

Fig. 1. Struktur von $[(C_6H_5)_4As]NdCl_4 \cdot 8H_2O$ (ORTEP-Zeichnung, thermische Schwingungsellipsoide mit 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Monokline Kristalle, $P2_1/c$, $a=1576.0(2)$, $b=664.7(1)$, $c=1593.2(2)$ pm, $\beta=110.86(1)^\circ$, $Z=2$, $R=0.018$, $R_w=0.021$. Ausgewählte Abstände [pm]: Nd–O(1) 248.6(2), Nd–O(2) 246.3(1), Nd–O(3) 246.3(1), Nd–Cl(1) 279.68(6) [5].

zu Schichten ist hier strukturbestimmend und erzwingt die gleichfalls schichtartige Anordnung der $(C_6H_5)_4As^+$ -Gegenionen. Dies ist ungewöhnlich, da in ähnlich zusammengesetzten Verbindungen bisher vor allem Stapelung der $(C_6H_5)_4As^+$ -Ionen zu Säulen gefunden wurde^[2].

Eingegangen am 19. August,
in veränderter Fassung am 5. Oktober 1983 [Z 521]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1399–1408

[1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie C4a*, Springer, Berlin 1982.

[2] U. Müller, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 1075.

[5] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50547, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] Nach thermogravimetrischen Untersuchungen gibt die Verbindung im Temperaturbereich von etwa 70–140°C ihr Kristallwasser ab. Die Farbe wechselt dabei von fliederfarben nach taubenblau.

Synthese und Struktur von $[Na(tmeda)_2]^+ [HNi_2(C_2H_4)_4]^{2-}$

Von Klaus Richard Pörschke*, Wolfgang Kleimann, Günther Wilke, Karl Heinz Claus und Carl Krüger

Tris(ethen)nickel(0) $1^{[2]}$ reagiert mit Alkalimetall-trialkyl(hydrido)aluminaten sowie -gallaten in Diethylether/Tetrahydrofuran (THF)- oder Ether/Amin-Mischungen als Lösungsmittel unterhalb $-70^\circ C$ zu den gelben, kristallinen, thermisch labilen Verbindungen $[M_A(n\text{-Donor})_n]^+ [R_3M'-H-Ni(C_2H_4)_2]^{2-}$ **2** ($M_A = Li, Na$; $M' = Al, Ga$; $R = Me, Et, iBu$)^[1]. Oberhalb $-70^\circ C$ werden unter

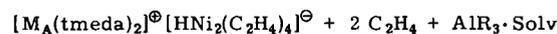
[*] Dr. K. R. Pörschke, Dr. W. Kleimann, Prof. Dr. G. Wilke, K. H. Claus, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[**] Zur Lewis-Acidität von Nickel(0), 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [1].

Freisetzung der R_3M' -Solvatkomplexe in Ether/ N,N,N',N' -Tetramethylethylen-diamin(tmeda) die Alkalimetall- μ -hydrido-tetrakis(ethen)dinickolat(0)-Komplexe **3** und **4** gebildet.



1



3, $M_A = Li$ $R = Me, Et, iBu$
4, $M_A = Na$

Die Lithiumverbindung **3** wird als ein in Ether schwerlöslicher, gelber Niederschlag erhalten, die Natriumverbindung konnte als gelb-braune Kristalle isoliert werden. Beide Salze wurden durch Elementaranalyse, NMR-Spektren und durch ihr Reaktionsverhalten, **4** auch durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Den Verbindungen kommt besonderes Interesse zu, da in ihnen die Nickelatome nur an Ethen und ein Hydrid-Ion koordiniert sind^[3].

Die Ionenpaare **3** und **4** sind sowohl im festen als auch gelösten Zustand nur unterhalb $-20^\circ C$ beständig. Beim Lösen in THF wird – wie die NMR-Spektren zeigen – aus dem komplexen Kation tmeda freigesetzt. Die Einwirkung von Alkoholen führt unter Hydrierung des Ethens zu Ethan, ohne daß Wasserstoff frei wird. Mit Methylierungsmitteln wie Methyljodid oder Dimethylsulfat läßt sich der Hydridwasserstoff in Form von Methan quantitativ nachweisen.

Das Ethen ist in **3** und **4** relativ fest gebunden. So läßt es sich mit Norbornen nicht verdrängen, und 1H -NMR-spektroskopisch wird kein Austausch mit freiem Ethen beobachtet. Mit Cyclooctatetraen jedoch wird das Ethen quantitativ freigesetzt. **3** reagiert mit CO in Ether bei $-70^\circ C$ zum gelben $[Li(tmeda)_2]^+ [HNi_2(CO)_6]^{2-}$ **5**; Verbindungen mit dem gleichen komplexen Anion^[1,4] sind einschließlich Kristallstruktur^[4] bekannt. Im Unterschied zu

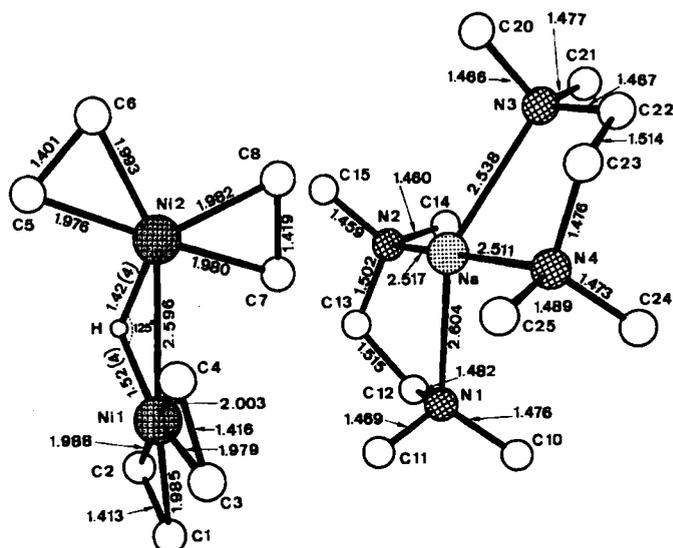


Fig. 1. Struktur des Ionenpaares **4** im Kristall. Raumgruppe $P2_1/c$, $a=9.021(2)$, $b=16.949(6)$, $c=17.559(2)$ Å, $\beta=103.43(2)^\circ$, $Z=4$. Aus bei 100 K gesammelten Diffraktometerdaten wurden zur Lösung der Struktur 11332 Reflexe (4103 unbeobachtet, 2σ) herangezogen ($R=0.050$, $R_w=0.054$). Dieser Datensatz ist Grundlage einer ausführlichen Untersuchung der Elektronendichteverteilung in **4** in Kombination mit theoretischen Betrachtungen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50622, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

den zweikernigen Niccolaten 3 und 4 addiert das Fragment $[(C_2H_4)_2NiH]^{\ominus}$ – in Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen ähnlicher Systeme – sehr leicht Ethen.

Die 400MHz- 1H - und 100.6MHz- ^{13}C -NMR-Tiefentemperaturspektren sind mit einer trigonal-planaren Koordination der Nickelatome durch zwei Ethen- und den Hydrid-Liganden in Einklang, wobei die Ethen-C-Atome in der Koordinationsebene liegen. Aus der starken Abschirmung der Ethen-C- und -H-Atome von 4, die nahezu den für eine Lösung von $[Li(tmeda)_2]^{\oplus}[CH_3Ni(C_2H_4)_2]^{\ominus}$ 9^[6,9] in $[D_8]THF$ gefundenen Werten entspricht, ist ein höherer Ladungsübergang vom Hydrid-H-Atom auf die Bis(ethen)-nickel(o)-Gruppen abzuleiten, als er in 2 durch die Hydridoaluminat-Gruppe bewirkt wird.

Die Kristallstrukturanalyse von 4 zeigt, daß das Ionenpaar getrennt vorliegt. Im Anion sind zwei exakt trigonal-planare Bis(ethen)nickel-Einheiten über eine Hydrid-Brücke verknüpft. Beide Koordinationsebenen schließen einen Diederwinkel von 95.1° ein. Die gemittelten Werte für die Ni-C- (1.986(9) Å) sowie C=C-Bindungslängen (1.412(8) Å) entsprechen der Erwartung. Eindeutig läßt sich das Hydrid-H-Atom lokalisieren und auch in seinen Parametern verfeinern. Der durch Abwinkelung der Ni-H-Ni-Gruppe hervorgerufene relativ kurze Ni-Ni-

Abstand beträgt 2.596(1) Å; die Elektronendeformationsdichte deutet auf eine Metall-Metall-Wechselwirkung.

Die Geometrie des Ni-H-Ni-Dreizentrenbindungssystems entspricht sowohl der des Carbonyl-Komplexes $[(Ph_3P)_2N]^{\oplus}[HNi_2(CO)_6]^{\ominus}$ (Ni-Ni 2.864(3) Å)^[4] als auch der des isoelektronischen, zweifach H-verbrückten Phosphan-Komplexes $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_3P(C_6H_{11})_2]NiH_2$ (Ni-Ni 2.441(1) Å).

Eingegangen am 12. September 1983 [Z 545]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1527-1536

- [1] W. Kleimann, K. R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
- [3] Über die Verbindungen 3 und 4 wurde bereits in einem Übersichtsartikel referiert: K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.
- [4] G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) C41.
- [6] K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 88 (1976) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 621.
- [9] K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.*, im Druck.

NEUE BÜCHER

The Pyridine Nucleotide Coenzymes. Herausgegeben von J. Everse, B. Anderson und K.-S. You. Academic Press, New York 1982. XXXV, 389 S., geb. \$ 46.00.

Festschriften dienen nur selten dem fachlichen Informationsbedürfnis des Lesers, in erster Linie sind sie dem Ruhme des zu Ehrenden (und oft auch des Autors) gewidmet. Daß dies nicht notwendigerweise so sein muß, beweist das aus Anlaß des 75. Geburtstags von Nathan O. Kaplan herausgegebene Werk über die Pyridinnucleotid-Coenzyme. Kaplan gehört zu den Pionieren der Enzymologie und vor allem der analytisch- und synthetisch-chemischen Bearbeitung dieser von Otto Warburg in den dreißiger Jahren entdeckten Coenzymklasse. Seine Verdienste um dieses Forschungsgebiet, aber auch seine großen Leistungen als Lehrer und Wissenschaftsorganisator werden einleitend aus berufener und berühmter Feder skizziert. M. D. Kamen, F. Lipmann, W. D. McElroy und S. P. Colowick stellen uns nicht nur den Forscher Kaplan und die Persönlichkeit des Jubilars dar, sie markieren auch die Stationen seines Werdegangs und das Umfeld, in dem seine bemerkenswerten Leistungen gediehen.

Die Schilderungen Colowicks stimmen geschickt auf das Thema des Buches ein, das in zehn Kapiteln evolutionäre Gesichtspunkte zur Rolle der Pyridinnucleotide sowie physikalisch-chemische, chemisch-synthetische und zellbiologische Aspekte von NAD und NADP behandelt. Von der klassischen, auf Warburg und seine Schüler zurückgehenden Enzymologie der Dehydrogenasen ist kaum noch die Rede. Nur bei den membrangebundenen Katalysatoren und den Nicht-Redoxprozessen mit NAD kommt diese Betrachtungsweise noch zur Geltung. Die funktionellen Aspekte werden im Zusammenhang mit der Röntgen-Strukturanalyse sowie mit der Anwendung von Pyridinnucleotidanalogen und von immobilisierten Coenzymen abgehandelt. Keines der Kapitel strebt enzyklopädische Vollständigkeit an, doch findet man durchweg die wichtig-

sten Problemfelder diskutiert und mit einer meist repräsentativen Literaturliste bereichert.

Im ersten Kapitel entwickelt H. B. White III Vorstellungen über die präbiotische Entstehung und über die Wirkungsweise der Pyridinnucleotide zu Beginn der Evolution der Organismen. Ausgehend von der Annahme, daß sich die Polypeptidstrukturen den primitiven Pyridinnucleotid-„Dehydrogenasen“ anpassen (eine nicht allgemein akzeptierte, aber sehr plausible Annahme), werden strukturelle Merkmale dieser Enzymklasse, wie etwa die Ähnlichkeiten der Domänenstruktur vieler Dehydrogenasen, diskutiert.

Das zweite Kapitel (J. B. A. Ross, S. Subramanian, L. Brand) gibt den gegenwärtigen Wissensstand über die elektronische Struktur der Pyridinnucleotide und deren Analyse durch Absorptions-, CD-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektroskopie wieder. Auf die Chemie von NAD, NADH und verschiedenen Homologen und Analogen sowie deren Konformation in Lösung geht N. J. Oppenheimer im dritten, auf Synthesen, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten einer großen Zahl von synthetischen Coenzymanalogen B. M. Anderson im vierten Kapitel ein. Da dies ein Forschungsschwerpunkt Kaplans während fast 30 Jahren war, ist es nicht verwunderlich, daß diesen Aspekten mit mehr als 80 Seiten ein Gewicht zugemessen wurde, das von der Sache her als überproportional erscheinen muß.

Sehr gut und mit vielen übersichtlichen Schemata dargestellt hat U. M. Grau im fünften Kapitel die strukturellen Wechselwirkungen der Pyridinnucleotid-Coenzyme mit den Apo-Dehydrogenasen, soweit sie sich aufgrund röntgenstrukturanalytischer Daten ableiten lassen. In diesem Kapitel wurde auf bescheidenem Raum ein zeitgemäßer und das Wesentliche enthaltender Überblick über ein faszinierendes Kapitel der Enzymstrukturforschung gegeben.

Das sechste Kapitel (C.-Y. Lee, A. F. Chen) kann denjenigen eine wertvolle Übersicht bieten, die sich mit dem