

- [8] R. Steck, Diplomarbeit, Humboldt-Universität, Berlin, **1998**.  
 [9] a) N. Trong Anh, M. Elian, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 110; b) P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983, zit. Lit.  
 [10] Die DFT-Rechnungen ergaben keinen wesentlichen elektronischen Unterschied zwischen den Verbindungen *trans*-[Cl(L)<sub>4</sub>W≡E] und **4a–7a**.  
 [11] Die gradientkorrigierten Funktionale BP86 wurden verwendet (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822). Für das W-Atom und die Elemente Ge, Cl und P wurden Pseudopotentiale (W: P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; Ge, Cl, P: G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 1321) und entsprechende Valenzbasissätze genutzt (W: 441/2111/21 und 441/2111/111/1; Ge, Cl, P: 31/31/1 und 211/211/11). Zusammen mit den Standardbasissätzen 6-31G(d) (P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213) und 6-311G(2d,p) (R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650) für die übrigen Elemente ergeben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Kombinationen II bzw. III. Die Rechnungen erfolgten mit Gaussian 98 (Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**) sowie CDA 2.1 (charge decomposition analysis; S. Dapprich, G. Frenking, CDA 2.1, Marburg, **1994**).  
 [12] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1.

## (2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BiH, ein stabiles, molekulares Hydrid eines Hauptgruppenelements der 6. Periode, und das Folgeprodukt (2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)BiBi(2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)\*\*

Ned J. Hardman, Brendan Twamley und Philip P. Power\*

Elementverbindungen des Wasserstoffs sind eine bedeutende Verbindungsklasse.<sup>[1]</sup> Dies wird besonders bei Hauptgruppenelementhydriden deutlich, die häufig als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Bislang sind jedoch nur wenige stabile Hauptgruppenelementhydride bekannt, darunter aber kein Hydrid eines Hauptgruppenelements der sechsten Periode (z. B. Tl, Pb oder Bi).<sup>[2]</sup> Es ist zweifelhaft, dass die

geringe Stabilität dieser Verbindungen mit der scheinbar schwachen Element-Wasserstoff-Bindung zusammenhängt, da diese ähnlich stark ist wie die entsprechenden Element-Kohlenstoff-Bindungen<sup>[3]</sup> und Alkyl- sowie Arylverbindungen dieser Hauptgruppenelemente hinreichend bekannt sind. Daher ist es wahrscheinlicher, dass aufgrund der geringeren sterischen Abschirmung eine Zersetzung der Hydridverbindungen einsetzt, die bei Alkyl- und Arylderivaten nicht eintritt. Trifft diese Annahme zu, sollte es möglich sein, stabile Hydride dieser Metalle, unter Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden, die eine Zersetzung der Metall-Hydrid-Verbindung verhindern, zu synthetisieren. Im Folgenden berichten wir über die Synthese und die Charakterisierung des ersten stabilen Bismuthydrids unter Verwendung eines Terphenylliganden.

Die Umsetzung des sterisch sehr anspruchsvollen Diaryl-bismuthalogenids (2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BiCl **1** mit LiAlH<sub>4</sub> in Et<sub>2</sub>O/Toluol liefert in ca. 30 % Ausbeute das Bismuthydrid (2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BiH **2**, bei Verwendung von LiAlD<sub>4</sub> wird analog das Deuterid (2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BiD **3** erhalten. Die Verbindungen **1–3** wurden durch C,H-Analysen, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>2</sup>H-NMR-(**3**), <sup>13</sup>C-NMR- sowie IR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalysen (**1, 2**) charakterisiert.<sup>[4]</sup> Die Struktur von **1** (Abbildung 1) zeigt deutlich die außergewöhnlich starke

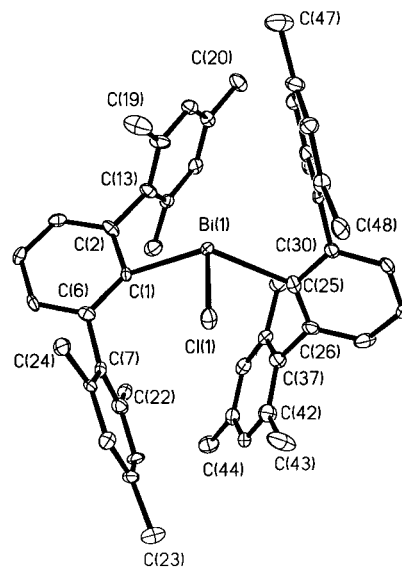


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall (H-Atome sind nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi(1)–C(1) 2.337(7), Bi(1)–C(25) 2.418(8), Bi(1)–Cl(1) 2.483(3); C(1)–Bi(1)–C(25) 123.9(3), C(1)–Bi(1)–Cl(1) 98.43(19), C(25)–Bi(1)–Cl(1) 86.93(17).

Abschirmung des Bismutatoms. Zwar ist das Bismutzentrum noch pyramidal koordiniert (Winkelsumme an Bi 309.26°), doch ist die Geometrie der an Bismut gebundenen C(*ipso*)-Kohlenstoffatome stark verzerrt. So unterscheiden sich die beiden Bi–C(*ipso*)–C(*ortho*)-Winkel an C(1) und C(25) der Terphenylliganden um 28.6° bzw. 34.8°. Darüber hinaus liegen die Achsen Bi–C(1) und Bi–C(25) nicht in den Ebenen der aromatischen Ringsysteme mit C(1) bzw. C(25), sondern bilden mit diesen einen Winkel von 27° bzw. 10°. Die Bi–C-Bindungen sind mit 2.337(7) und 2.418(8) Å verhältnismäßig

[\*] Prof. P. P. Power, N. J. Hardman, Dr. B. Twamley  
 Department of Chemistry  
 University of California  
 Davis, CA 95616 (USA)  
 Fax: (+1) 530-752-8995  
 E-mail: pppower@ucdavis.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (unter anderem durch Bereitstellung eines Bruker-SMART-1000-Diffraktometers, NSF Instrumentation Grant CHE-9808259) gefördert. Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

lang (vgl. ca. 2.28, 2.328(13) und 2.357(14) Å in den sterisch überladenen Verbindungen  $\text{BiMe}_3$ ,<sup>[5]</sup>  $\text{Bi}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ <sup>[6]</sup> bzw.  $\text{Bi}[2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2]_3$ <sup>[7]</sup>). Im Vergleich zu den üblichen Winkeln in Verbindungen des dreiwertigen Bismuts<sup>[5–7]</sup> ist der C(1)-Bi-C(25)-Winkel mit  $123.9(3)^\circ$  sehr groß, hingegen ist der Bi-Cl-Abstand mit 2.483(3) Å nicht wesentlich länger als der in  $[2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BiCl}$  (2.463(3) Å).<sup>[8]</sup> Weiterhin ist die relativ große Differenz von ca.  $11.5^\circ$  zwischen den beiden C-Bi-Cl-Winkeln interessant, die damit ähnlich groß ist wie die in  $[2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BiCl}$ .<sup>[8]</sup>

Die durch Austausch des Chloratoms gegen ein Wasserstoffatom erhaltene Verbindung **2** ist den Strukturdaten zufolge sterisch wesentlich weniger überladen als **1**. Das Molekül ist durch eine zweizählige Rotationssymmetrieachse gekennzeichnet, die durch das Bismutatome verläuft und den C-Bi-C-Winkel halbiert (Abbildung 2). Der C-Bi-C-Winkel

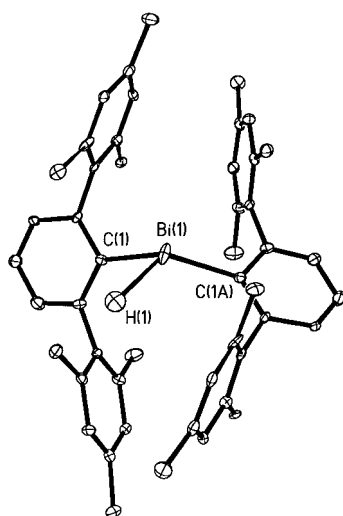


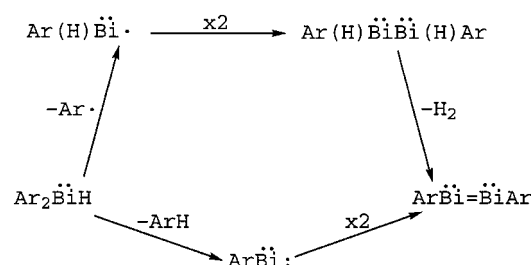
Abbildung 2. Struktur von **2** im Kristall (nur das an Bi gebundene H-Atom ist gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $^\circ$ : Bi(1)-C(1) 2.314(7), Bi(1)-H(1) 1.94(2); C(1)-Bi-C(1A)  $114.9(3)$ .

ist mit  $114.9(3)^\circ$  um  $9^\circ$  kleiner als der C-Bi-C-Winkel in **1** und die Bi-C-Bindung ist mit 2.314(7) Å etwas kürzer als die in **1**. Die Bi-C(*ipso*)-C(*ortho*)-Winkel unterscheiden sich nur um  $6.5^\circ$  und die Bi-C(*ipso*)-Achse schließt mit der Ebene des C(*ipso*)-Rings einen Winkel von  $12.4^\circ$  ein. Signale für das fehlgeordnete Wasserstoffatom wurden bezüglich der Bi-C(*ipso*)-Achse in zwei Positionen mit einem Bi-H-Abstand von 1.94(2) Å beobachtet. Auch wenn die experimentell erhaltene Bi-H-Bindungslänge der für  $\text{BiH}_3$  berechneten Bindungslänge von 1.865 Å ähnelt,<sup>[9]</sup> ist Verlässlichkeit dieser Zuordnung wegen des unterschiedlichen Streuvermögens von Bismut und Wasserstoff begrenzt.<sup>[10]</sup>

Das Vorliegen einer Bi-H-Bindung in **2** wird durch eine starke IR-Absorptionsbande bei  $1759\text{ cm}^{-1}$  belegt, dieser Wert stimmt sehr gut mit dem für  $\text{BiH}_3$  theoretisch vorhergesagten Wert ( $1760\text{ cm}^{-1}$ ) überein.<sup>[11]</sup> Das IR-Spektrum von **3** zeigt bei dieser Frequenz keine Bande, sondern eine starke Absorptionsbande bei  $1260\text{ cm}^{-1}$ . Die Lage dieser Bande entspricht gut dem unter Berücksichtigung der reduzierten Massen von **2** (Bi-H) und **3** (Bi-D) berechneten Wert ( $1248\text{ cm}^{-1}$ ). Im  $^1\text{H}$ - sowie im  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2**

bzw. **3** konnten keine Signale dem an Bismut gebundenen Wasserstoff bzw. Deuterium zugeordnet werden. Es ist anzunehmen, dass das starke Quadrupolmoment des  $^{209}\text{Bi}$ -Kerns (100 %,  $I = 9/2$ , Quadrupolmoment  $-0.4 \times 10^{-28}\text{ m}^2$ ) und die niedrige lokale Symmetrie am Bismutzentrum die Signale so stark verbreitern, dass diese unter diesen Umständen nicht mehr erkennbar sind.

Beim Erhitzen von **2** und **3** trat eine interessante Eliminierung ein. Während **1** bei  $203\text{--}204^\circ\text{C}$  schmilzt, findet bei **2** und **3** bei  $135\text{--}136$  bzw.  $138\text{--}139^\circ\text{C}$  ein markanter Farbwechsel statt. In beiden Fällen wird ein violetter Feststoff gebildet, dessen spektroskopische sowie röntgenographische Eigenschaften mit denen des kürzlich beschriebenen Dibismutens  $(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{BiBi}(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  identisch sind.<sup>[12]</sup> Das Dibismuten konnte in dieser Reaktion in hoher Ausbeute (80 %) erhalten werden, sodass diese Eliminierung durchaus als alternativer Syntheseweg in Betracht gezogen werden kann.<sup>[12, 13]</sup> In Schema 1 sind zwei mögliche Reaktionsmechanismen für die Zersetzung von **2** und **3** zum Dibismuten



Schema 1. Zwei mögliche Mechanismen zur Bildung von  $\text{ArBi}=\text{BiAr}$  aus  $\text{Ar}_2\text{BiH}$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).

gezeigt. Beim ersten (oberer Weg) wird zunächst die Bismut-Aryl-Bindung gespalten, die entstandenen Bismutfragmente dimerisieren zum entsprechenden Dibismuten, welches dann unter Eliminierung von Wasserstoff das Dibismuten bildet. Der zweite Mechanismus (unterer Weg) beinhaltet die konzertierte Eliminierung des Arens und eine darauf rasch folgende Dimerisierung des gebildeten carbenanalogen Bismutens zum Produkt. Das Fehlen eines deuterierten Aren-Nebenproduktes beim Erhitzen der Lösungen von **2** und **3** sowie die Tatsache, dass keine  $\text{H}_2$ -Entwicklung beobachtet wurde, sprechen für den zweiten Mechanismus.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

**1:** Eine Lösung von  $\text{Li}(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (1.35 g, 4.21 mmol)<sup>[14]</sup> in Toluol (20 mL) wurde langsam bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von  $\text{BiCl}_3$  (0.66 g, 2.1 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde durch Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (80 mL) aufgenommen und die schwach gelbe Lösung erwärmt bis der gesamte Rückstand gelöst war. Die Lösung wurde anschließend in 2 h auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei für die röntgenographische Analyse geeignete, schwach gelbe Einkristalle von **1** erhalten wurden. Ausbeute 0.69 g, 36 %; Schmp.  $203\text{--}204^\circ\text{C}$  (Zersetzung); IR:  $\tilde{\nu} = 288\text{ cm}^{-1}$  (Bi-Cl);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.74$  (s, 12H; *o*- $\text{CH}_3$ ), 1.82 (s, 12H; *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 12H; *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.82 (s, 8H; *m*-Mes), 7.17 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$ , 4H; *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.33 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9\text{ Hz}$ , 2H; *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.47$  (*p*- $\text{CH}_3$ ), 22.48 (*o*-

CH<sub>3</sub>), 22.50 (*o*-CH<sub>3</sub>), 128.6 (*m*-Mes), 129.1 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 134.0 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 136.5 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 137.0 (*o*-Mes), 137.4 (*o*-Mes), 140.2 (*i*-Mes), 149.6 (*p*-Mes), 201.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); korrekte C,H-Analyse.

**2:** Eine Suspension von LiAlH<sub>4</sub> (1.5 g, 39.5 mmol) in Et<sub>2</sub>O (30 mL) wurde bei 0 °C zu einer kräftig gerührten Lösung von **1** (3.41 g, 3.75 mmol) in Toluol (40 mL) gegeben. Die Lösung wurde sofort nach Zugabe des LiAlH<sub>4</sub> schwarz. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Benzol (60 mL) aufgenommen, die resultierende, rote Lösung wurde abdekantiert und bis auf ca. 5 mL eingengt, wobei ein farblos feststoff ausfiel. Dieser wurde in Hexan (50 mL) aufgenommen und das Gemisch soweit erwärmt, bis sich der Feststoff fast vollständig gelöst hatte. Die warme Lösung (60 °C) wurde abdekantiert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei für die Kristallstrukturuntersuchung geeignete, farblose Einkristalle von **2** erhalten wurden. Ausbeute 0.96 g, 29.3 %; Schmp.: beim Erhitzen werden die Kristalle zunächst rot (130 °C) und dann violett (139 °C, Zersetzung); IR:  $\tilde{\nu}$  = 1759 cm<sup>-1</sup> (s, Bi-H); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.85 (s, 12H; *o*-CH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 12H; *o*-CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 12H; *p*-CH<sub>3</sub>), 6.81, 6.82 (8H; *m*-Mes), 6.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H; *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H; *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta$  = 21.29 (*p*-CH<sub>3</sub>), 21.87 (*o*-CH<sub>3</sub>), 126.396 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.306 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.09 (*m*-Mes), 135.79 (*o*-Mes), 136.62 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 144.3 (*i*-Mes), 150.9 (*p*-Mes), 153.2 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); korrekte C,H-Analyse.

**3:** LiAlD<sub>4</sub> (0.25 g, 5.95 mmol) wurde als Feststoff zu einer Lösung von **1** (5.27 g, 5.8 mmol) in Toluol (40 mL) bei -78 °C gegeben. Die Lösung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 h gerührt, wobei die Lösung rot wurde. Die Lösung wurde anschließend filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde mit Hexan/Toluol (3/1) extrahiert (3 × 80 mL). Aus dieser Lösung wurden bei -20 °C farblose, für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** erhalten. Ausbeute 0.52 g, 10 %; Schmp.: beim Erhitzen werden die Kristalle zunächst rot (132 °C) und dann violett (139 °C, Zersetzung); IR:  $\tilde{\nu}$  = 1260 cm<sup>-1</sup> (s, Bi-D); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.85 (s, 12H; *o*-CH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 12H; *o*-CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 12H; *p*-CH<sub>3</sub>), 6.81, 6.82 (8H; *m*-Mes), 6.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H; *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H; *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 21.29 (*p*-CH<sub>3</sub>), 21.87 (*o*-CH<sub>3</sub>), 126.396 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 128.306 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.09 (*m*-Mes), 135.79 (*o*-Mes), 136.62 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 144.3 (*i*-Mes), 150.9 (*p*-Mes), 153.2 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 13. März 2000 [Z14843]

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1987**, Kap. 3.
- [2] So ist Bismutan BiH<sub>3</sub> bei Temperaturen oberhalb -60 °C instabil, über seine Chemie ist wenig bekannt: S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, A. G. Mackie, R. G. Pritchard, *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth* (Hrsg.: N. C. Norman), Blackie-Chapman Hall, London, **1998**, Kap. 3.
- [3] J. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, 4. Aufl., Harper Collins, New York, **1993**, Appendix E; W. E. Dasent *Inorganic Energetics*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **1982**; „Thermochemistry of Organo-Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds“: J. F. Liebman, J. A. M. Simoes, S. W. Slayden in *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1994**, Kap. 4, S. 153–168.
- [4] Die Kristallstrukturdaten von **1** und **2** bei 90 K mit MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å): **1**:  $a$  = 12.3231(8),  $b$  = 20.3292(14),  $c$  = 16.137(11) Å,  $\beta$  = 102.977(2)°,  $Z$  = 4, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $R_1$  = 0.0596 für 3994 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ ; **2**:  $a$  = 21.0073(12),  $b$  = 44.156(3),  $c$  = 8.1877(5) Å,  $Z$  = 8, Raumgruppe  $Fdd2$ ,  $R_1$  = 0.046 für 2402 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-143879 und -143880 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [5] D. M. Hawley, G. Ferguson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2059.

- [6] B. Murray, J. Hvoslef, H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3421.
- [7] X.-W. Li, G. Lorberth, W. Massa, S. Wocadlo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 141.
- [8] K. H. Whitmire, D. Labahn, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, 55.
- [9] K. Balasubramanian, D. Dai, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 1837.
- [10] Versuche zur Züchtung von Kristallen, die sich für Neutronenbeugungsexperimente eignen, werden derzeit durchgeführt.
- [11] P. Schwerdtfeger, L. J. Laakkonen, P. Pyykkö, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6807.
- [12] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3357.
- [13] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, 277, 78.
- [14] K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11353.

## Das erste niedermolekulare Antibiotikum aus lebensmitteltechnologisch eingesetzten Milchsäurebakterien: Reutericyclin, eine neue Tetramsäure

Alexandra Hölzel, Michael G. Gänzle, Graeme J. Nicholson, Walter P. Hammes und Günther Jung\*

Im Rahmen eines Screenings von Milchsäurebakterien aus Getreidefermentationen wurde für *Lactobacillus reuteri* LTH2584 eine inhibitorische Wirkung gegen Gram-positive Bakterien nachgewiesen.<sup>[1]</sup> Dieser Stamm wurde als einer der dominierenden Fermentationskeime aus einem Sauerteig isoliert, der zur Produktion eines kommerziell erhältlichen Backmittels hergestellt wird.<sup>[2]</sup> Wir beschreiben hier erstmals ein niedermolekulares Antibiotikum aus einem Milchsäurebakterium, Reutericyclin **1**.

**1** wurde als gelbbraunes Öl aus Zelleextrakt und aus Kulturüberstand von *L. reuteri* LTH2584 in einer Ausbeute von ca. 1 mg L<sup>-1</sup> isoliert.<sup>[1, 3]</sup> Die Summenformel von **1** wurde durch hochauflösende ESI-FT-ICR-Massenspektrometrie (ICR = Ionencyclotronresonanz) anhand des Quasi-Molekülions [ $M+H^+$ ] bei  $m/z$  350.23210 zu C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub> (ber.: 350.23257) bestimmt. Das UV/Vis-Spektrum (Acetonitril) wies Absorptionsmaxima bei 238 und 286 nm auf. Eine

- [\*] Prof. Dr. G. Jung, Dr. A. Hölzel, G. J. Nicholson  
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 7071-29-5560  
E-mail: guenther.jung@uni-tuebingen.de
- Dr. M. G. Gänzle,<sup>[+]</sup> Prof. Dr. W. P. Hammes  
Institut für Lebensmitteltechnologie der Universität Hohenheim  
(Deutschland)
- [+] Derzeitige Adresse:  
Lehrstuhl für Technische Mikrobiologie  
Institut für Brauereitechnologie und Mikrobiologie  
TU München in Freising-Weihenstephan (Deutschland)