

- [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 =  $(CH_3)_3Si$ ; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.  
 [4] W. Keim, R. Appel, A. Streck, 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 Kettenden-C-Atome. Die Werte entsprechen daher dem Zahlenmittel.  
 [8] G. Fink, V. M. Möhring, noch unveröffentlicht.

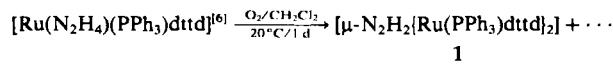
**$[\mu-N_2H_2[Ru(PPh_3)dttd]_2]$ , der erste Diazen-Komplex mit schwefelkoordinierten Übergangsmetallzentren (dttd = 2,3 : 8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(2-))\*\***

Von Dieter Sellmann\*, Elmar Böhnen, 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 Molybdäzentren der Nitrogenase erzielt werden; trotz vieler Versuche ist es jedoch bisher nicht gelungen,  $N_2$  oder  $N_2H_2$  in Komplexen mit Metall-Schwefel-Zentren nachzuweisen<sup>[1]</sup>.

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<sup>[2]</sup>; es ist bei der  $N_2$ -Fixierung wahrscheinlich die Schlüsselverbindung der Reduktion von  $N_2$ <sup>[3]</sup>, seine Bildung aus molekularem Stickstoff ließ sich bisher aber nur indirekt nachweisen<sup>[4]</sup>. 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  $C_5H_5M(CO)_2$ ,  $M = Mn$ ,  $Re$ <sup>[5]</sup>.

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. Böhnen, 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-Gedächtnissiftung unterstützt. – Die IUPAC-Bezeichnung des Liganden lautet 2,2'-Ethylenedithiobis(benzolthiolat). – 16. Mitteilung: D. Sellmann, W. Reiher, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Eine spektroskopische Bestätigung dieser Formel war nicht möglich<sup>[7]</sup>. 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  $N_2H_2$ -Liganden des Ausgangskomplexes eine Diazen-Einheit entstanden war.

Die Röntgen-Strukturanalyse der Kristalle bestätigte diese Hinweise<sup>[8]</sup>. 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  $(S_2RuP)$ - und  $(S_2'Ru'P')$ -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)<sup>[9]</sup>, 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<sup>[10]</sup>.) Auch die Winkel lassen sich mit  $sp^2$ -hybridisierten N-Atomen vereinbaren, so daß die Ru-Diazen-Einheit am besten als  $Ru \cdots N \cdots N \cdots Ru-4z \cdot \pi$ -System beschrieben wird; damit stimmt die für Diazen-Komplexe typische, intensive Farbe überein.

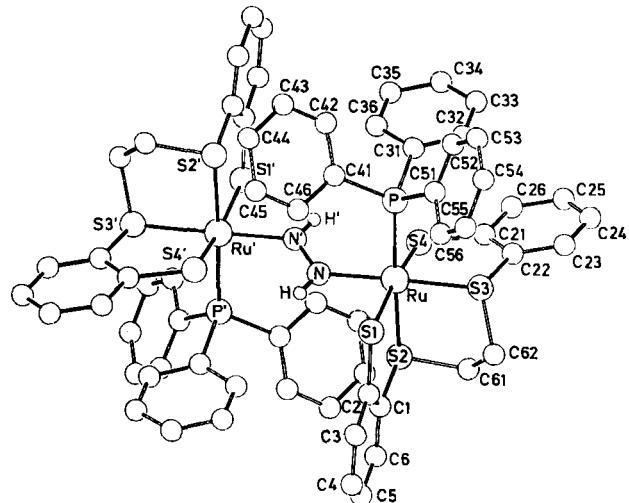


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall von  $1 \cdot 2CH_2Cl_2$ .

Diese Ergebnisse zeigen, daß das instabile  $HN=NH$  auch durch Koordination an schwefelkoordinierte Metallzentren stabilisiert werden kann. Grund dafür dürfte generell die Bildung des  $M \cdots N \cdots N \cdots M$ -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  $\approx 288$  pm (Abb. 2). Sie sind damit ca. 20 pm kürzer als die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien ( $\approx 305$  pm<sup>[11]</sup>) 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

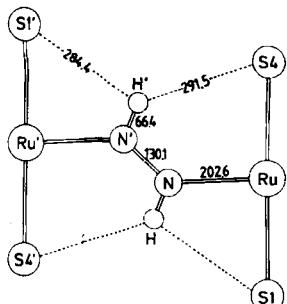


Abb. 2. Aufsicht auf die Ru-N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ru-Koordinationsebene in 1 mit S...H(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)-Abständen [pm].

die Bildung von Diazänen begünstigen und die Energie verringern, die für die Überführung einer M-N<sub>2</sub>- in eine M-N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Einheit erforderlich ist<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 3. Juli 1985 [Z 1373]

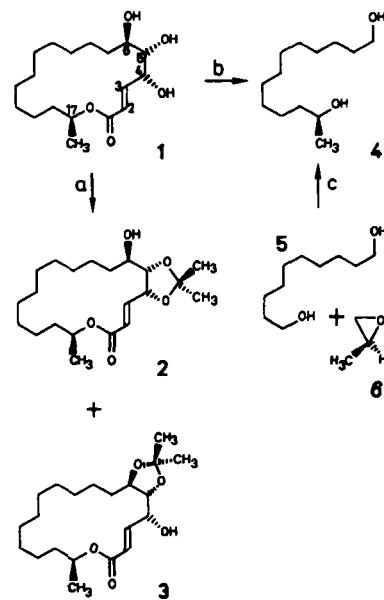
- [1] Vgl. dazu zum Beispiel R. W. F. Hardy, F. Bottomley, R. C. Burns: *A Treatise on Dinitrogen Fixation*, Wiley, New York 1979.
- [2] S. N. Foner, R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 719; S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* 77 (1965) 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 271; 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-Barreco (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 N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> lässt sich auch aus den Hydrolyseprodukten N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> von N<sub>2</sub>-Komplexen wie  $[(C_5H_5)_2Ti:N_2]$  oder  $[(C_5H_5)_2TiPh_2:N_2]$  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) C 27; D. Sellmann, K. Jödden, *Angew. Chem.* 89 (1977) 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 464, zit. Lit.
- [6] D. Sellmann, E. Böhnen, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1026.
- [7] Im IR-Spektrum von 1 lassen sich keine NH-Banden beobachten, im FD-Massenspektrum treten nur Fragmentionen 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) lassen sich bei 480 nm ( $\epsilon_{max} = 6980$  L/mol cm) sowie 610 nm ( $\epsilon_{max} = 2860$  L/mol cm) zwei Bänder beobachten, die bei anderen [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-Komplexen fehlen.
- [8] Röntgen-Strukturanalyse von 1: 2.2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: P<sub>1</sub>,  $a = 1152.7(6)$ ,  $b = 1256.6(8)$ ,  $c = 1391.2(8)$  pm,  $\alpha = 116.54(4)$ ,  $\beta = 110.41(4)$ ,  $\gamma = 98.86(5)$ °;  $V_{ber} = 1569.97 \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 1$ ;  $T = -35$ °C,  $\lambda$  Mo<sub>K $\alpha$</sub> ,  $\omega$ -Scan  $1.6 < \omega < 29.3$  min<sup>-1</sup>,  $1 < 2\theta < 46$ °. 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 Kristallstrukturerforschung 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) C 22; 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. Wauber, 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(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)-Brücken im Titelkomplex würden bei einer Bindungsenthalpie von nur 12 kJ/mol pro H-Brücke die Bindungsenthalpie des komplexierten N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gegenüber der des freien N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> von  $\Delta H_{(298)} = 212$  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 Kru-  
stenflechte isoliert, die der Sammelgattung der Lecanora-  
ceen angehört<sup>[2]</sup>. 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: NaIO<sub>4</sub>, MeOH/H<sub>2</sub>O (9:1), Raumtemperatur, 5 h; LiAlH<sub>4</sub>, Ether, Raumtemperatur, 12 h. c) Aufbau von 4 aus 5 und 6: aq. HBr, Petrolether, 80°C; Dihydronaphthalen, PPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 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*<sup>[3]</sup>. Wir haben jetzt seine Konfiguration zu 4R,5S,6R,17S bestimmt (Abb. 1).

Die relative Konfiguration wurde durch Einkristall-Strukturanalyse an 1 (in bezug auf C(4), C(5), C(6) sowie C(17); siehe Abb. 1A<sup>[5]</sup>) 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 Konformationsfreiräume 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.