

- [1] Beispiele: Bis(1,5-cyclooctadien)nickel, (1,5,9-Cyclododecatrien)nickel oder (Cyclooctatetraen)nickel [2].
 [2] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1961) 1.
 [3] $[X_2N-P(=NX)_2]$, $X=(CH_3)_2Si$; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.
 [4] W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.
 [5] G. Fink, V. M. Möhring, noch unveröffentlicht.
 [6] L. P. Lindemann, J. Q. Adams, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1245.
 [7] Die mittleren Molmassen der Polymere wurden aus den ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt, und zwar aus dem Verhältnis der Signalintensitäten der Summe aller C-Atome zu denen der Kettenenden-C-Atome. Die Werte entsprechen daher dem Zahlenmittel.
 [8] G. Fink, V. M. Möhring, noch unveröffentlicht.

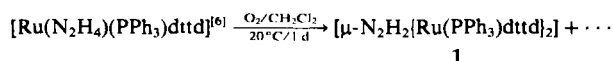
$[\mu-N_2H_2\{Ru(PPh_3)dttd\}_2]$, der erste Diazen-Komplex mit schwefelkoordinierten Übergangsmetallzentren (dttd = 2,3:8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(2-))**

Von Dieter Sellmann*, Elmar Böhlen, Michael Waeber, Gottfried Huttner und Laslo Zsolnai

Die Koordination von N_2 und seinen Reduktionsprodukten N_2H_2 und NH_3 an schwefelkoordinierte Übergangsmetallzentren ist ein zentrales Problem bei der Aufklärung des molekularen Ablaufs der N_2 -Fixierung in Nitrogenasen. Zahlreiche Befunde weisen darauf hin, daß Aktivierung und nachfolgende Reduktion des N_2 -Moleküls durch Koordination an die schwefelkoordinierten Eisen- und/oder Molybdänzentren der Nitrogenase erzielt werden; trotz vieler Versuche ist es jedoch bisher nicht gelungen, N_2 oder N_2H_2 in Komplexen mit Metall-Schwefelzentren nachzuweisen^[1].

Bei der Suche nach Modellverbindungen für Nitrogenase haben wir nun einen Komplex isoliert, in dem Diazen $HN=NH$ an schwefelkoordinierte Rutheniumzentren gebunden ist. Diazen ist in freiem Zustand extrem instabil^[2]; es ist bei der N_2 -Fixierung wahrscheinlich die Schlüsselverbindung der Reduktion von N_2 ^[3], seine Bildung aus molekularem Stickstoff ließ sich bisher aber nur indirekt nachweisen^[4]. Wie wir früher zeigen konnten, läßt sich Diazen durch Komplexierung erheblich stabilisieren; dies gelang aber bisher nur mit den Organometall-Komplexfragmenten $M(CO)_5$, $M=Cr, Mo, W$ und $C_5H_5M(CO)_2$, $M=Mn, Re$ ^[5].

Bei der Reaktion



vertieft sich die Farbe der ursprünglich gelben Lösung nach tiefgrün. Filtration, Einengen und Kühlung der Reaktionslösung liefern schwarzgrüne Kristalle, deren Elementaranalyse mit der Verbindung $1 \cdot 2CH_2Cl_2$ vereinbar ist.

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dr. E. Böhlen, Dipl.-Chem. M. Waeber
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen
 Prof. Dr. G. Huttner, Dr. L. Zsolnai
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung unterstützt. - Die IUPAC-Bezeichnung des Liganden lautet 2,2'-Ethylendithiobis(benzolthiolat). - 16. Mitteilung: D. Sellmann, W. Reißer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Eine spektroskopische Bestätigung dieser Formel war nicht möglich^[7]. Neben der intensiven Farbe wies ausschließlich ein schwaches Signal im 1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) bei $\delta = 14.5$ darauf hin, daß aus dem N_2H_4 -Liganden des Ausgangskomplexes eine Diazen-Einheit entstanden war.

Die Röntgen-Strukturanalyse der Kristalle bestätigte diese Hinweise^[8]. Ein *trans*- N_2H_2 -Ligand verknüpft zwei Ru-Zentren, die außerdem von vier S- und einem P-Atom pseudooktaedrisch umgeben sind (Abb. 1). Das Molekül hat ein kristallographisch festgelegtes Inversionszentrum im Mittelpunkt der $N=N$ -Bindung. Die Struktur konnte hinreichend genau bestimmt werden, um die Lage aller H-Atome zu bestimmen und die Parameter der Diazen-Wasserstoffatome zu verfeinern. Danach liegen die Ru-, N-, H_N - sowie S1- und S4-Thiolat-Atome in einer Ebene, auf der die (S2RuP)- und (S2'Ru'P')-Achsen orthogonal stehen. Abstände und Winkel kennzeichnen 1 als *trans*-Diazen-Komplex. Der $N=N$ -Abstand (130.1 pm) ist geringfügig größer als der entsprechende Abstand in $[\mu-N_2H_2\{Cr(CO)_5\}_2] \cdot 2thf$ (125 pm)^[9], aber immer noch viel kürzer als für eine $N-N$ -Bindung zu erwarten ist; der Ru-N-Abstand ist relativ kurz (202.6 pm). (Die entsprechenden Abstände im Methylhydrazin-Komplex $[Ru(CH_3NHNH_2)PPh_3(dttd)]$ betragen $N-N=143$, $Ru-N=217$ pm^[10].) Auch die Winkel lassen sich mit sp^2 -hybridisierten N-Atomen vereinbaren, so daß die Ru-Diazen-Einheit am besten als $Ru \equiv N \equiv N \equiv Ru$ -4z- π -System beschrieben wird; damit stimmt die für Diazen-Komplexe typische, intensive Farbe überein.

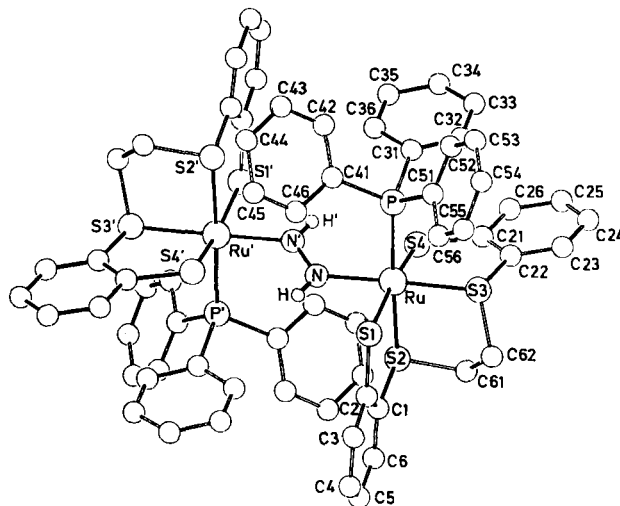


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall von $1 \cdot 2CH_2Cl_2$.

Diese Ergebnisse zeigen, daß das instabile $HN=NH$ auch durch Koordination an schwefelkoordinierte Metallzentren stabilisiert werden kann. Grund dafür dürfte generell die Bildung des $M \equiv N \equiv N \equiv M$ -Vierzentren-Systems sein. Als zweiter Stabilisierungsfaktor kommt bei 1 sicherlich die gute sterische Abschirmung dieses Systems hinzu. Der dritte Stabilisierungsfaktor ist auf den Schwefelliganden zurückzuführen: Die $S \cdots H(N_2H_2)$ -Abstände betragen im Mittel ≈ 288 pm (Abb. 2). Sie sind damit ca. 20 pm kürzer als die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien (≈ 305 pm^[11]) und lassen auf H-Brücken zwischen den Diazen-H- und Thiolat-S-Atomen schließen.

Eine solche - hier erstmals beobachtete - Wechselwirkung zwischen Diazen- und Schwefelliganden sollte bei der N_2 -Reduktion an schwefelkoordinierten Metallzentren

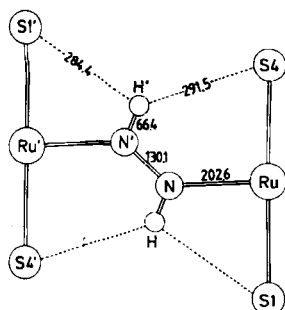


Abb. 2. Aufsicht auf die Ru-N₂H₂-Ru-Koordinationsebene in 1 mit S...H(N₂H₂)-Abständen [pm].

die Bildung von Diazen begünstigen und die Energie verringern, die für die Überführung einer M-N₂- in eine M-N₂H₂-Einheit erforderlich ist^[12].

Eingegangen am 3. Juli 1985 [Z 1373]

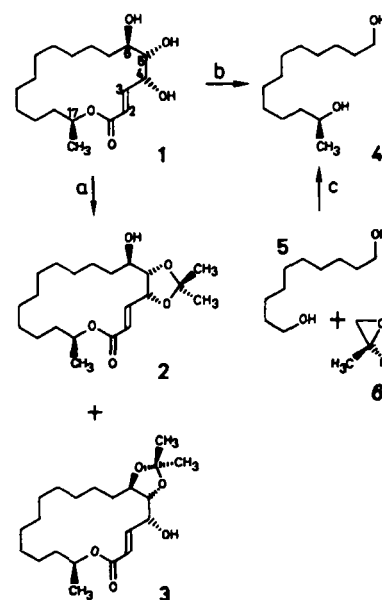
- [1] Vgl. dazu zum Beispiel R. W. F. Hardy, F. Bottomley, R. C. Burns: *A Treatise on Dinitrogen Fixation*, Wiley, New York 1979.
- [2] S. N. Foner, R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 719; S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* 77 (1965) 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 271; N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber, *ibid.* 84 (1972) 889 bzw. 11 (1976) 829.
- [3] E. I. Stiefel in W. E. Newton, J. R. Postgate, C. Rodriguez-Barrueco (Hrsg.): *Recent Developments in Nitrogen Fixation*, Academic Press, London 1977, S. 69.
- [4] Vgl. dazu a) G. N. Schrauzer, *Angew. Chem.* 87 (1975) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 514; b) auf das intermediäre Auftreten von N₂H₂ läßt sich auch aus den Hydrolyseprodukten N₂ und N₂H₄ von N₂-Komplexen wie [(C₅H₅)₂Ti₂N₂] oder [(C₅H₅)₂TiPh₂N₂] schließen: Y. G. Borodko, I. N. Ivleva, L. N. Kachapina, S. I. Salienko, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1178; F. W. van der Weij, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 120 (1976) 223.
- [5] D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.* 36 (1972) C27; D. Sellmann, K. Jödden, *Angew. Chem.* 89 (1977) 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 464, zit. Lit.
- [6] D. Sellmann, E. Böhlen, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1026.
- [7] Im IR-Spektrum von 1 lassen sich keine NH-Banden beobachten, im FD-Massenspektrum treten nur Fragmentationen auf, und ein Raman-Spektrum zur Identifizierung z.B. der NN-Doppelbindung war wegen Fluoreszenz und Zersetzung nicht zu erhalten. Im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums (in CH₂Cl₂) lassen sich bei 480 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 6980 \text{ L/mol cm}$) sowie 610 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 2860 \text{ L/mol cm}$) zwei Banden beobachten, die bei anderen [Ru(PPh₃)₂dtdd]-Komplexen fehlen.
- [8] Röntgen-Strukturanalyse von 1·2CH₂Cl₂: P₁, $a = 1152.7(6)$, $b = 1256.6(8)$, $c = 1391.2(8)$ pm, $\alpha = 116.54(4)$, $\beta = 110.41(4)$, $\gamma = 98.86(5)^\circ$; $V_{\text{cell}} = 1569.97 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 1$. $T = -35^\circ\text{C}$, $\lambda \text{ MoK}\alpha$, ω -Scan $1.6 < \omega < 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $1 < 2\theta < 46^\circ$. Von 4371 unabhängigen Reflexen sind 3870 mit $I > 2\sigma(I)$. (SHELXTL, direkte Methoden, $R_1 = 0.051$, $R_2 = 0.057$. Die Position sämtlicher H-Atome wurde durch Differenz-Fourier-Synthese bestimmt, verfeinert wurde jedoch nur die Lage des N-ständigen H-Atoms.) Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: NN' 130.1(1.4), NH 66.4(15.5), RuN 202.6(5), RuS1 237.2(3), RuS2 234.4(3), RuS3 228.2(2), RuS4 237.4(3), RuP 231.8(2), S1C2 174.8(9), S2C1 176.6(1.1), S2C61 182.1(7); RuNN' 129.3(9), N'NH 113.5(8.5), RuNH 116.8(8.2), S1RuS4 168.7(1), S1RuS2 86.1(1), S2RuP 176.0(1), S2RuS3 88.4(1), S1RuN 87.3(3), S4RuN 92.2(3). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51487, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, *J. Organomet. Chem.* 49 (1973) C22; G. Huttner, W. Gartzke, K. Allinger, *Angew. Chem.* 86 (1974) 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 822; *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) 47.
- [10] D. Sellmann, M. Waeber, G. Huttner, L. Zsolnai, unveröffentlicht.
- [11] Vgl. dazu: W. C. Hamilton, J. A. Ibers: *Hydrogen Bonding in Solids*, Benjamin, New York 1968, S. 168; I. Olovsson, P. G. Jönsson in P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Hrsg.): *The Hydrogen Bond, Vol. II*, North Holland, Amsterdam 1976, S. 401.
- [12] Die vier S-H(N₂H₂)-Brücken im Titelkomplex würden bei einer Bindungsenthalpie von nur 12 kJ/mol pro H-Brücke die Bildungsenthalpie des komplexierten N₂H₂ gegenüber der des freien N₂H₂ von $\Delta H_{f(298)} = 212 \text{ kJ}$ [13] schon um rund 25% erniedrigen.
- [13] S. N. Foner, R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 3162.

Die Struktur des Flechten-Makrolids (+)-Aspicilin**

Von Gerhard Quinkert*, Nana Heim, Jan W. Bats, Hartmut Oschkinat und Horst Kessler

Hans Musso zum 60. Geburtstag gewidmet

(+)-Aspicilin 1 (Schema 1) wurde 1900 aus einer Krustenflechte isoliert, die der Sammelgattung der Lecanora-teen angehört^[2]. Es dauerte fast 75 Jahre, bis man erkannte, daß es sich bei 1 um ein Makrolid handelt: Die Konsti-



Schema 1. a) Umwandlung von 1 in die Acetonide 2 und 3: 2,2-Dimethoxypropan, PPTS, Raumtemperatur, 7 h. b) Abbau von 1 zu 4: NaIO₄, MeOH/H₂O (9:1), Raumtemperatur, 5 h; LiAlH₄, Ether, Raumtemperatur, 12 h. c) Aufbau von 4 aus 5 und 6: aq. HBr, Petroether, 80°C; Dihydropyran, PPTS, CH₂Cl₂, Raumtemperatur, 4 h; Mg, Tetrahydrofuran; 1,5-Cyclooctadien/CuCl [4], 6 [9]. Analog führt *ent*-6 [10] zu *ent*-4. PPTS bedeutet Pyridinium-*p*-toluolsulfonat.

tution ist die eines 4,5,6-Trihydroxy-17-methyl-2-heptadecenolids, und die Ligandenorientierung an der C(2)-C(3)-Doppelbindung ist *E*^[3]. Wir haben jetzt seine Konfiguration zu 4*R*,5*S*,6*R*,17*S* bestimmt (Abb. 1).

Die relative Konfiguration wurde durch Einkristallstrukturanalyse an 1 (in bezug auf C(4), C(5), C(6) sowie C(17); siehe Abb. 1A)^[5] sowie durch NMR-Spektroskopie an 2 und 3 (in bezug auf C(4), C(5) sowie C(6); siehe Abb. 2 und Tabelle 1) ermittelt.

Um eindeutig interpretierbare NMR-Daten zu erhalten, ist es notwendig, die Konformationsfreiäume von 1 an den Zentren C(4), C(5) und C(6) durch Acetonidbildung einzuschränken. Die Konstitution im Acetonidbereich ist für 2 und 3 gegeben, wenn für beide Substanzen die Signale für H-C(2) bis H-C(6) zugeordnet werden können. Dies gelingt durch Bestimmung der homonuclearen Kopp-

* Prof. Dr. G. Quinkert, Dipl.-Chem. N. Heim, Dr. J. W. Bats, Dipl.-Chem. H. Oschkinat, Prof. Dr. H. Kessler
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG unterstützt. – Herrn Dr. V. Wirth vom Staatlichen Museum für Naturkunde, Stuttgart, verdanken wir nicht nur die Sichtung gesammelten Flechtenmaterials, sondern vor allem auch die Angabe von Fundstellen für *Aspicilia caesiocinerea* [1] im Südschwarzwald.