

Abb. 1. Struktur des Anions **2** im Kristall (PLATON-Darstellung [9], Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å], Standardabweichungen in Klammern: Si1-C1 1.836(2), Si1-B2 2.024(2), Si1-B3 2.030(2), Si1-B4 2.025(2), Si1-B5 2.026(2), Si1-B6 2.028(2), B2-B3 1.855(3), B2-B6 1.854(3), B2-B7 1.769(3), B2-B11 1.766(3), B3-B4 1.860(3), B3-B7 1.768(3), B3-B8 1.782(4), B4-B5 1.854(3), B4-B8 1.776(3), B4-B9 1.771(4), B5-B6 1.847(3), B5-B9 1.764(3), B5-B10 1.762(3), B6-B10 1.770(3), B6-B11 1.772(3), B7-B8 1.780(3), B7-B11 1.783(3), B7-B12 1.766(3), B8-B9 1.786(4), B8-B12 1.770(4), B9-B10 1.779(4), B9-B12 1.770(3), B10-B11 1.785(3), B10-B12 1.774(3), B11-B12 1.772(3).

des 2D-¹H-¹¹B-NMR-Spektrums den jeweiligen B-Gruppen zugeordnet werden.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse^[6] (Abb. 1) steht in Einklang mit der aus den spektroskopischen Daten ermittelten Konstitution in Lösung. Die Abstände zwischen den B-Atomen des Fünfecks (B2-B6), das durch das Si-Atom überdeckt wird, sind erwartungsgemäß größer [1.847(3)–1.860(3) Å] als die übrigen B-B-Abstände [1.762(3)–1.786(4) Å], die nur unwesentlich länger sind als die im [B₁₂H₁₂]²⁻^[10] [1.755(7)–1.780(7) Å]. Die Si-B-Abstände ähneln denen im Ausgangsmaterial **1**^[3].

Von der Substanzklasse EB₁₁H₁₁, zu der die Titelverbindung gehört, ist eine überraschend große Zahl an Beispielen bekannt: E = MeAl²⁻^[11], RC⁻^[12], MeGe⁻^[13], MeSn⁻^[13], Pb²⁻^[13], HN^[14], MeP^[15], As⁻^[16], Sb⁻^[17], S^[18], Se^[19], Te^[18]. Während die zu **2** homologe Kohlenstoffverbindung erstmal 1963 synthetisiert wurde, sind die höheren Homologen (Ge, Sn, Pb), die durch Metathese aus [B₁₁H₁₁]⁴⁻ und dem Metallchlorid dargestellt worden sind, erst seit 1992 bekannt.

Experimentelles

2: Eine Lösung von 0.40 g Et₄N-**1** (1.36 mmol) und 2.00 g BH₃ · NEt₃ (17.4 mmol) in 5 mL Diethyleneglykoldimethylether wird 64 h unter Rückfluß erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden sind, wird der Rückstand in 15 mL THF gelöst und filtriert. Kristallisation erfolgt bei Raumtemperatur durch Überschichtung der THF-Lösung mit Et₂O. Ausbeute: 0.38 g (93%) Et₄N-**2**. Korrekte C,H-Analyse; NMR-Spektren bei 25 °C in [D₆]THF: ¹H-NMR (500 MHz, TMS): δ = 1.49 (H7-11, H12), 1.41 (H2-6), 0.75 (s, SiMe). Messung und Zuordnung der B-H-Signale als Kreuzpeaks im 2D-¹H-¹¹B-NMR-Spektrum; ¹¹B-NMR-Spektrum (160 MHz, Et₂O · BF₃): δ = -12.6 (d, J = 147 Hz, B7-11), -14.6 (d, J = 134 Hz, B12), -17.4 (d, J = 134 Hz, B2-B6); ¹³C-NMR (125 MHz, TMS): δ = -12.1 (s, SiMe); ²⁹Si-NMR (100 MHz, TMS): δ = -28 (s).

Eingegangen am 26. Oktober 1995 [Z 8500]

zählige Symmetrie des Clustergerüsts wieder. Aus dem 2D-¹H-¹¹B-NMR-Spektrum kann die Zuordnung der Signale zu den Gruppen B2-B6, B7-B11 sowie B12 (Nummerierung siehe auch Abb. 1) eindeutig getroffen werden. Interessanterweise ist der Einfluß des Heteroatoms auf die ¹¹B-NMR-Verschiebungen in EB₁₁H₁₁ im Vergleich zu [B₁₂H₁₂]²⁻ (δ = -15.3) besonders deutlich für das B-Atom gegenüber dem Heteroatom (B12)^[5]. Dieses Phänomen wird auch als „Antipoden-Effekt“ bezeichnet. Im vorliegenden Beispiel weicht der Verschiebungswert für B12 (δ = -14.6) nur sehr wenig von dem für [B₁₂H₁₂]²⁻ ab. Die Signale für die B-gebundenen H-Atome können durch Auswertung

Stichworte: Aufbaureaktion · Borverbindungen · Cluster · Silaborane

- [1] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, London, 1970.
- [2] D. Seyerth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 918–920; b) D. Seyerth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., L. Wesemann, W. M. Davis, S. S. Bokalov, L. A. Leites, H. Bock, B. Solouki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3586–3594.
- [3] L. Wesemann, U. Englert, D. Seyerth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2435–2436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2236–2238.
- [4] J. S. Beck, A. P. Kahn, L. G. Sneddon, *Organometallics* **1986**, *5*, 2552–2553.
- [5] S. Heřmánek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325–362.
- [6] a) Einkristalle wurden von Et₃MeN-**2** aus THF/Et₂O bei Raumtemperatur erhalten. b) Kristallstrukturanalyse: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator; Intensitätsdaten mit ω-Scan bei 253 K gesammelt. Et₃MeN-**2**: farbloses, transparentes Parallelepiped, 0.60 × 0.45 × 0.40 mm, monokline Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14); a = 8.573(2), b = 14.242(3), c = 16.404(6) Å, β = 105.07(3)°, V = 1934(1) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 0.994 g cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 1.03 cm⁻¹, F(000) = 624; 4232 Reflexe mit 3 < θ < 26°, 2816 symmetrieeinabhängige mit I > σ(I) in Strukturlösung [7] und Verfeinerung [8] für 323 Parameter; R = 0.048, R_w = 0.058; w⁻¹ = σ²(F₀); Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Im Kation kommt es zu einer mit der Packung verträglichen Orientierungsfehlordnung der Methyl- gegen eine Ethylgruppe. c) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung von Et₃MeN-**2** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404522 angefordert werden.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Göttingen, 1986.
- [8] B. A. Frenz, ENRAF-Nonius, SDP, Version 5.0, 1989.
- [9] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [10] J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4427–4428.
- [11] T. D. Getman, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3439–3440.
- [12] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274–1275.
- [13] R. W. Chapman, J. G. Kester, K. Folting, W. E. Streib, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 979–983.
- [14] J. Müller, J. Rumsink, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 175.
- [15] T. D. Getman, H.-B. Deng, L.-Y. Hsu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3612–3616.
- [16] J. L. Little, S. S. Pao, K. K. Sugathan, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1752–1756.
- [17] J. L. Little, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1598–1600.
- [18] J. Plešek, S. Heřmánek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 127–128.
- [19] G. D. Friesen, L. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 349–350.

Phosphaalkin-Hydrometallierung: Synthese von [RuCl(P=CHtBu)(CO)(PPh₃)₂]^{**}

Robin B. Bedford, Anthony F. Hill* und Cameron Jones*

Die formale Ähnlichkeit zwischen Alkinen RC≡CR und Phosphaalkinen P≡CR wirft die Frage nach metallinduzierten Umwandlungen der reaktiven P≡C-Einheit auf^[1]. Untersucht wurden bislang überwiegend Oligomerisierungen, wobei metallorganische Substrate mit nahezu inerten Coliganden verwendet wurden^[2, 3]. Wir beschrieben die Wechselwirkung von **1** mit



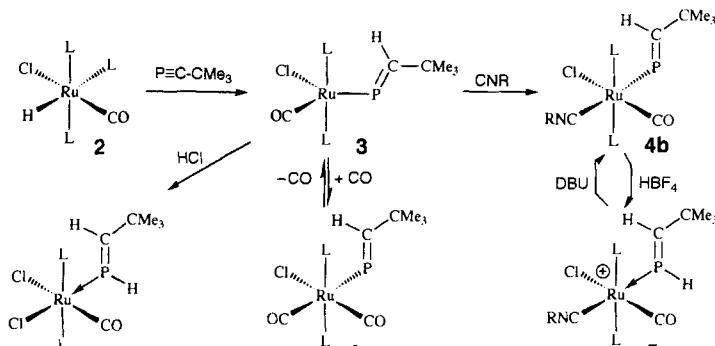
[*] Dr. A. F. Hill, Dr. R. B. Bedford
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
South Kensington, GB-London SW7 2AY (Großbritannien)
E-mail: a.hill@ic.ac.uk

Dr. C. Jones
Department of Chemistry
University of Wales, Swansea
Singleton Park, GB-Swansea SA2 8PP (Großbritannien)
E-mail: c.a.jones@swansea.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council, der Royal Society und der Nuffield Foundation gefördert.

einem Alkylidinübergangsmetall-Komplex, die über eine Metathese von Mo-C- und P-C-Dreifachbindungen verlief^[4]. Andere Autoren gelang die Addition von **1** an Metall-Kohlenstoff-Mehrachbindungen in Alkylen-^[5] und Vinylidenkomplexen^[6]. Die Hydrometallierung zu σ -Vinylkomplexen ist zwar eine der wichtigsten Aktivierungen von Alkinen durch Metallzentren, doch blieb die Hydrometallierung von **1** bislang ein „heiliger Gral“ der Phosphaalkinchemie. Unsere Untersuchungen zur Alkinhydrometallierung mit $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ **2** und seinen Derivaten^[7] dehnten wir nun auf entsprechende Studien mit **1** aus. In Analogie zur Alkinchemie entstehen stabile, koordinativ ungesättigte σ -Phosphaalkenylkomplexe. Diese erwiesen sich als Vorstufen für Komplexe mit normalerweise instabilen Phosphaalkinen.

Bei der Umsetzung einer Lösung von **2** in Dichlormethan mit **1** bildet sich in einer glatten Reaktion ein orangefarbener bis roter Komplex (Schema 1), dessen spektroskopische Daten



Schema 1. Phosphaalkin-Hydroruthenierung. R = 2,6-Me₂C₆H₃; L = PPh₃.

(Tabelle 1) mit der Formulierung $[\text{RuCl}(\text{P}=\text{CH}_2\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ **3** in Einklang sind. Im ³¹P-NMR-Spektrum tritt ein Dublett für die Phosphanliganden ($\delta = 33.9$, $^2J(\text{P}_2, \text{P}) = 10.0$ Hz) sowie ein Triplet ($\delta = 450.4$, $^2J(\text{P}_2, \text{P}) = 10.0$ Hz) in einem für Phosphaalkenylliganden typischen Bereich auf^[6, 8] (ein direkt vergleichbares, einfaches und nicht kinetisch stabilisiertes Derivat ist allerdings nicht bekannt). Das Dublett von Triplets für das Alkenproton ($\delta = 7.12$) zeigt eine große Kopplungskonstante ($^2J(\text{P}, \text{H}) = 16.9$ Hz) zum benachbarten Phosphoratom und eine kleinere Kopplungskonstante ($^4J(\text{P}_2, \text{H}) = 2.8$ Hz) zu den Phos-

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von $[\text{Ru}(\text{P}=\text{CH}_2\text{Bu})(\text{Cl}(\text{CO})_n(\text{PPh}_3)_2]$, n = 1 (**3**) und 2 (**4a**).

| | 3 | 4a |
|---|--|---|
| IR (Nujol [cm^{-1}]): $\nu(\text{CO})$ | 1929 | 2024, 1975 |
| Phosphaalkenyl: | | |
| NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C) | | |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: $\delta(\text{RuPPh}_3)$ | 33.9 | 22.1 |
| $\delta(\text{RuP}=\text{C})$ | 450.4 | 369.5 |
| $J(\text{P}_2, \text{P})$ [a] | 10.0 | [b] |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: $\delta(\text{RuCO})$ [$J(\text{P}_2, \text{C})$] [a] | 202.4 [15.2] | 198.7 [b], 193.0 [b] |
| $\delta(\text{RuP}=\text{C})$ [$J(\text{P}, \text{C})$] [a] | 184.9 [58.9] | 196.8 [62.5] |
| $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ [$J(\text{P}, \text{C})$] [a] | 40.8 [10.7] | 41.8 [b] |
| $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ [$J(\text{P}, \text{C})$] [a] | 30.8 [14.3] | 15.1 [b] |
| FAB-MS (nba-Matrix) [c] | 940(64) [$M^+ + \text{nba}$] 791(9) [$M - \text{H}^+$] 689(24) | 940(41) [$M^+ - \text{CO} + \text{nba}$] 819(18) [$M\text{H}^+$] 789(2) [$M^+ - \text{H} - \text{CO}$] 689(24) |
| m/z (%) [Zuordnung]: | [$M\text{H}^+ - \text{HPCCH}_2\text{Bu}$] | [$M\text{H}^+ - \text{HPCH}_2\text{Bu} - \text{CO}$] |

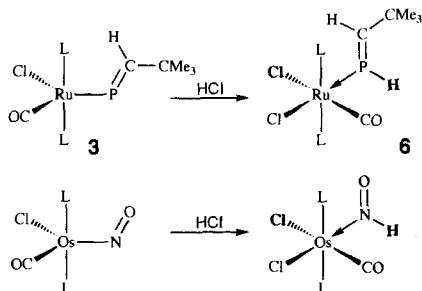
[a] Kopplungskonstanten in Hz. [b] Multiplett nicht getrennt. [c] nba = 2-Nitrobenzylalkohol.

phoratomen der Phosphanliganden. Die Summenformel wurde durch FAB-Massenspektrometrie bestätigt (FAB = Fast Atom Bombardment); das Massenspektrum zeigt das Molekülion sowie durch Abspaltung des Phosphaalkenyliganden und Bildung eines 2-Nitrobenzylalkohol-Adduks entstandene Fragmentionen.

Die Umwandlung eines Phosphaalkin(hydrido)-Eisenkomplexes in einen Phosphaalken(fluoro)-Komplex^[9] könnte man ähnlich wie im vorliegenden Fall plausibel über eine Hydrometallierung des koordinierten Phosphaalkins erklären. Ansonsten beschränken sich die Berichte über Phosphaalkenylkomplexe auf solche mit kinetisch stabilisierenden Substituenten^[8a] sowie auf die Metallacyclen $[\text{OsP}=\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ^[8b] und $[\text{RhP}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[6].

Die am Rutheniumatom anzunehmende Koordinationslücke könnte durch σ - π -Koordination des Phosphaalkenyliganden oder Anlagerung weiterer Liganden ausgeglichen werden. Mit Sicherheit kann die erste Möglichkeit ausgeschlossen werden, da die ³¹P-NMR-Daten nicht mit einem solchen Molekül, das diastereotope Phosphanliganden hätte, in Einklang zu bringen sind. Die mögliche Anlagerung weiterer Liganden haben wir ebenfalls untersucht. **3** reagiert mit CO bei Standardbedingungen rasch zu blaßgelbem **4a**, dessen in Schema 1 gezeigten sterischen Verhältnisse sich eindeutig aus den spektroskopischen Daten ableiten lassen. Die Bruttoformel ergibt sich aus dem FAB-Massenspektrum. **4a** decarbonyliert sowohl in Lösung als auch im Feststoff unter Rückbildung von **3**. Dies schreiben wir einem ausgeprägten *trans*-Effekt des Phosphaalkenyliganden zu, der hier erstmalig beobachtet wurde, da die meisten anderen Komplexe eine Klavierhocker-Struktur haben. Mit 2,6-Me₂C₆H₃NC bildet sich in einer ähnlichen Reaktion **4b**, wobei hier der Ligand nicht im gleichen Maße reversibel gebunden ist. Die Hydroruthenierung führt zu einer Umpolung der P \equiv C-Bindung: Aus dem elektrophilen Phosphoratom im freien Phosphaalkin **1** entsteht dabei ein nucleophiles Zentrum. Das zeigt sich bei der Protonierung von **4b** mit HBF₄ · OEt₂, die in glatter Reaktion den kationischen Phosphaalkenkomplex **5** liefert. Die Protonierung am Phosphoratom wird eindeutig durch ein Dublett von Triplets bei $\delta = 164.3$ ($J(\text{P}, \text{P}) = 45.0$, $J(\text{P}, \text{H}) = 376.4$ Hz) im ¹H-gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum bestätigt, das durch Entkopplung zu einem Triplet wird, sowie durch ein Dublett von Doublets von Triplets im ¹H-NMR-Spektrum für das phosphorgebundene Proton bei $\delta = 5.73$ ($^1J(\text{P}, \text{H}) = 375.8$, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 20.5$ Hz, $^3J(\text{P}_2, \text{H})$ erkennbar, aber nicht aufgelöst). Die Protonierung lässt sich leicht mit der nicht-nucleophilen Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) umkehren. Diese Umsetzungen entsprechen einer unerwarteten metallinduzierten Hydrierung eines Phosphaalkins zu einem Phosphaalken.

3 reagiert mit HCl zum neutralen Phosphaalkenkomplex **6** (Schema 1). Normalerweise wird in Phosphaalkenylkomplexen mit Koordinationslücke die M-P-C-Einheit linear und das Phosphoratom elektrophil. Offensichtlich ist das Phosphoratom in **3** jedoch nucleophil. Wir stellen folgende Erklärung zur Diskussion: Eine Linearisierung ist in Komplexen, in denen am Metallzentrum eine Koordinationslücke bei gleichzeitig hoher Besetzung der d-Orbitale auftritt, nicht unbedingt begünstigt. Wir weisen in diesem Zusammenhang auf die isoelektronische Beziehung der Liganden $-\text{P}=\text{CR}_2$, $-\text{NO}$ und $-\text{NNR}$ hin. Nach seiner effektiven Ordnungszahl (EAN) sollte der Komplex $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ eine lineare Nitrosyleinheit haben. Tatsächlich ist diese aber gewinkelt und nucleophil, wie die leichte und reversible Hydrochlorierung dieses Komplexes zu $[\text{OsCl}_2(\text{HNO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (Schema 2) zeigt^[10]. Wir schlagen daher vor, die für Nitrosylkomplexe der späten Übergangsmetalle charakteristische Koordinationslücke nicht als „Lücke“ zu bezeichnen, sondern als „Winkel“.



Schema 2. Nitrosyl- und Phosphaalkenyl-Hydrochlorierung. L = PPh₃.

talle angeführten Argumente zur Erklärung ihrer Strukturen^[1,1] auch bei Phosphaalkenylkomplexen zu gebrauchen.

Experimentelles

3: Man versetzt eine Lösung von [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] (1.00 g, 1.05 mmol) in 50 mL Dichlormethan mit 0.43 mL (ca. 2.4 Moläquivalente) 1, röhrt 1 h und entfernt die flüchtigen Bestandteile. Nach dem Umkristallisieren des Rückstandes aus CH₂Cl₂/Et₂O erhält man 0.76 g 3 (92%). Elementaranalyse: gef. C 62.5, H 6.2%; ber. für C₄₂H₄₀ClOP₃Ru: C 63.8, H 5.1%. Anmerkung: Die Hydrometallierung von Adamantylphosphaalkin verläuft unter analogen Bedingungen; das Reaktionsprodukt konnte aber wegen seiner leichten Löslichkeit nur zu etwa 90% rein erhalten werden.

4a: In eine Lösung von 3 (0.15 g, 0.19 mmol) in 4 mL Dichlormethan leitet man 2 min lang Kohlenmonoxid ein. Nach der Zugabe von 20 mL Diethylether kühlst man 12 h auf –10 °C und erhält 0.13 g 4a (84%). Wegen der raschen Decarbonylierung des Feststoffs konnte keine Elementaranalyse erhalten werden.

4b: Man versetzt eine Lösung von 3 (0.15 g, 0.19 mmol) in 5 mL Dichlormethan mit 2,6-Me₂C₆H₃NC (0.03 g, 0.23 mmol), röhrt 5 min und entfernt die flüchtigen Bestandteile. Man kristallisiert den Rückstand aus CH₂Cl₂/Et₂O und erhält 0.12 g 4b (69%). Elementaranalyse: gef. C 65.0, H 5.7; N 1.5%; ber. für C₅₁H₄₉ClONP₃Ru · 0.5CH₂Cl₂: C 65.3, H 5.3, N 1.5%.

Eingegangen am 11. Oktober 1995 [Z 8462]

Stichworte: Mehrfachbindungen · Metallierungen · Phosphaalkine · Phosphorverbindungen · Rutheniumverbindungen

- [1] Neuere Übersicht über die Metallorganische Chemie der Phosphaalkine: J. F. Nixon, *Chem. Ind.* 1993, 11, 404.
- [2] Zu neueren Arbeiten zum Koordinationsverhalten von Phosphaalkinen siehe beispielsweise: S. I. Al-Resayes, C. Jones, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 1994, 468, 107; J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Lage, *Chem. Ber.* 1993, 126, 63; P. Binger, T. Wetling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergstrasser, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 1991, 103, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 207.
- [3] Beispiele zur metallinduzierten Phosphaalkin-Oligomerisierung: P. Binger, J. Haas, P. Betz, C. Krüger, *Chem. Ber.* 1995, 128, 737; G. Brauers, M. Green, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1125; D. Bohm, F. Knoch, S. Kummer, U. Schmidt, U. Zenneck, *Angew. Chem.* 1995, 107, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 198; R. M. Matos, J. F. Nixon, J. Okuda, *Inorg. Chim. Acta* 1994, 222, 13; P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* 1994, 106, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 463; F. G. N. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 489; P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, M. Green, *J. Organomet. Chem.* 1994, 466, 153; R. Milczarek, W. Russeler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 1987, 99, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 908; A. R. Barron, A. H. Cowley, *ibid.* 1987, 99, 956 bzw. 1987, 26, 907.
- [4] A. F. Hill, J. A. K. Howard, T. P. Spaniol, F. G. A. Stone, J. Szameitat, *Angew. Chem.* 1989, 101, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 210.
- [5] K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, *Tetrahedron* 1993, 49, 5577.
- [6] P. Binger, J. Haas, A. T. Herrmann, F. Langhäuser, C. Krüger, *Angew. Chem.* 1991, 103, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 310.
- [7] Neuere Übersicht zur Alkin-Hydroruthenierung: A. F. Hill in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, 1991.
- [8] a) D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmocckel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1687; S. J. Goede, H. P. van Schaik, F. Bickelhaupt, H. Kooijman, A. L. Spek,

Organometallics 1992, 11, 3844; L. Weber, T. Matzke, R. Boese, *Chem. Ber.* 1990, 123, 739; L. Weber, K. Reizig, R. Boese, M. Polk, *Organometallics* 1986, 5, 1098; L. Weber, K. Reizig, G. Meine, *Z. Naturforsch. B* 1985, 40, 1698; L. Weber, K. Reizig, R. Boese, M. Polk, *Angew. Chem.* 1985, 97, 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 604; b) D. S. Bohle, G. R. Clark, C. E. F. Rikard, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 1988, 353, 355.

[9] P. B. Hitchcock, Lemos-Manida-Meidine, J. F. Nixon, A. J. L. Pombeiro, *J. Organomet. Chem.* 1991, 402, C23.

[10] R. D. Wilson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 336; K. Laing, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 1556.

[11] R. Hoffmann, M. M. L. Chen, M. Elian, A. Rossi, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* 1974, 13, 2666.

Sibyllimycin, 5,6,7,8-Tetrahydro-3-methyl-8-oxo-4-azaindolizidin, ein neuartiger Metabolit aus *Thermoactinomyces* sp.**

Doris Hafenbradl, Martin Keller*, Karl O. Stetter, Peter Hammann*, Frank Hoyer und Herbert Kogler

Seit einigen Jahren ist bekannt, daß heiße, vulkanische Quellen thermophile und hyperthermophile Organismen enthalten^[1]. Diese Organismen werden in der Biotechnologie intensiv erforscht, z.B. als Lieferanten hitzestabiler Enzyme. Im Gegensatz dazu ist wenig untersucht, ob thermophile und hyperthermophile Organismen wegen ihrer Andersartigkeit zur Produktion neuartiger Natur- und Wirkstoffe befähigt sind. Daher versuchten wir, gezielt potentielle Sekundärstoffproduzenten wie Organismen aus der Familie der *Bacillaceae* aus heißen Quellen anzureichern. Erstmals konnten dabei mehrere thermophile Actinomyceten aus Hydrothermalssystemen, z.B. aus einer 60 °C heißen Quelle des Tanganyika-Sees in Cape Banza (Afrika), isoliert werden. Zuvor waren Thermoactinomyceten nur aus selbsterhitzten Biotopen wie Heu, Kompost oder Erde isoliert worden^[2]. Die Thermoactinomyceten gehören zur Familie der *Bacillaceae* und wurden früher wegen ihrer morphologischen Ähnlichkeit zu den *Actinomycetales* gestellt^[3]. Innerhalb der Gattung *Thermoactinomyces* sind bisher sechs Arten beschrieben^[2]. Dabei sind lediglich aus *Thermoactinomyces vulgaris* zwei Naturstoffe, 5-Desoxyguanosin^[4] und Thermorubin^[5], bekannt.

Um zu überprüfen, ob die Neutisolale zur Produktion neuartiger Naturstoffe befähigt sind, wurden sie in einem chemischen Screening^[6] untersucht und miteinander verglichen. Besonders auffällig war dabei das Isolat CB 21 aus einer heißen Quelle des Tanganyika-Sees. Für eine nähere Charakterisierung der Inhaltsstoffe wurde dieses Isolat in einem 50-L-Fermenter bei 60 °C kultiviert und über fünf Tage fraktioniert geerntet. Nach der Abtrennung des Mycels wurde das Kulturfiltrat mittels XAD 16 aufkonzentriert. Aus dem vielseitigen Substanzmuster fiel uns besonders eine mit Anisaldehyd gelb anfärrende Sub-

[*] Dr. M. Keller, Dipl.-Biol. D. Hafenbradl, Prof. K. O. Stetter
Lehrstuhl für Mikrobiologie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93053 Regensburg
Telefax: Int. + 941/943-2403
E-mail: Martin.Keller@biologie.uni-regensburg.de

Priv.-Doz. Dr. P. Hammann, Dr. H. Kogler
Allgemeine Pharma Forschung
D-65126 Höchst AG
Dipl.-Ing. F. Hoyer
Tierärztliche Hochschule Hannover
Chemisches Institut
Bischofsholer Damm 15, D-30173 Hannover

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert (K.O.S.).