

Experimentelles

Synthese von 1: In einer Lösung aus 1.93 g (14 mmol) KVO_3 , 0.39 g (1.5 mmol) $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [16] und 0.97 g (10 mmol) KSCN in 50 ml H_2O wird in einem 100 mL-Erlenmeyer-Kolben unter Rühren bei 90 °C mit 0.5 M H_2SO_4 ein pH-Wert von ca. 2.0 eingestellt und 10 min bei dieser Temperatur gerührt (Farbwechsel von orange nach grün-braun). Dann wird unter Rühren mit 10 proz. KOH-Lösung etwa pH 4.6 eingestellt (Farbwechsel nach dunkelgrün) und 16 h (abgedeckt mit einem Uhrglas) auf einer Heizplatte bei 70–75 °C stehengelassen. Die ausgefallenen dunkelblauen Kristalle von 1 werden von der heißen Lösung abfiltriert, mehrmals mit 50proz. wäßrigem Methanol sowie reinem Methanol gewaschen und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute: 1 g.

Charakterisierung von 1: IR (KBr, Hauptabsorptionsbanden): $\nu [\text{cm}^{-1}] = 3400$ (vs, v(OH)), 1624 (s, δ(HOH)), 1010 (m, v($\text{V}^{\text{IV}} = \text{O}_{\text{term}}$)), 965 (vs, v($\text{V}^{\text{V}} = \text{O}_{\text{term}}$)), 913 (m, v_s($\text{O}_{\text{term}} = \text{V}^{\text{V}} = \text{O}_{\text{term}}$)), 774 (s, v_s(V-O-M, M = V, As)), 678 (m), 624 (s), 564 (s). Raman (Festkörper, Hauptabsorptionsbanden der A_{1g} -Schwingungen (D_{4h})): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1012$ (vw, v($\text{V}^{\text{IV}} = \text{O}_{\text{term}}$)), 987 (vw, v($\text{V}^{\text{V}} = \text{O}_{\text{term}}$)), 785 (s, v_s), 748 (m) ($\lambda_e = 647.1 \text{ nm}$); 1012 (s, v($\text{V}^{\text{IV}} = \text{O}_{\text{term}}$)), 987 (s, v($\text{V}^{\text{V}} = \text{O}_{\text{term}}$)), 943 (s, v_s($\text{O}_{\text{term}} = \text{V}^{\text{V}} = > \text{O}_{\text{term}}$)), 785 (s), 750 (sh) ($\lambda_e = 488.0 \text{ nm}$): Prä-Resonanz-Raman-Effekt, „wirksam“ für $\text{v}(\text{V} = \text{O}_{\text{term}})$ -Valenzschwingungen, da $\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{V})$ -Charge-Transfer (CT) involviert. UV/VIS/NIR (KBr, in Transmission): 14.9, 11.8 (sh) kK (1 kK = 10^3 cm^{-1}) (Ähnlichkeit mit Spektren von $\text{V}^{\text{IV}} = \text{O}(\text{d}^1)$ -Komplexen, daher approximative Zuordnung: d → d-Ubergänge im tetragonal-pyramidalen Feld), 30.8 kK ($\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{V})$ -CT). ESR (Festkörper, X-Band, 9.4351 GHz): $g = 1.98$ (breites Signal mit angedeuteter Strukturierung durch Hyperfeinwechselwirkung (^{51}V : $I = 7/2$) bei 10 K). Magnetismus: $\mu_{\text{eff}} = 1.77 \mu_B$ (pro V^{IV} -Zentrum, bei Raumtemperatur). Das Curie-Weiss-Gesetz ist zwischen Raumtemperatur und 80 K nur näherungsweise erfüllt.

Eingegangen am 29. August 1990 [Z 4160]

CAS-Registry-Nummern:

1, 131656-27-4; 1 · H_2O , 131656-28-5; KVO_3 , 13769-43-2; As_2O_5 , 1303-28-2; KSCN, 333-20-0.

- [1] a) W. E. Petrascheck, W. Pohl: *Lagerstättenlehre*, Schweizerbart'sche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1982; b) H. J. Rösl: *Lehrbuch der Mineralogie*, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981;
- c) H. T. Evans, Jr., S. Landgren in K. H. Wedepohl (Hrsg.): „Vanadium“, *Handbook of Geochemistry, Vol. II/2*, Springer, Berlin 1978, Kap. 23; d) K. B. Krauskopf: *Introduction to Geochemistry*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York 1979; e) B. Mason, C. B. Moore: *Grundzüge der Geochemie*, F. Enke, Stuttgart 1985.
- [2] A. Müller, E. Krückmeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1045.
- [3] E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W. M. Weigert, E. Weise (Hrsg.): *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie Bd. 13*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 530 ff.
- [4] N. D. Chasteen, *Struct. Bonding (Berlin)* 53 (1983) 105; K. Kustin, G. C. McLeod, T. R. Gilbert, LeB. R. Briggs, 4th, *ibid.* 53 (1983) 139.
- [5] In primären magmatischen Gesteinen (z. B. Magnetit) kommen praktisch keine reinen Vanadium-Mineralien vor, sondern nur Verbindungen, in denen Fe^{III} isomorph durch V^{IV} ersetzt ist. Durch Verwitterungsprozesse (auch von postmagmatischen Gesteinen wie Montroseit) entstand eine ungewöhnlich große Anzahl von Vanadat-Mineralien, so z. B. die Decavanadate in den Mineralien Pascoit, Hummiter und Huemulit, aber auch der gelbe, Uran-haltige Carnotit [1d] sowie diverse gemischvalente Spezies ($\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$)[1b,c]. Alle V-Mineralien sind in einer neueren Arbeit mit zahlreichen Abbildungen, darunter auch von Sherwoodit, zusammengestellt: H. T. Evans, Jr., J. S. White, Jr.: „The Colorful Vanadium Minerals“, *Mineral. Rec.* 18 (1987) 333.
- [6] Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von Sherwoodit ($R = 0.22$, vgl. H. T. Evans, Jr., J. A. Konnert, *Am. Mineral.* 63 (1978) 863) lassen sich am besten mit der Formel $\text{Ca}_{4.5}[\text{AlV}_{14}\text{O}_{40}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ vereinbaren, wobei Al durch Fe und Ca durch Mg in den Mineralien offenbar diadoch ersetzbar sind[1b]. Die Struktur des Anions ist mit der des Anions in 1 zu vergleichen; im Mineral liegt es ebenfalls reduziert vor. Eine verwandte Spezies mit geringerer Zahl von V-Atomen und ausschließlich Oxidationsstufe V ist $\text{K}_7[\text{MnV}_{13}\text{O}_{38}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Inorg. Chem. Concepts 8)*, Springer, Berlin 1983; M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* 103 (1991) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 34).
- [7] $14/mmm$; $a = 1135.7(2)$, $b = 2002.8(5) \text{ pm}$, $V = 2583.2 \times 10^6 \text{ pm}^3$; $\mu = 3.64 \text{ mm}^{-1}$, $Z = 2$, $R = 0.040$ für 791 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$). Siemens-R3m/V-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator). Das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem gemessenen überein (intensivste Bragg-Reflexe: $d = 994, 804, 313, 284, 226 \text{ pm}$; Phillips-PW1050/70-Diffraktometer, CuK_α -Strahlung). Die Reflexprofile in der Röntgenstrukturanalyse weisen eine schwache Asymmetrie auf, so daß ein Zwillingswachstum nicht ausgeschlossen werden kann. Die Kalium-Ionen erscheinen stark fehlgeordnet, lang belichtete (> 3 Tage) Bürger-Präzessions-Aufnahmen gaben jedoch keine Hinweise auf eine „auflösbare Verzwilligung“ oder das Vorliegen

einer Überstruktur. Der R -Wert von 0.04 weist zudem darauf hin, daß die Anionen-Struktur, die gitterbestimmend ist, richtig gefunden wurde. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54906, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] Die Bindungsvalenzsummen betragen für die V^{V} -Zentren nach $\sum_i (d(\text{V}-\text{O}_i)/179.1 \text{ pm})^{-5.1} 4.98$ (V2) und 4.91 (V1) sowie für die V^{IV} -Zentren nach $\sum_i (d(\text{V}-\text{O}_i)/177.0 \text{ pm})^{-5.2} 4.02$ (V3) (nach I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B32* (1976) 1957). Die „primäre“ $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Unterscheidung basiert auf der gemittelten Summierung $\sum_i (d(\text{V}-\text{O}_i)/178.0 \text{ pm})^{-5.15}$.
- [9] Für Details der Rechenmethode siehe R. Jostes, A. Müller, *THEOCHEM 104* (1988) 211; die Atome V3 und V3a liegen auf der z-Achse.
- [10] C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 111.
- [11] D. B. Brown (Hrsg.): *Mixed-Valence Compounds. Theory and Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology*, Reidel, Dordrecht 1980.
- [12] Dieses Diagramm entspricht dem Pourbaix-Diagramm (D. F. Shriver, P. W. Atkins, G. H. Langford: *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford 1990).
- [13] Vgl. hierzu Vorkommen organischen Materials in V-haltigen Sedimenten[1d, 1e].
- [14] Folgen sind V_2O_5 -Emissionen (Toxizität!) und die Vergiftung von Katalysatoren, wie sie z. B. für Entschwefelungsprozesse genutzt werden (Ersatz Co/Ni durch V).
- [15] R. H. Filby, J. F. Braithwaite (Hrsg.): *Metal Complexes in Fossil Fuels (Geochemistry, Characterization and Processing)* (ACS Symp. Ser. 344 (1987)); E. W. Baker, S. E. Palmer: *Geochemistry of Porphyrins* in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins, Structure and Synthesis, Part A*, Academic Press, New York 1978.
- [16] R. Steudel, P. W. Schenk in G. Brauer (Hrsg.): „Arsen, Antimon, Wismut“, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 1*, 3. Aufl., F. Enke, Stuttgart 1975, S. 581.

Funktionelle Modelle von Ni,Fe-Hydrogenasen: Ein Nickelkomplex mit einer N,O,S-Koordination **

Von Marc Zimmer*, Gayle Schulte, Xiao-Liang Luo und Robert H. Crabtree*

Hydrogenasen, die sowohl Nickel als auch Eisen enthalten^[1], katalysieren den H_2/D -Austausch^[2], was ihrer physiologischen Rolle, der Aktivierung von molekularem Wasserstoff, entspricht^[1]. Es gibt Hinweise darauf, daß Nickel das H_2 -Bindungszentrum ist^[2c]. Bei ^{61}Ni ,Fe-Hydrogenasen beobachtet man ESR-Signale, die eine Kopplung mit ^{61}Ni ($I = 3/2$) zeigen^[2a, c]; ob diese von einer Wechselwirkung mit Nickel(I) oder Nickel(III) herrühren, ist jedoch in einigen Fällen umstritten^[2c–e]. Bei Kontakt mit Sauerstoff werden die Enzyme deaktiviert; reduktiv können sie jedoch wieder zur aktiven Form regeneriert werden^[2c]. Man weiß nur wenig über die Ligandenumgebung des Nickels: EXAFS-Daten lassen auf drei^[3] bis vier^[4] koordinierte Schwefelatome schließen, während ESR-Daten nur auf eines hinweisen^[5]. Man kennt nur sehr wenige echte Ni^I - oder Ni^{III} -Verbindungen mit S-Donor-Liganden^[6, 7]; viele „ Ni^{III} “-Komplexe enthalten metallstabilisierte, radikalische Ligandsysteme^[8, 9], bilden Dimere^[10, 11] oder zersetzen sich zu Disulfiden^[12, 13]. Vor kurzem wurden einige interessante Ni^{III} -Thiolate isoliert^[14]. Wir berichten hier über einen Ni^{II} -Komplex mit N,O,S-Donorliganden, der im Festzustand oktaedrisch, in Lösung jedoch quadratisch-planar ist, zu einer luftstabilen

[*] Prof. Dr. R. H. Crabtree, G. Schulte, X.-L. Luo
Yale Chemistry Department
225 Prospect Street, New Haven, CT 06511 (USA)
Prof. M. Zimmer
Chemistry Department, Connecticut College
New London, CT 06320 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Institute of Health gefördert. Wir danken Prof. G. W. Brudvig für Diskussionen, C. A. Buser und Dr. J. Bocarsly für die Aufnahme von ESR-Spektren.

Ni^{I} -Form reduziert werden kann und – wie Hydrogenase – den H_2/D -Austausch katalysiert. Dies ist das erste nur Nickel enthaltende Hydrogenase-Modellsystem, das diesen Isotopenaustausch katalysiert. Die bisher bekannten Systeme – die Os- und Ru-Porphyrine von Collman et al.^[15a] und die Pd(salen)-Systeme (salen = Bis(salicylidene)ethylenediamin) von Olivé et al.^[15b] – enthalten keine physiologisch relevanten Metalle.

Wir haben eine breite Palette von Ni-Komplexen mit S-Donorliganden auf ihre Aktivität untersucht und beobachteten H/D-Austausch nur bei $[\text{NiL}_2]\text{Cl}_2$ **1** ($\text{L} = o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH} = \text{N}-\text{NHCSNH}_2$)^[16, 17], das sich innerhalb von zwei Stunden aus NiCl_2 und L in Ethanol unter Rückfluß bildet und in dunkelgrünen Tafeln kristallisiert (81% Ausbeute). Die Röntgenstrukturanalyse von **1** · EtOH (Abb. 1) zeigt, daß es sich um einen dikanionischen, pseudo-oktaedrischen Komplex handelt^[18]. Beide Liganden bevorzugen die Phe-

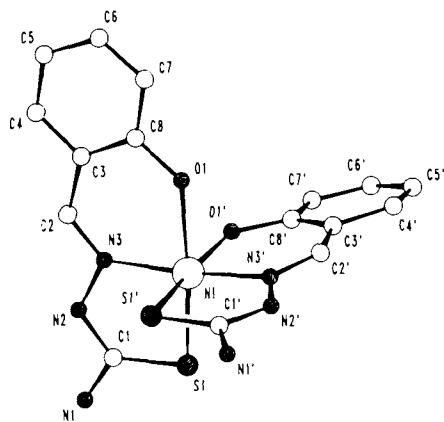
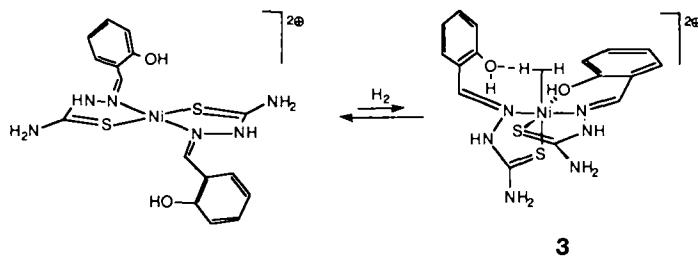


Abb. 1. Struktur des Dikations in **1**^[18]. Ausgewählte Ni-L-Bindungslängen [\AA]: S1 2.39, S1' 2.36, N3 2.02, N3' 2.01, O1 2.14, O1' 2.09 \AA .

nol- gegenüber der Phenolat-Form. Das magnetische Moment im Festzustand beträgt 1.98 B. M. ($1.83 \times 10^{-23} \text{ JT}^{-1}$) und liegt deutlich unterhalb des spin-only-Wertes^[19a]. Die Ni-S-Bindungen sind kurz (2.386(3) und 2.362(3) \AA gegenüber 2.45–2.55 \AA in einer typischen oktaedrischen Ni^{II} -Spezies^[19b]); dies ist in Einklang mit einem ausgeprägten $\text{R}_2\text{N}^{\oplus}=\text{C-S}^{\ominus}$ -Charakter des Thiosemicarbazon-Liganden. Die langen Ni-O(Aryl)-Bindungen (2.143(6) und 2.091(6) \AA) sind ein weiterer Hinweis darauf, daß die OH-Gruppen des Liganden nicht deprotoniert sind^[19b].

In Lösung ist der Komplex diamagnetisch, wie die Evans-Methode^[20] und ein „normales“ ^1H -NMR-Spektrum zeigen. Dies läßt darauf schließen, daß der Komplex in Lösung ein oder zwei Koordinationsstellen weniger aufweist. Ähnlich verhalten sich Ni^{II} -Thioharnstoff-Komplexe^[21]. Die lange Ni-O(Aryl)-Bindung und die Tatsache, daß die ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen der Phenol-Signale (rel. Intensität: 2) gegenüber denen des freien Liganden kaum verändert sind ($\delta(\text{OH}) = 9.90$), lassen darauf schließen, daß beide Phenolgruppen nicht mehr an der Koordination beteiligt sind (Schema 1).

Bei der elektrochemischen Reduktion von **1** ($E > -1.05 \text{ V}$, Scan-Geschwindigkeit = 100 mV s $^{-1}$; $I_a/I_c = 1.64$, $\Delta E = 0.098 \text{ V}$, quasi-reversibel^[22]) oder einer Reduktion mit NaBH_4 (irreversibel) erhält man eine Ni^{I} -Spezies **2**, die einige Stunden luftstabil (ESR) ist. Luftstabile Ni^{I} -Komplexe sind nicht bekannt, solche mit S-Umgebung ungewöhnlich. Weder der Ligand selbst noch $[\text{ZnL}_2]\text{SO}_4$ reagieren mit NaBH_4 , was darauf schließen läßt, daß der Ligand L unter diesen Bedingungen nicht reduziert wird. Vorwiegend wird Nickel



Schema 1. Links: Wahrscheinliche Struktur des Dikations von **1** in Lösung. Rechts: Postulierte Zwischenstufe der H_2 -Aktivierung.

reduziert, wie das ESR-Spektrum in Dimethylformamid (DMF) (Abb. 2, $g = 2.25$, 2.12 und 2.06^[23]), das mit einer axial verzerrten Ni^{I} -Spezies in Einklang ist, zeigt. Die reduzierten Formen der analogen Ni-Komplexe ohne Phenolgruppen^[24], des vierfach koordinierten **4** und des fünffach koordinierten **5**, haben die gleichen g_{\perp} - und g_{\parallel} -Werte wie **2**.

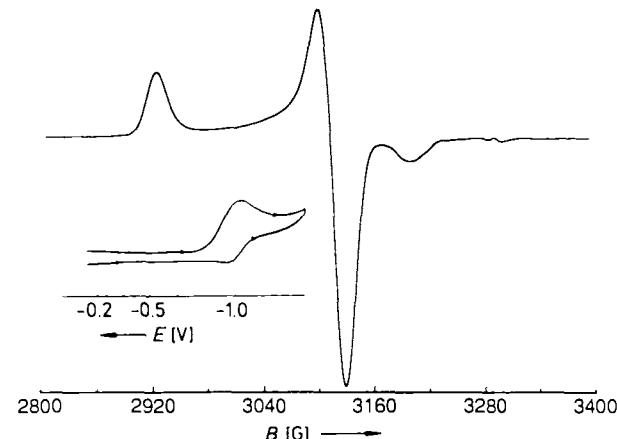
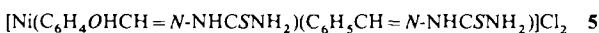


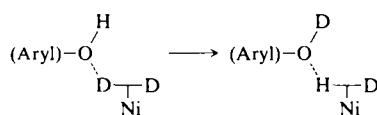
Abb. 2. X-Band-ESR-Spektrum ($v = 9.0519 \text{ GHz}$) von **2** in glasartig erstarrtem DMF (7 K). Einschub: Cyclovoltammogramm von **1** [22].

UV/VIS-Spektren zeigen, daß **5** nicht in **1** und **4** disproportioniert. Die Ni^{I} -Komplexe sind daher vierfach (N_2S_2)-koordiniert.



Wir haben die katalytische Wirkung von **1** auf den D_2/H -Austausch mit Ethanol-OH-Protonen untersucht. Wird eine Lösung von **1** in EtOH mit D_2 (1 atm) begast, so findet ein H/D-Austausch statt, besonders in Gegenwart von Promotoren wie HI oder HBF_4 . Eine 0.1 M Lösung von **1** in einem DMSO/Ethanol-Gemisch (90:10) (DMSO = Dimethylsulfoxid) ergab beim H/D-Austausch nach fünf Minuten bei 25 °C und einem D_2 -Druck von 1 atm einen Umsatz von 7.5^[25]. Der Austausch des Ethanol-OH-Protons wurde im ^2D -NMR-Spektrum durch das EtOD-Signal bei $\delta = 4.15$ (bezogen auf C_6D_6 als Standard) beobachtet. Die katalytische Aktivität verschwand nach einem Umsatz von 7.5. Weder **4** noch **5** katalysieren den H/D-Austausch, d. h. beide Phenol-OH-Gruppen sind für die Aktivität notwendig. Ein denkbare Katalyse-Intermediat wäre **3**^[26], in dem eine Phenolgruppe an das Nickel, die andere über eine Wasserstoffbrücke an H_2 gebunden ist (Schema 1). Durch Wasserstoffbrückenbindung könnte die Affinität des Komplexes

gegenüber H₂ erhöht und der Austausch aktiviert werden (Schema 2).



Schema 2.

Diese Arbeit verdeutlicht, daß ein wie in 1 an S-Donorliganden koordiniertes Nickelatom ungewöhnliche Reaktivität zeigen kann. Durch Reduktion entsteht aus 1 ein stabiler Ni^I-Komplex. In Lösung führt das Abdissoziieren der OH-Liganden zu einer Spezies, die mit D₂ in Wechselwirkung tritt und den H/D-Austausch katalysiert. 1 ist daher als funktionelles Modell für Hydrogenasen zu betrachten.

Eingegangen am 15. August 1990 [Z 4135]

CAS-Registry-Nummern:

- [1] 52637-24-8; 1 · EtOH, 131564-04-0; 2, 131457-27-7; 4, 51341-69-6; 5, 131457-23-3; L, 5351-90-6; [Ni(C₆H₅CH=NNHCSNH₂)₂][⊕], 131457-24-4; [Ni(C₆H₅OHCH=NNHCSNH₂)(C₆H₅CH=NNHCSNH₂)][⊕], 131457-25-5; [NiL(EtOH)]²⁺, 131457-26-6; Hydrogenase, 9035-82-9.

- [1] a) G. Fauque, H. D. Peck, Jr., J. J. G. Moura, B. H. Huynh, Y. Berlier, D. V. DerVartanian, M. Teixeira, A. E. Przybyla, P. A. Lespinat, I. Moura, J. LeGall, *FEMS Microbiol. Rev.* 54 (1988) 299; b) I. N. Gogotov, *Biochimie* 68 (1986) 181; c) R. P. Hausinger, *Microbiol. Rev.* 51 (1987) 22; d) C. T. Walsh, W. H. Orme-Johnson, *Biochemistry* 26 (1987) 4901.
- [2] a) P. A. Lespinat, Y. Berlier, G. Fauque, M. Czechowski, B. Dimon, J. LeGall, *Biochimie* 68 (1986) 55; b) D. V. DerVartanian, H. J. Kruger, H. D. Peck, Jr., J. LeGall, *Rev. Port. Quim.* 27 (1985) 70; c) R. Cammack, V. M. Fernandez, K. Schneider in J. R. Lancaster, Jr. (Hrsg.): *Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH, Weinheim 1988, S. 167; d) J. J. G. Moura, M. Teixeira, I. Moura, J. LeGall, *ibid.* S. 191; e) J. W. Van Der Zwaan, S. P. J. Albracht, R. D. Fontijn, E. C. Slater, *FEBS Lett.* 179 (1985) 271.
- [3] P. A. Lindahl, N. Kojima, R. P. Hausinger, J. A. Fox, B. K. Teo, C. T. Walsh, W. H. Orme-Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3062.
- [4] R. A. Scott, S. A. Wallin, M. Czechowski, D. V. DerVartanian, J. LeGall, H. D. Peck, Jr., I. Moura, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6864.
- [5] S. P. J. Albracht, A. Kroger, J. W. Van der Zwaan, G. Unden, R. Bocher, H. Mell, R. D. Fontijn, *Biochim. Biophys. Acta* 874 (1986) 116.
- [6] H.-J. Krüger, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3645.
- [7] a) A. A. G. Tomlinson, *Coord. Chem. Rev.* 37 (1981) 221; b) K. Nag, A. Chakravorty, *ibid.* 33 (1980) 87; c) A. G. Lappin, A. McAuley, *Adv. Inorg. Chem.* 32 (1988) 241; d) C. L. Coyle, E. I. Stiefel in [2c], S. 1.
- [8] E. I. Stiefel, J. H. Waters, E. Billig, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3016.
- [9] A. H. Maki, N. Edelstein, A. Davidson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4580.
- [10] H.-J. Krüger, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1148.
- [11] W. Tremel, M. Krieger, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3886.
- [12] M. Kumar, R. O. Day, G. J. Colpas, M. J. Maroney, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5974.
- [13] M. Handa, M. Mikuriya, H. Okawa, *Chem. Lett.* 1989, 1663.
- [14] a) S. Fox, Y. Wang, A. Silver, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3218; b) H.-J. Krüger, R. H. Holm, *ibid.* 112 (1990) 2955.
- [15] a) J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, R. T. Hembre, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1294; b) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *J. Mol. Catal.* 1976, 121.
- [16] S. Purohit, A. P. Koley, L. S. Prasad, P. T. Manoharan, S. Ghosh, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3735.
- [17] A. V. Ablov, N. V. Gerbeleu, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 10 (1965) 624.
- [18] Monoketal 1, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 14.865(4)$, $b = 9.474(2)$, $c = 18.619(2)$ Å; $\beta = 110.05(1)^{\circ}$, $V = 2463.2(9)$ Å³, $Z = 4$ für $\rho_{\text{ber.}} = 1.526 \text{ g cm}^{-3}$; 5162 unabhängige Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Strukturlösung mit Patterson-Methoden. Verfeinerung für 289 Parameter bis $R = 0.044$, $R_w = 0.046$ unter Verwendung von 2639 Reflexen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB3 0FW Cambridge, England, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [19] a) Es wurden Nickel(II)-Thioharnstoff-Komplexe mit magnetischen Momenten von 0.6 bis 2.5 B. M. ($0.56 \cdot 2.32 \times 10^{-23} \text{ J T}^{-1}$) beschrieben [19b]; b) L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, New York 1987.
- [20] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003.

- [21] C. Furlani, T. Tarantelli, P. Riccieri, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 1389.
- [22] 1 (5 mm Lösung in 0.1 M nBu₄NClO₄/DMF) wurde elektrochemisch mit einer Pt-Korb-Arbeitselektrode, einer Hilfselektrode aus Pt-Draht und einer SCE-Referenzelektrode reduziert. Stromintegral: 0.92 e mol⁻¹. Potential vs. SCE, mit $E_{1/2} = 0.48$ V für Fe⁰/Fe (Fe = Ferrocen) in DMF. Es wurde keine Ni^{II}/Ni^{III}-Welle beobachtet.

[23] In glasartig erstarrtem DMF (7 K), X-Band-ESR-Spektrum ($v = 9.0519$ GHz).

[24] 5 wurde in EtOH durch zweistündiges Erhitzen des Liganden mit NiCl₂ zum Rückfluß dargestellt. 4 wurde durch Erhitzen des dreizähnigen Liganden mit NiCl₂, wie oben und anschließendes Erhitzen des gebildeten [NiL(EtOH)] mit einem Äquivalent des zweizähnigen Liganden zum Rückfluß erhalten.

[25] Bei verschiedenen Kontrollexperimenten (nur L; nur NiCl₂; L mit H[⊕]; NiCl₂ mit H[⊕] und nur [ZnL]₂) wurde kein H/D-Austausch beobachtet; bei Fehlen eines Promotors wurde ein Umsatz von 2 beobachtet.

[26] Ein H₂-Komplex ist ein plausibles Intermediat, da kein Metall-Dikation der ersten Übergangsmetallreihe für eine oxidative Addition von H₂ eine ausreichend starke π-Base ist und [Ir(7,8-benzochinolinat)(PPh₃)₂H(η^2 -H₂)][⊕] den H/D-Austausch zwischen EtOH und D₂ sehr wirksam katalysiert; A. Albeniz, D. M. Heinekey, R. H. Crabtree, unveröffentlicht.

Eine kurze und flexible enantioselektive Synthese der Didemnenone **

Von Heike Bauermeister, Hartmut Riechers,
Dietmar Schomburg, Peter Washausen
und Ekkehard Winterfeldt *

Die karibischen Tunicaten dienten bisher vorwiegend als Quelle cyclischer Peptide. Kürzlich jedoch beschrieben Lindquist et al. die Isolierung und Strukturaufklärung eines Cyclopentenon-Derivats mit tumorinhibierenden Eigenschaften^[1]. Die Substanz erwies sich als eine Mischung der epimeren Lactole 7a und 7b, die zur Charakterisierung in den gut kristallisierenden α-Methylether 7c übergeführt werden können^[1, 2]. Obwohl es sich um vergleichsweise kleine Moleküle handelt, sind sie hochfunktionalisiert und enthalten zwei funktionelle Gruppen, die beide für die biologische Aktivität verantwortlich gemacht werden: die Cyclopentenon-Partialstruktur, die ein starker Acceptor ist, sowie eine ungesättigte Lactol-Untereinheit, die unter schwach sauren Bedingungen, z. B. in Tumorzellen, zum Oxonium-Derivat protoniert werden kann und die oxidativ unter Bildung eines weiteren Acceptors in das korrespondierende ungesättigte Lacton übergeht. Zweifellos sind dies die Hauptgründe für die intensiven Syntheseaktivitäten auf diesem Gebiet^[2, 3]. In beiden bekannten Didemnenon-Synthesen ist der stereoselektive Aufbau des exocyclischen Butadiensystems der entscheidende und schwierige Schritt. Wir berichten nun über eine flexible, stereoselektive Synthese, bei der das ungesättigte Lacton 6 ein wichtiges Intermediat ist.

Ausgehend vom Monoketal 1, das aus dem entsprechenden Diketon^[4] gut zugänglich ist, erhält man den rac-Ketoester 2 durch Alkylierung mit Iodessigsäureethylester. Die kinetische Racematspaltung über die enantioselektive Verseifung des (S)-Esters mit der Lipase Lipomod PC^[5] liefert den reinen (R)-Ester in 35% Ausbeute. Die röntgenkristallographische Bestimmung der absoluten Konfigura-

[*] Prof. Dr. E. Winterfeldt, H. Bauermeister
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

Dr. H. Riechers
BASF AG, W-6700 Ludwigshafen

Priv.-Doz. Dr. D. Schomburg, Dr. P. Washausen
GBF – Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Abkürzungen: LDA = LiN*i*Pr₂, TBDMS = Si*t*BuMe₂, DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, NOE = Nuclear Overhauser Enhancement, DIBAH = Al/*t*Bu₂H.