, 183–188.
- [8] E. Bayer, E. Koch, G. Anderegg, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 568–569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 545–546.
- [9] M. A. A. F. de C. T. Carrondo, M. T. L. S. Duarte, J. C. Pessoa, J. A. L. Silva, J. J. R. Frausto da Silva, M. C. T. A. Vaz, L. F. Vilas-Boas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1158–1159.
- [10] E. M. Armstrong, R. L. Beddoes, L. J. Calviou, J. M. Charnock, D. Collison, N. Ertok, J. H. Naismith, C. D. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 807–808.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{PV}$, $M_r = 578.62$, orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 10.266(2)$, $b = 14.949(3)$, $c = 27.13(1)$ Å, $V = 4163(3)$ Å³, $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.846 \text{ Mg m}^{-3}$; $T = 295.2$ K; $\theta_{\text{max}} = 60.08^\circ$. Blaue, prismatische Kristalle ($0.08 \times 0.10 \times 0.30$ mm³), 3524 gemessene Reflexe, Rigaku-AFC-5R-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418$ Å, 2134 beobachtete Reflexe, R - und wR -Werte 0.0684 bzw. 0.0770.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **1**: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst^[17] und unter Verwendung von Fourier-Techniken vervollständigt.^[18] Die Sauerstoffatome O(13) und O(17) waren über die beiden Lagen A und B fehlgeordnet, und ihre Verteilungen wurden so beschränkt, daß die Gesamtbesetzung 1 war. Diese Atome wurden isotrop verfeinert, während alle anderen Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. An Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt und isotrop verfeinert; andere Wasserstoffatome wurden nicht in die Berechnungen einbezogen. Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt, die auf azimutalen Abtastungen mehrerer Reflexe beruhte (Transmissionsfaktoren 0.620–1.000). Die absolute Konfiguration wurde durch Verfeinern des Flack-Parameters bestimmt, dessen abschließender Wert 0.01(10) war.^[19] Die Gesamtchiralität führt zur Zuordnung der (S)-Konfiguration für alle chiralen Kohlenstoffatome sowohl bei **1** als auch bei **2**. Diese Konfiguration wurde aus spektroskopischen Daten bei einer vorangegangenen unabhängigen Untersuchung abgeleitet.^[6] Eine Verfeinerung wurde mit SHEXL97^[20] durchgeführt und andere Berechnungen mit dem TEXSAN-Programmpaket.^[21] Daten: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CaN}_2\text{O}_{15}\text{V}$, $M_r = 525.33$, orthorhombisch, $P2_12_2_1$, $a = 13.447(7)$, $b = 16.913(7)$, $c = 10.224(4)$ Å, $V = 2325.1(18)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.501 \text{ Mg m}^{-3}$, $T = 293(2)$ K, $\theta_{\text{max}} = 25.06^\circ$. Blaue, Nadel-förmige Kristalle ($0.50 \times 0.07 \times 0.05$ mm³), 2345 gemessene Reflexe, Rigaku-AFC-5R-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.7107$ Å, 1856 beobachtete Reflexe [$I > 2.0\sigma(I)$], R -Werte ($R(F)$, $wR(F^2)$) 0.0767, 0.2062. Die röntgenographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102680“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] P. D. Smith, R. E. Berry, S. M. Harben, R. L. Beddoes, M. Helliwell, D. Collison, C. D. Garner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4509–4516.
- [14] Die an Ca(1) gebundenen Wasser-Sauerstoffatome O(12) und O(13) (das über die beiden Lagen O(13a) und O(13b) fehlgeordnet ist) befinden sich auf entgegengesetzten Seiten der aus den Atomen Ca(1), O(4), O(14) und O(15) aufgespannten Ebene und sind aus dieser um -0.79 , 0.65 bzw. 0.94 Å ausgelenkt. Die Winkel benachbarter äquatorialer Ca-O-Bindungen betragen zwischen $62.2(11)^\circ$ ($\text{O}(12)\text{-Ca}(1)\text{-O}(13a)$) und $88.2(9)^\circ$ ($\text{O}(4)\text{-Ca}(1)\text{-O}(13a)$). Zwei Wassermoleküle (mit den Sauerstoffatomen O(16) sowie O(17), das über die Lagen O(17a) und O(17b) fehlgeordnet ist) sind im Kristall enthalten und nicht an ein Metallzentrum gebunden. Den geringsten Abstand hat O(16) zu dem O(8)-Atom einer Carboxylatgruppe (2.789(19) Å) und den kürzesten Abstand weist bei O(17) das Atom O(17b) zu O(16) eines Wassermoleküls auf (2.97(3) Å). Die unendlichen Ketten alternierender V^{IV}- und Ca^{2+} -Zentren sind durch zahlreiche Wasserstoffbrücken miteinander verbunden.
- [15] R. D. Gillard, R. J. Lancashire, *Phytochemistry* **1984**, *23*, 179–180.
- [16] E. M. Armstrong, M. S. Austerberry, R. L. Beddoes, R. E. Berry, D. Collison, S. N. Ertok, M. Helliwell, C. D. Garner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] SIR92: A. Altomare, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343–350.
- [18] DIRDIF-94: P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smits, **1994**, *The DIRDIF-94 program system, technical report of the Crystallography Laboratory*, Universität Nijmegen, Niederlande.
- [19] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELX97 Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Gottingen, **1997**.
- [21] Texsan: **1985 & 1992**, *Crystal Structure Analysis Package*, Molecular Structure Corporation.