

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]

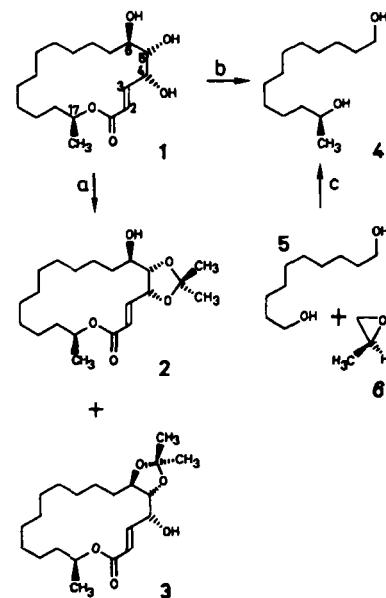
- [1] Vgl. dazu zum Beispiel R. W. F. Hardy, F. Bottomley, R. C. Burns: *A Treatise on Dinitrogen Fixation*, Wiley, New York 1979.
- [2] S. N. Foner, R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 719; S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* 77 (1965) 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 271; 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-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 intermedäre Auftreten von N₂H₂ lässt sich auch aus den Hydrolyseprodukten N₂ und N₂H₄ von N₂-Komplexen wie [(C₅H₅)₂Ti]₂N₂] oder [(C₅H₅)₂TiPh]₂N₂] 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 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 Bänder beobachten, die bei anderen [Ru(PPh₃)₂]₂-Komplexen fehlen.
- [8] Röntgen-Strukturanalyse von 1·2CH₂Cl₂: P1, a = 1152.7(6), b = 1256.6(8), c = 1391.2(8) pm, $\alpha = 116.54(4)$, $\beta = 110.41(4)$, $\gamma = 98.86(5)^\circ$; $V_{\text{ber}} = 1569.97 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; Z = 1. T = -35°C, $\lambda \text{MoK}_{\alpha}$, ω -Scan 1.6 < ω < 29.3° min⁻¹, 1 < 2θ < 46°. Von 4371 unabhängigen Reflexen sind 3870 mit $I > 2\sigma(I)$. (SHELXTL, direkte Methoden, R₁ = 0.051, R₂ = 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), S2C6 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) 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. Waaber, 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 Bindungsenthalpie des komplexierten N₂H₂ gegenüber der des freien N₂H₂ von $\Delta H_{\text{f,rxn}} = 212 \text{ kJ}$ [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 Mussو zum 60. Geburtstag gewidmet

(+)-Aspicilin 1 (Schema 1) wurde 1900 aus einer Krustenflechte isoliert, die der Sammelgattung der Lecanoraeeen 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, Petrolether, 80°C; Dihydropiran, 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 4R,5S,6R,17S 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 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.

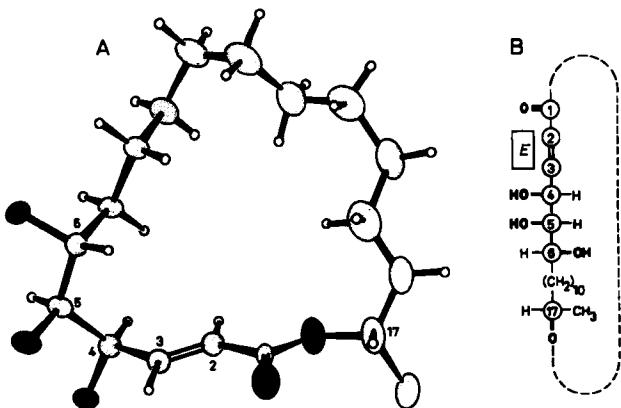


Abb. 1. A) Konformation und B) absolute Konfiguration von (+)-Aspicilin 1 (Fischer-Projektion).

lungen (H,H -COSY)^[7], wobei jeweils die Kopplung zwischen dem austauschbaren OH-Proton und dem vicinalen CH-Proton die Unterscheidung der Acetonide ermöglicht. Das Auftreten dieser Kopplung hängt vom Wassergehalt und von der Temperatur der Probe ab. Durch NOESY-Spektren (mit kürzerer Mischzeit als bei der Aufnahme des Spektrums in Abb. 2A) oder durch Differenzspektroskopie

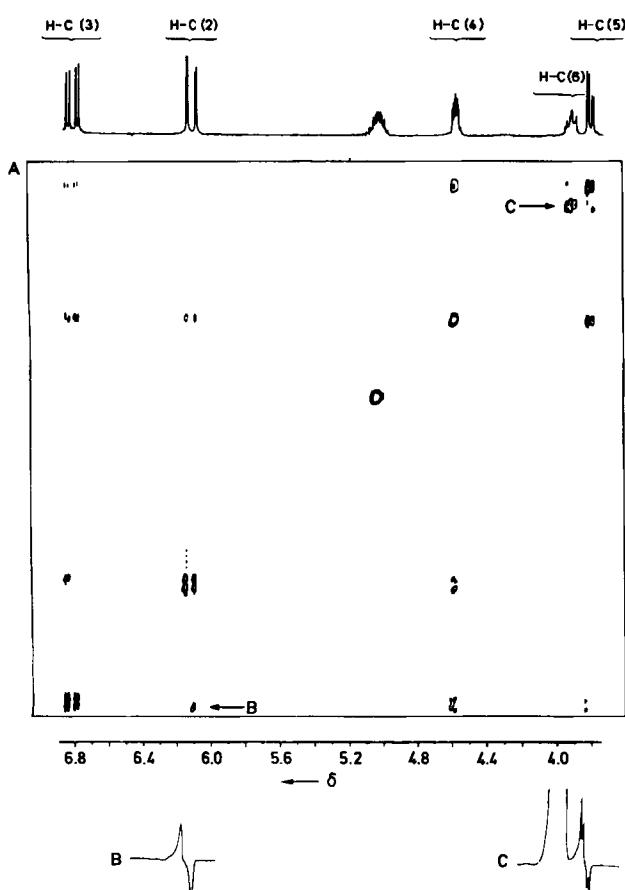


Abb. 2. A) Phasensensitives NOESY-Spektrum [6] von 3 (in $CDCl_3$, bei Raumtemperatur und 300 MHz nach der TPPI-Methode aufgenommen; die Mischzeit betrug $1.2 \text{ s} \approx 1.1 T_1$). Die Signale auf den Diagonalen von links unten nach rechts oben haben positive, alle Kreuzsignale haben negative Intensität. Die Kreuzsignale von H-C(4) und H-C(5) zeigen einen starken NOE an, während zwischen H-C(5) und H-C(6) nur schwache Artefakte auftreten. B) Querschnitt durch das Kreuzsignal von H-C(3) und H-C(2) entlang des mit B markierten Pfeils in Abb. 2A: Die Antiphasen-Struktur kommt durch skalare Kopplung zustande; es ist kein NOE zu erkennen. C) Querschnitt durch das mit C markierte Kreuzsignal in Abb. 2A: Antiphasen-Magnetisierung aufgrund skalarer Kopplung.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen 2, 3, 4 und ent-4.

- 2:** $F_p = 114-115^\circ\text{C}$ (Ether/n-Pentan); UV (n-Hexan): $\lambda_{max}(\epsilon) = 200 \text{ nm}$ (13600); IR (KBr): $\nu = 3470$ (s, OH), 1710 (s, Estercarbonyl), 1650 (w, C=C), 990 (C=C, trans) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 1.23-1.59$ (m, H-C(7) bis H-C(16), CH_3 -C(17), CH_3 _{gem}), 3.61-3.77 (m, H-C(5)), 4.02-4.07 (m, H-C(6)), 4.56-4.61 (m, H-C(4)), 5.07-5.13 (m, H-C(17)), 5.98 (dd, H-C(2)), 6.85 (dd, H-C(3)); $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 0.817$ in $CHCl_3$) +57 (589), +60 (578), +68 (546), +116 (436), +184 (365 nm)
- 3:** $F_p = 30^\circ\text{C}$ (n-Pentan); UV (n-Hexan): $\lambda_{max}(\epsilon) = 209 \text{ nm}$ (12460); IR (KBr): $\nu = 3410$ (s, OH), 1710 (s, Estercarbonyl), 1650 (w, C=C), 985 (C=C, trans) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 1.21-1.62$ (m, H-C(7) bis H-C(16), CH_3 -C(17), CH_3 _{gem}), 3.80 (dd, H-C(5)), 3.91 (m, H-C(6)), 4.57 (m, H-C(4)), 5.03 (m, H-C(17)), 6.11 (dd, H-C(2)), 6.79 (dd, H-C(3)); $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 1.436$ in $CHCl_3$) +45 (589), +48 (578), +55 (546), +95 (436), +152 (365 nm)
- 4:** $F_p = 55-56^\circ\text{C}$ (Ether/n-Pentan); $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 1.18$ (d, CH_3), 1.28-1.59 (m, H-C(2) bis H-C(11)), 1.69 (s, OH), 3.69 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, H-C(1)), 3.73-3.85 (m, H-C(12)); $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 0.911$ in CH_3OH) +5.8 (589), +6.2 (578), +7.1 (546), +11.9 (436), +17.6 (365 nm) (durch Abbau); $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 1.068$ in CH_3OH) +6.3 (589), +6.7 (578), +7.7 (546), +12.6 (436), +19.1 (365 nm) (durch Aufbau)
- ent-4** (durch Aufbau): $F_p = 55-56^\circ\text{C}$ (Ether/n-Pentan); $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): wie bei 4; $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 0.939$ in CH_3OH) -6.2 (589), -6.4 (578), -7.6 (546), -12.3 (436), -17.7 (365 nm)

wurden die NOE-Aufbaugeschwindigkeiten bei 3 oder 2 gemessen. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse – großer NOE mit hoher Aufbaugeschwindigkeit für H-C(4)/H-C(5), kleiner NOE mit geringerer Aufbaugeschwindigkeit für H-C(5)/H-C(6) – zeigen, daß der Dioxolanring mit dem 18gliedrigen Lactonring in 2 *cis*- und in 3 *trans*-verknüpft ist.

Die absolute Konfiguration wurde sowohl durch Synthese von 4 als auch von ent-4 festgelegt (siehe Schema 1 und Tabelle 1)^[8].

Eingegangen am 4. Juli 1985 [Z 1374]

- [1] V. Wirth: *Flechtenflora*, Ulmer, Stuttgart 1980.
[2] O. Hesse, *J. Prakt. Chem.* 62 (1900) 430.
[3] S. Huncke, K. Schreiber, W. Steglich, *Tetrahedron* 29 (1973) 3687.
[4] G. Voss, H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2294.
[5] 1: $a = 5.512(2)$, $b = 8.920(2)$, $c = 19.719(8) \text{ \AA}$, $\beta = 96.07(3)^\circ$, $V = 964(1) \text{ \AA}^3$; monoklin, $P2_1$, $Z = 2$; $\rho_{\text{hr}} = 1.13 \text{ g/cm}^3$, 23°C , Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $Cu_K\alpha$ -Strahlung, Quadrant ($\sin \theta/2\lambda$)_{max} = 0.53 \AA^{-1} , 1437 unabhängige Reflexe, mit $I > \sigma$, $R(F) = 0.075$, $R_w = 0.098$, SDP-Programm-System. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51441, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546; D. J. States, R. A. Haberkorn, D. J. Ruben, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 286.
[7] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229; A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 542.
[8] 1, 2, 3, 4 und ent-4 wiesen korrekte Elementaranalysen auf.
[9] B. Seurig, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1175.
[10] L. R. Hillis, R. C. Ronald, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3348.

As₁₂tBu₈ – ein Tricyclo[6.4.0.0^{2,6}]dodecaarsan**

Von Marianne Baudler* und Stefan Wietfeldt-Haltenhoff
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Polycyclische Arsane sind im Unterschied zu entsprechenden Phosphanen^[1] noch kaum bekannt. In den letzten Jahren konnten als erste Verbindungen das Nortricyclen-

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. S. Wietfeldt-Haltenhoff
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Arsens, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 6. Mitteilung: [4].