

Abb. 1. Struktur von α -Z(SS)-2 im Kristall (ohne H-Atome). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Fe1-Fe2 342.0(1), Fe1-S1 230.2(3), Fe1-S2 230.5(3), Fe1-S3 225.8(3), Fe1-S4 229.8(3), Fe1-S5 232.7(3), Fe1-C1 174.4(11), Fe2-S1 233.0(3), Fe2-S5 229.4(3), Fe2-S6 231.3(3), Fe2-S7 225.1(3), Fe2-S8 230.5(3), Fe2-C2 174.5(10), Fe2-S1-Fe1 95.1(1), Fe2-S5-Fe1 95.4(1), S5-Fe1-S1 84.3(1), S5-Fe2-S1 84.4(1), C1-Fe1-S2 174.4(4), C2-Fe2-S6 177.1(4).

eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung. Der [Fe1-Fe2-S1-S5]-Vierring ist mit einem Diederwinkel von 171° nur leicht gefaltet. Mit 225.1(3)–233.0(3) pm liegen die Fe-S-Abstände in dem für solche Komplexe typischen Bereich.

Besonders ins Auge fällt die ungleiche sterische Beanspruchung der Fe-Koordinationssphären in **2**. Die eine „Hälfte“ des Moleküls ist durch die 'S₄'-Liganden sterisch stark überfrachtet, während die andere „Hälfte“ nur von den beiden CO-Liganden besetzt wird. In dieser Hinsicht erinnert die Struktur von **2** an die von Metalloproteinen, in denen die Faltung der Peptidkette eine spezifische räumliche Umgebung der freien Koordinationsstellen erzeugt. Die beiden freien Koordinationsstellen, die **2** nach CO-Abspaltung aufweisen würde, sollten bizenitrisch und enantiofacial ablaufende Reaktionen ermöglichen. Daß in **2** durch CO-Abspaltung tatsächlich freie Koordinationsstellen verfügbar werden, zeigen orientierende Versuche, bei denen [Fe₂(CO)(NO)(μ-'S₄')₂]PF₆ erhalten wurde.

Die homochiralen [Fe(CO)('S₄')]-Fragmente in **2** sind laut Röntgenstrukturanalyse ausschließlich α -verbrückt. Dies läßt vermuten, daß Ursache für die Regioselektivität der Dimerisierung nicht sterische, sondern elektronische Gründe sind, die auf dem unterschiedlichen Charakter der Thiolat-S-Atome in den [Fe(CO)('S₄')]-Fragmenten beruhen. Versuche zur Racemattrennung werden gegenwärtig durchgeführt.

Experimentelles

1270 mg (3.0 mmol) **1** [7] werden in 50 mL Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die himbeerrote Lösung wird filtriert und auf 90°C erwärmt. Dabei wird sie braunrot, und dunkelbraune Kristalle von **2** beginnen auszufallen. Diese werden nach 48 h abgetrennt. Ausbeute 70% (nicht optimiert); IR(KBr): $\bar{\nu} = 1965\text{ cm}^{-1}$ (CO); $^1\text{H-NMR}$ ([D₂O]/DMF): $\delta = 6.8\text{--}8.4$ (m, 16H), $0.8\text{--}2.5$ (m, 8H); korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 9. August 1989 [Z 3488]

[1] Vgl. dazu a) T. G. Spiro (Hrsg.): *Metal Ions in Biology*, Vol. 4 (Iron Sulfur Proteins) und Vol. 7 (Molybdenum Enzymes), Wiley, New York 1982 und 1987; b) M. J. Nelson, P. A. Lindahl, W. H. Orme-Johnson in G. L. Eichhorn, L. G. Marzilli (Hrsg.): *Adv. Inorg. Biochemistry*, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 1.

[2] Zur Terminologie vgl. K. Mislow, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3319.

[3] Röntgenstrukturanalyse von **2**: $P2_1/c$, $a = 1272.8(5)$, $b = 1534.1(23)$, $c = 1633.6(16)$ pm, $\beta = 104.76(8)^\circ$; $V = 3085(2) \cdot 10^6\text{ pm}^3$; $Z = 4$. $T = 200\text{ K}$, Mo α -Strahlung; ω -Scan; $3.0 < \omega < 15^\circ\text{ min}^{-1}$, $4^\circ < 2\theta < 52^\circ$. 5328 unabhängige Reflexe, davon 3287 mit $F > 6\sigma(F)$. SHELXTL-PLUS, Direkte Methoden, $R = 0.078$, $R_w = 0.065$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggen-

stein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54083, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – Der Vergleich von experimentell bestimmten und für α -Z(RR)/ α -Z(SS)-**2** simulierten Pulverdiagrammen (LAZY-Pulverix) zeigt, daß das in Form von Quadern und verwachsenen Prismen isolierte Produkt noch ein weiteres Isomer von **2** enthalten muß.

[4] Zur Dimerisierung von homochiralen Fragmenten oder von Racematen heterochiraler Fragmente vgl. F. A. L. Anet, S. S. Miura, J. Siegel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1419.

[5] R,S-Zuordnung nach R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* 78 (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 385; nach der IUPAC-Nomenklatur wären R- und S-Isomer als Δ - bzw. Λ -Isomer zu bezeichnen; vgl. dazu: Deutscher Zentrallausschuß für Chemie (Hrsg.): *Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie, Band 2, Gruppe 1*, Verlag Chemie, Weinheim 1976, S. 100. Wie dort ausgeführt, ist jedoch auch mit der IUPAC-Nomenklatur die Beschreibung oktaedrischer Komplexe mit vielzähligen Liganden bisher nur unzureichend möglich.

[6] Vgl. dazu a) C. H. Winter, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* 8 (1989) 219; b) G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, Oxford 1987; c) J. M. B. Harrowfield, S. B. Wild in [6b], Vol. 1, S. 179; D. A. House in [6b], Vol. 2, S. 23; G. B. Kaufmann, *Coord. Chem. Rev.* 12 (1974) 105.

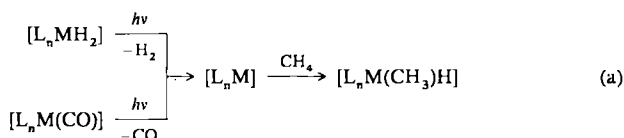
[7] D. Sellmann, H. E. Jonk, H. R. Pfeil, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 171.

Inter- und intramolekulare photochemische C-H-Aktivierung mit Aren(carbonyl)osmium-Komplexen in Matrix und in Lösung**

Von Andrew McCamley, Robin N. Perutz*, Stefan Stahl und Helmut Werner*

Professor Walter Strohmeier zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Matrixisolierung hat sich in jüngster Zeit sowohl beim Nachweis der C-H-Aktivierung von Methan als auch bei der Charakterisierung der hierbei auftretenden koordinativ ungesättigten Zwischenstufen als sehr nützlich erwiesen^[1, 2]. Die Identifizierung der nach Gleichung (a) erhaltenen Hydri-



do(methyl)metall-Verbindungen beruhte bisher jedoch ausschließlich auf der Analyse der CO- und MH-Valenzschwingungen im IR-Spektrum, z. B. bei der Bildung von [(C₅H₅)Ir(CO)(CH₃)H] aus [(C₅H₅)Ir(CO)₂] und Methan^[1]. Neben den Dihydrido- und den Carbonylmetall-Verbindungen wurden bei den Matrix-Studien auch Ethen-Komplexe eingesetzt, wobei sich zeigte, daß in einigen Fällen die Spaltung der M-C₂H₄-Bindung mit der Einschiebung des Metalls in eine C-H-Bindung des Alkens konkurriert^[3]. Analogien zwischen den Vorgängen in der Matrix und in Lösung wurden kürzlich ebenfalls nachgewiesen^[1b, 3, 4].

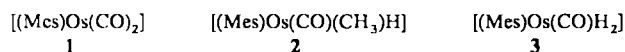
Wir haben jetzt gefunden, daß erstens auch die Arenosmium-Komplexe **1–4** bei Bestrahlung in einer Matrix unter inter- oder intramolekularer C-H-Aktivierung reagieren und zweitens einige dieser Reaktionen in Lösung ebenfalls durch-

[*] Dr. R. N. Perutz, A. McCamley
Department of Chemistry, University of York
GB-York YO1 5DD (UK)

Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. S. Stahl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom SERC, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Royal Society, dem Fonds der Chemischen Industrie, der NATO, British Gas und der Degussa AG gefördert.

geführt werden können. **1** ist unseres Wissens der erste Arendicarbonylosmium-Komplex^[5]; er ist aus dem Komplex **3**^[6] über $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{H}_3]^{\oplus}$ und $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})_2\text{H}]^{\oplus}$ erhältlich^[7]. **2** entsteht in guter Ausbeute aus $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{I}]^{\oplus}$ ^[6] mit Na/Hg in THF/EtOH, während **4a** aus $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{CH}_3)_2]$, analog wie für **4b** beschrieben^[5b], hergestellt wird^[7].



Mes = $\eta^6\text{-1,3,5-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$

Der Komplex **1**, der ebenso wie die Komplexe **2–4** bei 35–60 °C ohne Zersetzung sublimiert, ist in einer Argon-Matrix photostabil^[8], reagiert jedoch bei Bestrahlung ($\lambda > 290$ nm) in festem CH_4 bei 12 K. Man beobachtet im IR-Spektrum das Auftreten der Bande von freiem CO (Valenzschwingung in Ar bei 2136 cm^{-1}), die Abnahme der $\nu(\text{CO})$ -Banden von **1** sowie die Zunahme eines Bandenpaares nahe 2085 cm^{-1} (w,br), einer Gruppe von Banden bei ca. 1955 cm^{-1} und ungefähr neun weiteren Banden zwischen 1200 und 450 cm^{-1} . Das IR-Spektrum von **2** (sublimiert in eine CH_4 -Matrix) ist mit Abweichungen von maximal 4 cm^{-1} mit demjenigen des Photoprodukts von **1** identisch. Die höherfrequente Absorption bei ca. 2085 cm^{-1} entspricht $\nu(\text{OsH})$, die Bande bei ca. 1955 cm^{-1} $\nu(\text{CO})$. Die Aufspaltung in mehrere Banden ist durch unterschiedliche Konformationen und Anordnungen in der Matrix bedingt. Obwohl die exakten *Aufspaltungsmuster* in den Spektren des photochemisch erzeugten Produkts und der in die Matrix sublimierten Verbindung **2** nicht vollständig übereinstimmen, besteht doch kein Zweifel, daß bei der Bestrahlung von **1** in festem CH_4 nach Abspaltung von CO **2** gebildet wird.

Der Komplex **3** zeigt in einer CH_4 -Matrix OsH- und CO-Valenzschwingungen bei ca. 2081 bzw. 1970 cm^{-1} . Bei der Photolyse ($\lambda > 220$ nm) wird nur wenig CO freigesetzt, und es entsteht vorwiegend **2**. Die Ausbeute an **2** ist höher als bei der Bestrahlung von **1**, doch ist hier die $\nu(\text{OsH})$ -Bande von **2** von der des Ausgangskomplexes **3** verdeckt. Die Abweichungen von weniger als 1 cm^{-1} in der Lage von $\nu(\text{CO})$ und den Banden unterhalb 1200 cm^{-1} in den Spektren von **2** und dem aus **3** erhaltenen Photoprodukt (Abb. 1) weisen darauf hin, daß der bei der Bestrahlung von **3** freigesetzte Wasserstoff in der Matrix weniger Störungen bedingt als das bei der Photolyse von **1** gebildete CO.

Ein weiterer Beweis für die photochemische H_2 -Eliminierung aus **3** ist dessen Umwandlung in **6** in einer N_2 -Matrix (Schema 1). Die NN- und CO-Valenzschwingungen des zu **1** isoelektronischen Osmium(0)-Komplexes **6** werden bei 2108 bzw. 1917 cm^{-1} beobachtet. In einer Matrix aus $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ (55:45) findet man zwei $\nu(\text{NN})$ -Banden bei 2108 und 2042 cm^{-1} .

Die koordinativ ungesättigte Monocarbonyl-Verbindung **5** kann entweder durch Bestrahlung von **2** oder von **3** in einer Argon-Matrix erzeugt werden; die Bildung aus **3** ist bei Belichtung mit langwelliger Strahlung ($\lambda > 365$ nm) zum Teil umkehrbar. Die CO-Valenzschwingung von **5** (1885 cm^{-1} , wenn hergestellt aus **2**; 1889 cm^{-1} , wenn hergestellt aus **3**) liegt erwartungsgemäß bei niedrigeren Wellenzahlen als diejenige des Komplexes **6** (1917 cm^{-1}) mit einer zusätzlichen Os- N_2 -Bindung. Das bei der Photolyse von **2** in Argon gebildete Methan ist an den charakteristischen IR-Banden bei 2910 und 1305 cm^{-1} zu erkennen. Außerdem entstehen sowohl aus **2** als auch aus **3** neben **5** noch weitere carbonylhaltige Produkte mit höherfrequenten CO-Valenzschwingun-

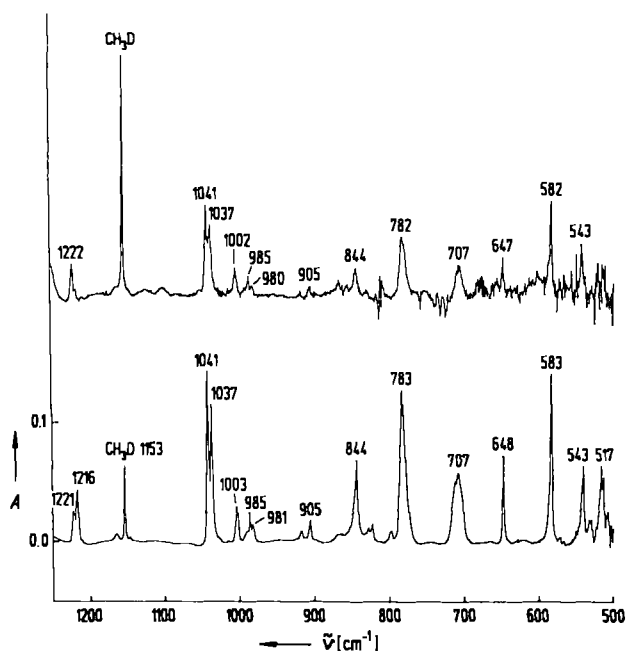
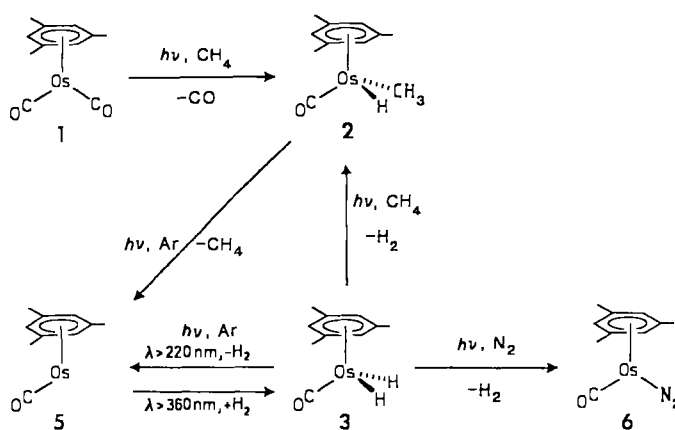


Abb. 1. IR-Spektren im Bereich $\bar{\nu} < 1250 \text{ cm}^{-1}$. Oben: Photolyseprodukt von **3** in CH_4 -Matrix (Bestrahlungsdauer 620 min, $\lambda > 220$ nm) nach Computer-Abzug der Banden von noch vorhandenem **3**. Unten: **2**, direkt in eine CH_4 -Matrix sublimiert. [Die Bande bei 1153 cm^{-1} entspricht CH_3D in natürlicher Häufigkeit.] Die Übereinstimmung der Spektren zeigt eindeutig, daß **2** bei der Bestrahlung von **3** gebildet wird. A = Absorption.

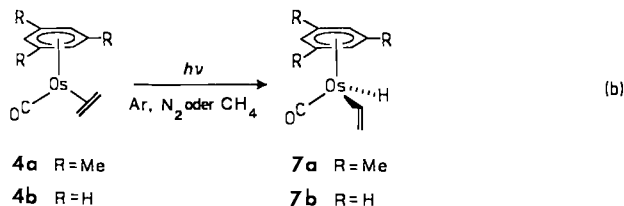
gen. Ähnliches wurde auch von Rest et al. bei der Bestrahlung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CO})\text{H}_2]$ gefunden^[10].

Die spektroskopischen Daten zu den Photolyseexperimenten mit **1–3** belegen eindeutig, daß sich nach der Abspaltung von CO oder H_2 aus **1** bzw. **3** in einer CH_4 -Matrix Methan oxidativ an die koordinativ ungesättigte Zwischenstufe **5** unter Bildung von **2** addiert.



Schema 1. Ergebnisse der Photolyseexperimente mit **1–3**.

Die Photolyse von **4a** in CH_4 -, Ar- und N_2 -Matrices ergibt nicht **2**, **5** bzw. **6**, sondern führt unter intramolekularer C-H-Aktivierung zum Hydrido(vinyl)osmium-Komplex **7a** [Gl. (b)]. Die CO-Valenzschwingung von **7a** liegt bei höheren Frequenzen als die von **4a**, und es tritt die Bande einer OsH-Schwingung bei ca. 2060 cm^{-1} auf. Die $\nu(\text{CC})$ - und $\delta(\text{CH}_2)/\delta(\text{CH})$ -Banden der Vinylgruppierung^[8] liegen bei nahezu den gleichen Wellenzahlen (maximale Abweichung 9 cm^{-1}) wie in der aus $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ erhaltenen Verbindung



[[C₅H₅Ir(C₂H₄)(C₂H₃)H]^[3a]. Das Produkt der Bestrahlung von [(Mes)Os(CO)(C₂D₄)] [D₄]4a in einer Argon-Matrix (220 < λ < 360 nm), [D₄]7a, zeigt keine OsH-Valenzschwingung bei 2060 cm⁻¹ und außerdem veränderte Bandenlagen im Bereich unterhalb 1600 cm⁻¹^[8]. Das Fehlen einer für freies C₂D₄ charakteristischen Bande bei 722 cm⁻¹ beweist, daß bei der Bestrahlung von [D₄]4a keine Dissoziation der Os-C₂D₄-Bindung eingetreten ist. Aufgrund der Ergebnisse analoger Experimente mit 4b und [(C₆H₅)Os(CO)(C₂D₄)] ist die Möglichkeit, daß bei der Photolyse von 4a Osmium nicht in eine Ethen-, sondern in eine Methyl-C-H-Bindung inse-riert wird, auszuschließen^[8].

Bei der Bestrahlung (λ > 290 nm) von 4a in Lösung ([D₈]Toluol, -85 °C) entsteht ebenfalls 7a^[9]. Die Verbindung ist, wie aufgrund der Eigenschaften der kürzlich beschriebenen Hydrido(vinyl)iridium-, -rhenium- und -eisen-Komplexe zu erwarten^[3a, 10–12], bei Raumtemperatur stabil und lagert in [D₈]Toluol erst beim Erwärmen auf 80 °C in 4a um. Die Photolyse von 4a unter C₂D₄ (3 bar) und von [D₄]4a unter C₂H₄ (3 bar), durchgeführt jeweils in [D₈]Toluol bei -75 °C, ergibt stets nur das entsprechende Isomer der Ausgangsverbindung (7a bzw. [D₄]7a). Da kein C₂H₄/C₂D₄-Austausch nachweisbar ist, muß man annehmen, daß die C-H-Aktivierung entweder streng intramolekular oder in einem Lösungsmittel-Käfig erfolgt. Vorläufige Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei der Photolyse von 1 oder 3 in Toluol-Lösung bei -85 °C eine intermolekulare C-H-Aktivierung unter Bildung von [(Mes)Os(CO)(C₆H₄Me)H] stattfindet.

Eingegangen am 10. August 1989 [Z 3490]

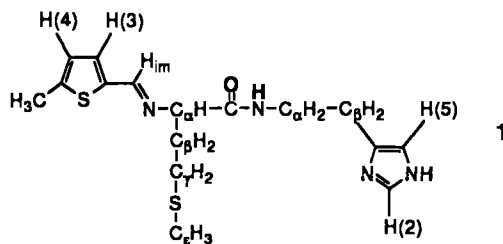
- [1] a) A. J. Rest, I. Whitwell, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1181; b) P. E. Bloyce, A. J. Rest, I. Whitwell, W. A. G. Graham, R. Holmes-Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 846; c) P. E. Bloyce, A. J. Rest, I. Whitwell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, im Druck.
- [2] a) D. M. Haddleton, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) C21; b) D. M. Haddleton, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1810.
- [3] a) D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1734; b) S. T. Belt, S. B. Duckett, D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *Organometallics* 8 (1989) 748.
- [4] S. T. Belt, F.-W. Grevels, W. Klotzbücher, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [5] Von Verbindungen des Typs [(Aren)M(CO)₂] sind bekannt: a) [(C₆Me₆)Fe(CO)₂]: S. R. Weber, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 45; b) [(C₆Me₆)Ru(CO)₂]: K. Roder, H. Werner, *Chem. Ber.* 122 (1989) 833.
- [6] a) S. Stahl, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg 1987; b) H. Werner, S. Stahl, unveröffentlicht.
- [7] 1: Gelber Feststoff. MS (70 eV): m/z 368 (57%; M⁺). IR (Hexan): ν(CO): 1978, 1907 cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 4.82 (s; C₆H₃Me₃), 1.90 (s; C₆H₃Me₃). – 2: Bläugelber Feststoff. MS (70 eV): m/z 356 (5%; M⁺). IR (Hexan): ν(OsH): 2060, ν(CO): 1951 cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 4.50 (s; C₆H₃Me₃), 1.91 (s; C₆H₃Me₃), 0.90 (s; OsCH₃), – 10.19 (s, OsH). – 3: Farbloser Feststoff. MS (70 eV): m/z 342 (28%; M⁺). IR (C₆H₆): ν(OsH): 2060, ν(CO): 1935 cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 4.83 (s; C₆H₃Me₃), 2.11 (s; C₆H₃Me₃), – 11.03 (s; OsH₂). – 4a: Hellgelber Feststoff. MS (70 eV): m/z 368 (62%; M⁺). IR (Hexan): ν(CO): 1922 cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 4.59 (s; C₆H₃Me₃), 1.94 (s; C₆H₃Me₃), 2.22 (m; 2H; C₂H₄), 1.53 (m; 2H; C₂H₄). – Korrekte C,H,Os-Analysen für 1–4.

- [8] IR-Banden in Ar-Matrix [cm⁻¹]: 1: ν(CO): 1989, 1986, 1919, 1917. – 4a: ν(CO): 1941, 1937, 1934. – 4b: ν(CO): 1943, 1940. – 7a: ν(OsH): 2061, 2057; ν(CO): 1979, 1974; ν(C=C): 1565; δ(=CH₂): 1374, 1372; δ(=CH): 1257. – [D₄]7a: ν(CO): 1979, 1974; ν(C=C): 1512; ν(OsD): 1493; δ(=CD₂): 1044, 1043; δ(=CD): 990. – 7b: ν(OsH): 2072, 2060; ν(CO): 1990, 1987; ν(C=C): 1567; δ(=CH₂): 1376; δ(=CH): 1256. – [D₄]7b: ν(CO): 1987; ν(C=C): 1507; ν(OsD): 1481, 1474; δ(=CD₂): 1044; δ(=CD): 989. (Die ν(C=C)- und ν(OsD)-Schwingungen der deuterierten Verbindungen mischen wahrscheinlich stark.)
- [9] IR (Hexan): ν(CO): 1960 cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, [D₈]Toluol): δ = 7.90 (ddd, J = 17.8, 10.7, 1.2 Hz; CHCH₂), 6.79 (dd, J = 10.7, 3.7 Hz; CHCH₂), 5.89 (dd, J = 17.8, 3.7 Hz; CHCH₂), 4.53 (s; C₆H₃Me₃), 1.92 (s; C₆H₃Me₃), – 10.42 (s; OsH).
- [10] P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4581; *ibid.* 110 (1988) 5732.
- [11] T. T. Wenzel, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4856.
- [12] M. V. Baker, L. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7433, 7436.

Ein chirales Ag^I-Koordinationspolymer mit einem mehrzähligen chiralen Liganden; Struktur des 1:1-Komplexes von CF₃SO₃Ag und N-[N-(5-Methylthienyliden)-L-methionyl]histamin im Kristall**

Von Johan F. Modder, Gerard van Koten*, Kees Vrieze und Anthony L. Spek

Da chirale Komplexe auf vielen Gebieten der Chemie eine wichtige Rolle spielen^[1, 2], sind Entwurf und Synthese chiraler mehrzähliger Liganden, die durch Koordination an ein Metallzentrum selektiv zu einem einzigen Stereoisomer eines Komplexes führen, eine besondere Herausforderung. In Anlehnung an Untersuchungen von Modellverbindungen für die chromophore Einheit von Kupferproteinen^[3] haben wir kürzlich das Koordinationsverhalten des chiralen mehrzähligen Liganden N-[N-(5-Methylthienyliden)-L-methionyl]histamin 1 gegenüber den Metall-Ionen Ag^I und Cu^I untersucht. In 1 sind drei koordinationsfähige Gruppen an dasselbe stereogene Kohlenstoffzentrum gebunden: eine



Thioethergruppe und ein Imidazolring (beides einzählige Liganden) mit S- bzw. N-Donoratom sowie eine konjugierte Thiophenmethanimin-Einheit als potentiell zweizähliger

[*] Prof. Dr. G van Koten [*], J. F. Modder, Prof. Dr. K. Vrieze
Anorganisch Chemisch Laboratorium, Universiteit van Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 166, NL-1018 WV Amsterdam (Niederlande)
Dr. A. L. Spek
Vakgroep Algemene Chemie, Afdeling Kristal- en Structuurchemie,
Universiteit van Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

[*] Neue Adresse:
Organisch Chemisch Laboratorium, Universiteit van Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde von der Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) und der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) gefördert. Wir danken Dr. C. J. Elsevier für seine Anregungen, A. J. M. Duisenberg für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes und Dr. D. M. Grove für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.