

- [6] a) R. Appel, J. Kochta, F. Knoch, *Chem. Ber.* 120 (1987) 131; b) J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1987) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 280.
- [7] Spektroskopische Daten von **4** (Bezifferung wie in Abb. 1):  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 494.3$  ( $J_{\text{Rh,P1}} = 45.7$ ,  $J_{\text{P1,P2}} = 24.6$ ,  $J_{\text{P1,P3}} = 18.2$  Hz; P1), 318.9 ( $J_{\text{Rh,P2}} = 16.3$  Hz; P2),  $-10.7$  ( $J_{\text{Rh,P3}} = 121.3$  Hz; P3);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 261.6$  ( $J_{\text{P2,C5}} = 52.5$ ,  $J_{\text{Rh,C5}}$  und  $J_{\text{P1,C5}} = 29.8$  und 23.6,  $J_{\text{P3,C5}} = 6.6$  Hz; C5), 231.1 ( $J_{\text{P1,C1}} = 81.7$ ,  $J_{\text{P2,C1}} = 56.4$ ,  $J_{\text{P3,C1}} = 3.8$  Hz; C1), 47.8 ( $J_{\text{P2,C}} = 20.1$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C5), 43.0 ( $J_{\text{P1,C}} = 19.5$ ,  $J_{\text{P2,C}} = 11.9$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C1), 33.2 ( $J_{\text{P,C}} = 13.3$ , 8.1,  $J_{\text{P3,C}} = 2.1$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C1), 32.9 ( $J_{\text{P2,C}} = 14.5$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C5), 14.1 ( $J_{\text{P3,C}} + J_{\text{P3,C}} = 32.6$ ,  $J_{\text{Rh,C}}$  oder  $J_{\text{P,C}} = 4.6$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ). Zuordnungen unterstützt durch  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -2D-korrelierte NMR-Spektren, optimiert für Fernkopplungen. – **5** (Bezifferung wie in Abb. 1):  $^{31}\text{P}$ -NMR (AA'MM'X-Spektrum; A, M =  $^{31}\text{P}$ , X =  $^{103}\text{Rh}$ ):  $\delta = 51.7$  ( $J_{\text{P1,P3}}$  und  $J_{\text{P1,P4}} = 26.2$  und 23.6,  $J_{\text{P1,3,Rh}} = 17.8$  Hz; P1, P2), 6.6 ( $J_{\text{P3,4,Rh}} = 145.2$  Hz; P3, P4);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 149.8$  ( $J_{\text{P1,2,C6}} = 61.2$ ,  $J_{\text{Rh,C6}} = 8.3$ ,  $J_{\text{P3,4,C6}} = 3.8$  Hz; C6), 84.5 ( $J_{\text{P1,2,C1}} = 49.0$ ,  $J_{\text{Rh,C1}} = 15.3$ ,  $J_{\text{P3,4,C1}} = 1.6$  Hz; C1), 37.8 ( $J_{\text{P1,2,C}} = 6.6$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.5 ( $J_{\text{P1,2,C}} = 7.2$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.8, 30.5 ( $J_{\text{P,C}} = 5.0$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 22.1 ( $\text{PCH}_3$ ).
- [8] B. H. Meier, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 644; J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546.
- [9] P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 289.
- [10] P. Binger, B. Biedenbach, im Druck.

### Umwandlung von $\eta^1$ -Nitrosyl- in $\eta^2$ -Hydroxylaminyl-Liganden bei der Reduktion von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{S}_4')]$ zu $[\text{Mo}(\eta^2\text{-NH}_2\text{O})(\text{NO})(\text{S}_4')]$ : Eine Modellreaktion für einen Teilschritt der enzymatischen $[\text{NO}]_3 \rightarrow \text{NH}_3$ -Konversion\*\*

Von Dieter Sellmann\*, Bernd Seubert, Matthias Moll und Falk Knoch

Aktivierung und Reduktion von NO sind wichtige technische<sup>[1a]</sup> und enzymatische<sup>[1b]</sup> Reaktionen, die durch Übergangsmetalle katalysiert werden. Bei der technischen Abgasentgiftung ist molekularer Stickstoff das erstrebte Endprodukt, die biologische  $[\text{NO}]_3 \rightarrow \text{NH}_3$ -Konversion vermeidet dagegen die Bildung des energetisch begünstigten  $\text{N}_2$ -Moleküls, und die Reduktion zur  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Stufe wird zum Schlüsselschritt. Die Reduktion von NO- zu  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Liganden in isolierbaren Komplexen ist daher eine wichtige Modellreaktion für das Verständnis des biologischen Stickstoffkreislaufes.

Die Synthese von Nitrosylkomplexen mit Hydroxylamin ist gut bekannt<sup>[2a]</sup>, und in einem Fall ist durch Protonierung-Deprotonierung auch die reversible *intramolekulare* Umwandlung von NO- in  $\text{NH}_2\text{O}$ -Liganden gelungen<sup>[2b]</sup>; die beteiligten Elektronen stammen dabei vom  $\text{NH}_2\text{O}$ -Liganden oder vom Metallzentrum. Unbekannt dagegen war die *intermolekulare* Reduktion von NO- zu  $\text{NH}_2\text{O}$ -Liganden<sup>[3]</sup>. Eine solche Reaktion haben wir jetzt bei der Reduktion von **1** mit Hydrazin nach Gleichung (a) beobachtet (THF, 20°C, 2 h; siehe Arbeitsvorschrift).

Unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung bilden sich im gleichen Verhältnis zwei Konfigurationsisomere des  $\text{NH}_2\text{O}$ -Komplexes **2**<sup>[4]</sup>; sie fallen bei der Umkristallisation aus DMF/ $\text{Et}_2\text{O}$  als **2**·DMF an. Das in Gleichung (a) schematisch wiedergegebene Isomer wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert<sup>[5]</sup>.

[\*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. B. Seubert, Dr. M. Moll, Dr. F. Knoch  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[\*\*]  $(\text{S}_4')^{2-} = 2,2'-(\text{Ethylendithio})\text{dibenzolthiolat}$ . – Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 39. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 38. Mitteilung: D. Sellmann, H. Kunstmann, M. Moll, F. Knoch, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

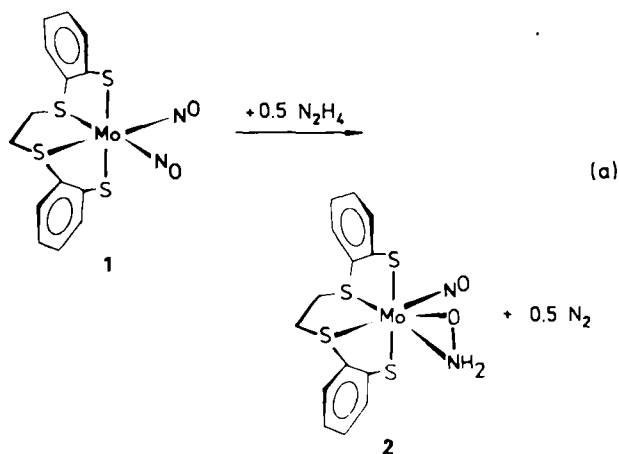


Abbildung 1 zeigt, daß das Molybdänzentrum siebenfach von einem Sauerstoff-, zwei Stickstoff- sowie vier Schwefelatomen koordiniert ist, die eine verzerrte pentagonale Bipyramide mit S3-Mo1-N2 als Hauptachse bilden. Das  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_4')]$ -Fragment des Eduktes **1** bleibt erhalten, der Ersatz des  $\eta^1$ -NO- durch den seitwärts gebundenen  $\eta^2$ - $\text{NH}_2\text{O}$ -Liganden führt aber zu einer weiteren Verkleinerung des S1-Mo1-S4-Winkels von  $160.1(3)^\circ$  in **1**<sup>[6]</sup> auf  $154.0(1)^\circ$  in **2**·DMF. Die Abstände in der  $[\text{Mo}(\text{NH}_2\text{O})]$ -Einheit belegen eindeutig die  $\eta^2$ -Bindung des  $\text{NH}_2\text{O}$ -Liganden; der NO-Abstand von 137.5(5) pm entspricht einer normalen NO-Einfachbindung<sup>[7]</sup>. Eines der beiden H-Atome bildet eine Wasserstoffbrücke zum DMF-Solvat ( $d_{\text{N-H}\cdots\text{O}} = 184.5$  pm).

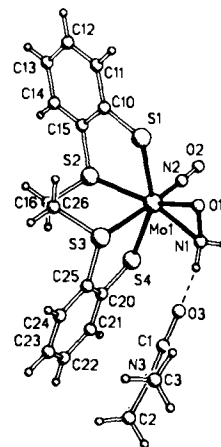


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**·DMF [5].

Die Entstehung von zwei Konfigurationsisomeren ist NMR-spektroskopisch zu erkennen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (67.940 MHz) weist für die vierzehn C-Atome des  $(\text{S}_4')$ -Liganden zwei Sätze von jeweils vierzehn Signalen auf; sie werden auch bei höheren Temperaturen (in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bis 60°C und in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bis 75°C) beobachtet und beweisen, daß die Isomere bis zu diesen Temperaturen konfigurationsstabil sind. Auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 2) ist nur mit dem Vorliegen von zwei Isomeren zu vereinbaren: Für die  $\text{NH}_2$ -Protonen beobachtet man vier Linien, die von den beiden unterschiedlichen AB-Systemen herrühren. Die Temperaturabhängigkeit der Signale weist auf Austauschprozesse hin.

Im  $^{95}\text{Mo}$ -Spektrum (17.061 MHz) ist nur ein breites  $^{95}\text{Mo}$ -Signal bei  $\delta = -395$  (rel.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) mit einer Halbwertsbreite von 760 Hz zu beobachten; sie dürfte einerseits eine Auflösung der erwarteten zwei Mo-Signale

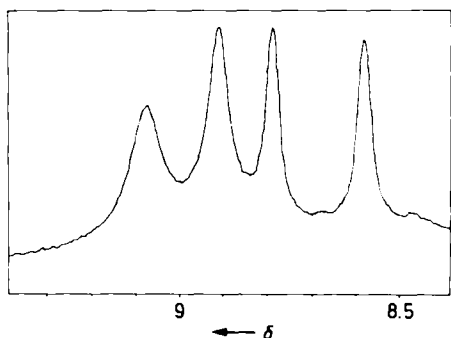
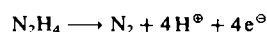


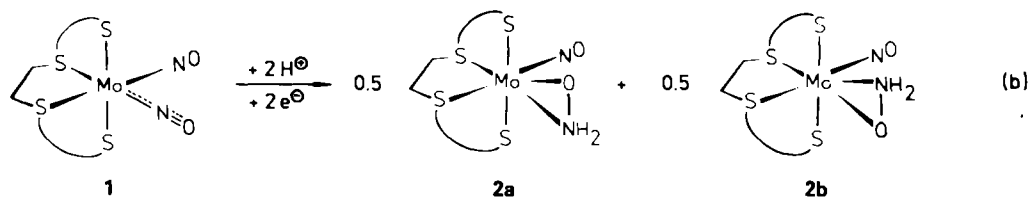
Abb. 2.  $\delta_{\text{NH}}$ -Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **2** bei 20°C in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ .

verhindern, zeigt aber andererseits, daß beide Mo-Zentren eine sehr ähnliche chemische Umgebung aufweisen müssen und sich nur durch die Stellung des  $\text{NH}_2\text{O}$ -Liganden in bezug auf das  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_4)]$ -Fragment unterscheiden.

Überlegungen zur Bildungsweise von **2** machen das 1:1-Verhältnis beider Isomere verständlich: Die Reduktion **1**  $\rightarrow$  **2** nach Gleichung (a) ist eine protonengekoppelte  $2e^-$ -Reduktion, wobei als Protonen- und Elektronenquelle Hydrazin fungiert:



Bei der Reduktion von **1** ist die Abwinkelung eines der beiden NO-Liganden zu erwarten<sup>[8]</sup>. Dabei können **2a** und **2b** mit gleicher Wahrscheinlichkeit entstehen [Gl. (b)].



Von grundsätzlicher Bedeutung für das Verständnis des Reduktionsmechanismus und für die Bezeichnung des  $\text{NH}_2\text{O}$ -Liganden ist die Frage, ob bei der  $\text{NO} \rightarrow \text{NH}_2\text{O}$ -Reduktion Metallelektronen beteiligt sind oder nicht. Den  $^{95}\text{Mo}$ -Verschiebungen von **1** ( $\delta = -512$ ) und **2** ( $\delta = -395$ ) zufolge ändert sich bei der Reaktion nach Gleichung (a) die Oxidationsstufe des Mo-Zentrums praktisch nicht<sup>[9]</sup>, somit kann es in beiden Fällen als  $\text{Mo}^{\text{II}}$  betrachtet werden. Das  $15e^-$ -Fragment  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_4)]$  wird dann in **1** durch den  $3e^-$ -Donor  $:\text{N} \equiv \text{O}:$  und in **2** isoelektronisch durch den  $3e^-$ -Donor  $\text{H}_2\text{N}-\ddot{\text{O}}:$  stabilisiert, der demzufolge als Hydroxylaminyl-Ligand zu bezeichnen ist<sup>[10]</sup>.

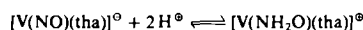
Die Umwandlung von **1** in **2** zeigt, daß die Reduktion von NO zur  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Stufe in Metall-Oxidoreduktasen unter milden Bedingungen dann begünstigt sein sollte, wenn das Metallzentrum von Schwefelliganden umgeben ist und leicht seine Koordinationszahl wechseln kann.

#### Arbeitsvorschrift

925 mg (2.0 mmol) **1** [11] in 70 mL THF werden bei 20°C mit 0.08 mL (2.5 mmol)  $\text{N}_2\text{H}_4$  versetzt. Unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung (GC, MS) entsteht nach ca. 2 h eine klare, orange-gelbe Lösung und in geringem Maß ein bräunlicher Niederschlag, der abfiltriert wird. Aus dem Filtrat werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen; der Rückstand wird in DMF aufgenommen. Überschichten dieser gelb-braunen Lösung mit ca. 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  und Kühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  ergeben innerhalb von 3 d bernsteinfarbene Kristalle. IR (KBr):  $\bar{\nu}_{\text{NH}} = 3240\text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{\text{NO}} = 1635\text{ cm}^{-1}$ ; FD-MS:  $m/z$  468 ( $M^+$ ). Ausbeute 85% (korrekte Elementaranalysen).

Eingegangen am 5. April 1988 [Z 2690]

- [1] a) *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 6, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 172; b) M. N. Hughes: *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2. Aufl., Wiley, New York 1981.  
[2] a) Vgl. dazu folgende Übersicht: K. Wieghardt, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* 3 (1984) 213; b) vgl. dazu die Reaktion



( $\text{H}_2(\text{tha}) = 1,1',1''$ -Nitrilotri-2-propanol), für die ein  $4e^-$ -Übergang  $\text{V}^{\text{I}} \rightleftharpoons \text{V}^{\text{V}}$  angenommen wird: K. Wieghardt, U. Quilitzsch, *Z. Naturforsch.* B36 (1981) 683.

- [3] Bei der elektrochemischen Reduktion von  $[\text{M}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO}_2)]^\circ$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ; tpy = Terpyridyl; bpy = Bipyridyl) werden Zwischenstufen beobachtet, die mit der Bildung von  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{L})]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{NH}_2\text{O}, \text{NHO}$ ) erklärt werden: W. R. Murphy, Jr., K. Takeuchi, M. H. Barley, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1041.  
[4] Wegen des chiralen Mo-Zentrums müssen sie als Enantiomerenpaar existieren.  
[5] Röntgenstrukturanalyse von **2**·DMF:  $P2_1/c$ ,  $a = 1204.4(3)$ ,  $b = 1579.7(4)$ ,  $c = 1253.0(4)$  pm,  $\beta = 117.44(2)^\circ$ ;  $V_{\text{ber.}} = 2114(1) \cdot 10^6\text{ pm}^3$ ;  $Z = 4$ .  $T = 213\text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ ;  $\omega$ -Scan;  $3.0 < \omega < 15^\circ\text{ min}^{-1}$ ,  $4 < 2\theta < 60^\circ$ . Von 5982 unabhängigen Reflexen sind 4246 mit  $F > 6\sigma(F)$ . SHELXTL-PLUS, direkte Methoden,  $R = 0.056$ ,  $R_w = 0.040$ . Die beiden H-Atome des  $\text{NH}_2\text{O}$ -Liganden wurden durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt; eines der beiden bildet eine Wasserstoffbrücke zum DMF-Solvat ( $d_{\text{N-H} \cdots \text{O}} = 184.5\text{ pm}$ ). Wichtige Abstände [pm] und Winkel  $[\circ]$ : Mo1-N1 210.3(3), Mo1-O1 205.3(3), Mo1-N2 176.1(3), Mo1-S1 248.7(1), Mo1-S2 253.8(1), Mo1-S3 258.8(1), Mo1-S4 246.9(1), N1-O1 137.5(5), N2-O2 119.3(4), O1-Mo1-N1 38.6(1), N2-Mo1-O1 99.1(1), S3-Mo1-N2 173.0(1), N2-Mo1-N1 95.7(1), S1-Mo1-S4 154.0(1), S2-Mo1-S3 83.4(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53058, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[6] D. Sellmann, J. Keller, M. Moll, H. P. Beck, W. Milius, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 1551.

- [7] Ähnliche Abstände werden auch in anderen  $\text{NH}_2\text{O}$ -Komplexen gefunden [2a].  $d_{\text{N-O}}$  beträgt in  $\text{NH}_2\text{OH}$  147(3) pm (C. A. Bunton, D. R. Llewellyn, *J. Chem. Soc.* 1953, 1692) und in  $[\text{NH}_2\text{OH}]\text{Cl}$  136.9(7) pm (R. Doss, R. van Eldik, H. Kelm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86 (1982) 925).  
[8] Vgl. dazu: J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* 79 (1979) 53.  
[9] Die  $^{95}\text{Mo}$ -Verschiebungen überstreichen für  $\text{Mo}^{\text{II}}$ -Verbindungen einen Bereich von ca. 2000 ppm: H. Minelli, J. H. Enemark, R. T. C. Brownlee, M. J. O'Connor, A. G. Wedd, *Coord. Chem. Rev.* 68 (1985) 169. Ähnliche  $\delta$ -Werte wurden auch bei anderen  $[\text{Mo}^{\text{II}}(\text{S}_4)]$ -Komplexen beobachtet: D. Sellmann, J. Keller, M. Moll, C. F. Campana, M. Haase, *Inorg. Chim. Acta* 141 (1988) 242.  
[10] Zur Nomenklatur (und den damit verbundenen Schwierigkeiten) siehe auch [2b].  
[11] Herkunft von **1**: D. Sellmann, L. Zapf, J. Keller, M. Moll, *J. Organomet. Chem.* 289 (1985) 71.

## Centrohexasindan, der erste Kohlenwasserstoff mit topologisch nicht-planarer Molekülstruktur\*\*

Von Dietmar Kuck\* und Andreas Schuster

Wir berichten hier über die Synthese von Centrohexasindan **1** (Hexabenzohexacyclo[5.5.2.2<sup>4,10</sup>.1<sup>1,7</sup>.0<sup>4,17</sup>.0<sup>10,17</sup>]heptadecan) und einige Eigenschaften dieses einzigartigen Kohlenwasserstoffs.

[\*] Dr. D. Kuck, Dipl.-Chem. A. Schuster  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Benzoanellierte Centropolyquinane, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung siehe [13b].