

## Experimentelles

Synthese von 1: In einer Lösung aus 1.93 g (14 mmol)  $\text{KVO}_3$ , 0.39 g (1.5 mmol)  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O}$  [16] und 0.97 g (10 mmol) KSCN in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wird in einem 100 mL-Erlenmeyer-Kolben unter Rühren bei 90 °C mit 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3400$  (vs,  $\nu(\text{OH})$ ), 1624 (s,  $\delta(\text{HOH})$ ), 1010 (m,  $\nu(\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}_{\text{term}})$ ), 965 (vs,  $\nu(\text{V}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{term}})$ ), 913 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{O}_{\text{term}}=\text{V}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{term}})$ ), 774 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{V}-\text{O}-\text{M}, \text{M}=\text{V}, \text{As})$ ), 678 (m), 624 (s), 564 (s). Raman (Festkörper, Hauptabsorptionsbanden der  $A_g$ -Schwingungen ( $D_{4h}$ )):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1012$  (vw,  $\nu(\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}_{\text{term}})$ ), 987 (vw,  $\nu(\text{V}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{term}})$ ), 785 (s,  $\nu_s$ ), 748 (m) ( $\lambda_c = 647.1 \text{ nm}$ ); 1012 (s,  $\nu(\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}_{\text{term}})$ ), 987 (s,  $\nu(\text{V}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{term}})$ ), 943 (s,  $\nu_s(\text{O}_{\text{term}}=\text{V}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{term}})$ ), 785 (s), 750 (sh) ( $\lambda_c = 488.0 \text{ nm}$ ); Prä-Resonanz-Raman-Effekt, „wirksam“ für  $\nu(\text{V}=\text{O}_{\text{term}})$ -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 ( $1 \text{ kK} = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) (Ähnlichkeit mit Spektren von  $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{d}^1)$ -Komplexen, daher approximative Zuordnung:  $d \rightarrow d$ -Übergänge 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 ( $^{51}\text{V}: I = 7/2$ ) bei 10 K). Magnetismus:  $\mu_{\text{eff}} = 1.77 \mu_B$  (pro  $\text{V}^{\text{IV}}$ -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 ·  $\text{H}_2\text{O}$ , 131656-28-5;  $\text{KVO}_3$ , 13769-43-2;  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 1303-28-2; KSCN, 333-20-0.

- [1] a) W. E. Petrascheck, W. Pohl: *Lagerstättenlehre*, Schweizerbart'sche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1982; b) H. J. Rösler: *Lehrbuch der Mineralogie*, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981; c) H. T. Evans, Jr., S. Landergrén 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. Krickemeyer, 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 Enzyklopädie 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  $\text{Fe}^{\text{III}}$  isomorph durch  $\text{V}^{\text{III}}$  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, Hummerit 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. Konner, *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 diadach 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  $\text{K}_4[\text{MnV}_{13}\text{O}_{38}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (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]  $I4/mmm$ ;  $a = 1135.7(2)$ ,  $b = 2002.8(5) \text{ pm}$ ,  $V = 2583.2 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $\mu = 3.64 \text{ mm}^{-1}$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.040$  für 791 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$ ), Siemens-R3m/V-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem gemessenen überein (intensivste Bragg-Reflexe:  $d = 994$ , 804, 313, 284, 226 pm; Phillips-PW1050/70-Diffraktometer,  $\text{CuK}_\alpha$ -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 Bindungswertsummen betragen für die  $\text{V}^{\text{V}}$ -Zentren nach  $\sum (d(\text{V}-\text{O}_i)/179.1 \text{ pm})^{-5.1} 4.98$  (V2) und 4.91 (V1) sowie für die  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Zentren nach  $\sum (d(\text{V}-\text{O}_i)/177.0 \text{ pm})^{-5.2} 4.02$  (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  $\sum (d(\text{V}-\text{O}_i)/178.0 \text{ pm})^{-5.15}$ .
- [9] Für Details der Rechenmethode siehe R. Jostes, A. Müller, *THEOCHEM* 164 (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  $\text{V}_2\text{O}_5$ -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. Brauthaver (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<sup>[1]</sup>, katalysieren den  $\text{H}_2/\text{D}$ -Austausch<sup>[2]</sup>, was ihrer physiologischen Rolle, der Aktivierung von molekularem Wasserstoff, entspricht<sup>[1]</sup>. Es gibt Hinweise darauf, daß Nickel das  $\text{H}_2$ -Bindungszentrum ist<sup>[2c]</sup>. Bei  $^{61}\text{Ni}$ , Fe-Hydrogenasen beobachtet man ESR-Signale, die eine Kopplung mit  $^{61}\text{Ni}$  ( $I = 3/2$ ) zeigen<sup>[2a, c]</sup>; ob diese von einer Wechselwirkung mit Nickel(I) oder Nickel(III) herrühren, ist jedoch in einigen Fällen umstritten<sup>[2c–e]</sup>. Bei Kontakt mit Sauerstoff werden die Enzyme deaktiviert; reduktiv können sie jedoch wieder zur aktiven Form regeneriert werden<sup>[2e]</sup>. Man weiß nur wenig über die Ligandenumgebung des Nickels: EXAFS-Daten lassen auf drei<sup>[3]</sup> bis vier<sup>[4]</sup> koordinierte Schwefelatome schließen, während ESR-Daten nur auf eines hinweisen<sup>[5]</sup>. Man kennt nur sehr wenige echte  $\text{Ni}^{\text{I}}$ - oder  $\text{Ni}^{\text{III}}$ -Verbindungen mit S-Donor-Liganden<sup>[6, 7]</sup>; viele „ $\text{Ni}^{\text{III}}$ “-Komplexe enthalten metallstabilisierte, radikalische Ligandensysteme<sup>[8, 9]</sup>, bilden Dimere<sup>[10, 11]</sup> oder zersetzen sich zu Disulfiden<sup>[12, 13]</sup>. Vor kurzem wurden einige interessante  $\text{Ni}^{\text{III}}$ -Thiolate isoliert<sup>[14]</sup>. Wir berichten hier über einen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -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<sup>I</sup>-Form reduziert werden kann und – wie Hydrogenase – den H<sub>2</sub>/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.<sup>[15a]</sup> und die Pd(salen)-Systeme (salen = Bis(salicyliden)ethylendiamin) von Olivé et al.<sup>[15b]</sup> – 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 [NiL<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> **1** (L = *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)-CH=N-NHCSNH<sub>2</sub>)<sup>[16, 17]</sup>, das sich innerhalb von zwei Stunden aus NiCl<sub>2</sub> 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 dikationischen, pseudo-oktaedrischen Komplex handelt<sup>[18]</sup>. Beide Liganden bevorzugen die Phe-

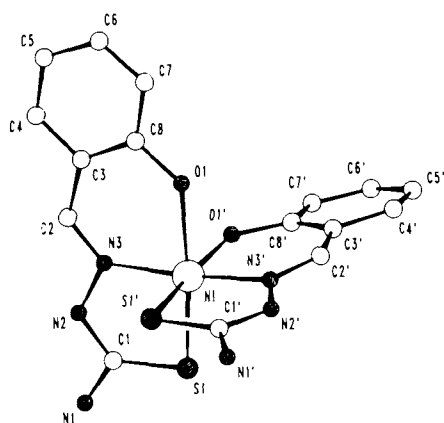
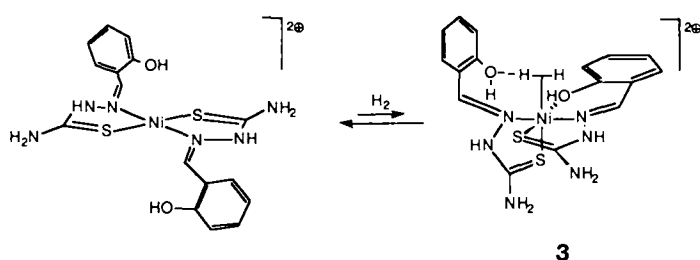


Abb. 1. Struktur des Dikations in **1**<sup>[18]</sup>. Ausgewählte Ni-L-Bindungslängen [Å]: S1 2.39, S1' 2.36, N3 2.02, N3' 2.01, O1 2.14, O1' 2.09 Å.

no- gegenüber der Phenolat-Form. Das magnetische Moment im Festzustand beträgt 1.98 B. M. ( $1.83 \times 10^{-23}$  J T<sup>-1</sup>) und liegt deutlich unterhalb des spin-only-Wertes<sup>[19a]</sup>. Die Ni-S-Bindungen sind kurz (2.386(3) und 2.362(3) Å gegenüber 2.45–2.55 Å in einer typischen oktaedrischen Ni<sup>II</sup>-Spezies<sup>[19b]</sup>; dies ist in Einklang mit einem ausgeprägten R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>=C-S<sup>-</sup>-Charakter des Thiosemicarbazon-Liganden. Die langen Ni-O(Aryl)-Bindungen (2.143(6) und 2.091(6) Å) sind ein weiterer Hinweis darauf, daß die OH-Gruppen des Liganden nicht deprotoniert sind<sup>[19b]</sup>.

In Lösung ist der Komplex diamagnetisch, wie die Evans-Methode<sup>[20]</sup> und ein „normales“ <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigen. Dies läßt darauf schließen, daß der Komplex in Lösung ein oder zwei Koordinationsstellen weniger aufweist. Ähnlich verhalten sich Ni<sup>II</sup>-Thioharnstoff-Komplexe<sup>[21]</sup>. Die lange Ni-O(Aryl)-Bindung und die Tatsache, daß die <sup>1</sup>H-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** ( $E > -1.05$  V, Scan-Geschwindigkeit = 100 mV s<sup>-1</sup>;  $I_a/I_c = 1.64$ ,  $\Delta E = 0.098$  V, quasi-reversibel<sup>[22]</sup>) oder einer Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> (irreversibel) erhält man eine Ni<sup>I</sup>-Spezies **2**, die einige Stunden luftstabil (ESR) ist. Luftstabile Ni<sup>I</sup>-Komplexe sind nicht bekannt, solche mit S-Umgebung ungewöhnlich. Weder der Ligand selbst noch [ZnL<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> reagieren mit NaBH<sub>4</sub>, 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. 3: Postulierte Zwischenstufe der H<sub>2</sub>-Aktivierung.

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

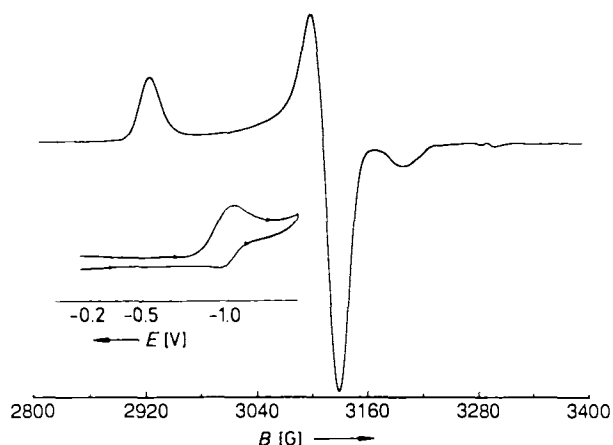
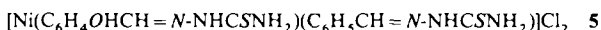
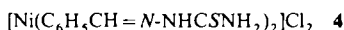


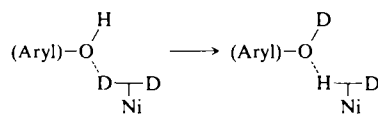
Abb. 2. X-Band-ESR-Spektrum ( $\nu = 9.0519$  GHz) von **2** in glasartig erstarrtem DMF (7 K). Einschub: Cyclovoltammogramm von **1** [22].

UV/VIS-Spektren zeigen, daß **5** nicht in **1** und **4** disproportioniert. Die Ni<sup>I</sup>-Komplexe sind daher vierfach (N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)-koordiniert.



Wir haben die katalytische Wirkung von **1** auf den D<sub>2</sub>/H-Austausch mit Ethanol-OH-Protonen untersucht. Wird eine Lösung von **1** in EtOH mit D<sub>2</sub> (1 atm) begast, so findet ein H/D-Austausch statt, besonders in Gegenwart von Promotoren wie HI oder HBF<sub>4</sub>. 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<sub>2</sub>-Druck von 1 atm einen Umsatz von 7.5<sup>[25]</sup>. Der Austausch des Ethanol-OH-Protons wurde im <sup>2</sup>D-NMR-Spektrum durch das EtOD-Signal bei  $\delta = 4.15$  (bezogen auf C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 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**<sup>[26]</sup>, in dem eine Phenolgruppe an das Nickel, die andere über eine Wasserstoffbrücke an H<sub>2</sub> gebunden ist (Schema 1). Durch Wasserstoffbrückenbindung könnte die Affinität des Komplexes

gegenüber  $H_2$  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  $D_2$  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;  $[Ni(C_6H_5CH=NNHCSNH_2)_2]^+$ , 131457-24-4;  $[Ni(C_6H_5OHCH=NNHCSNH_2)(C_6H_5CH=NNHCSNH_2)]^+$ , 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. Krüger, 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. Kriege, 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. Gerbelev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 10 (1965) 624.
- [18] Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 14.865(4)$ ,  $b = 9.474(2)$ ,  $c = 18.619(2)$  Å;  $\beta = 110.05(1)^\circ$ ,  $V = 2463.2(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  für  $\rho_{\text{ber.}} = 1.526$  g cm<sup>-3</sup>; 5162 unabhängige Reflexe ( $M_{\text{Ox}}$ -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, GB-Cambridge CB2 1EW, 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. ( $0.56 - 2.32 \times 10^{-23}$  J T<sup>-1</sup>) beschrieben [19b]; b) L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, 1959, 2003.
- [20] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003.

- [21] C. Furlani, T. Tarantelli, P. Ricci, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 1389.
- [22] 1 (5 mM Lösung in 0.1 M  $nBu_4NClO_4$ /DMF) wurde elektrochemisch mit einer Pt-Korb-Arbeits Elektrode, einer Hilfs Elektrode aus Pt-Draht und einer SCE-Referenzelektrode reduziert. Stromintegral:  $0.92$  e mol<sup>-1</sup>. Potential vs. SCE, mit  $E_{1,2} = 0.48$  V für  $Fe^0/Fe$  ( $Fe$  = Ferrocen) in DMF. Es wurde keine  $Ni^{II}/Ni^{III}$ -Welle beobachtet.
- [23] In glasartig erstarrtem DMF (7 K), X-Band-ESR-Spektrum ( $\nu = 9.0519$  GHz).
- [24] 5 wurde in EtOH durch zweistündiges Erhitzen des Liganden mit  $NiCl_2$  zum Rückfluß dargestellt. 4 wurde durch Erhitzen des dreizähligen Liganden mit  $NiCl_2$  wie oben und anschließendes Erhitzen des gebildeten  $[NiL(EtOH)]$  mit einem Äquivalent des zweizähligen Liganden zum Rückfluß erhalten.
- [25] Bei verschiedenen Kontrollexperimenten (nur L; nur  $NiCl_2$ ; L mit  $H^+$ ;  $NiCl_2$  mit  $H^+$  und nur  $[ZnL_2]$ ) wurde kein H/D-Austausch beobachtet; bei Fehlen eines Promotors wurde ein Umsatz von 2 beobachtet.
- [26] Ein  $H_2$ -Komplex ist ein plausibles Intermediat, da kein Metall-Dikation der ersten Übergangsmetallreihe für eine oxidative Addition von  $H_2$  eine ausreichend starke  $\pi$ -Base ist und  $[Ir(7,8\text{-benzochinolinat})(PPh_3)_2H(\eta^2-H_2)]^+$  den H/D-Austausch zwischen EtOH und  $D_2$  sehr wirksam katalysiert; A. Albeniz, D. M. Heinekey, R. H. Crabtree, unveröffentlicht.

## Eine kurze und flexible enantioselective Synthese der Didemnenone\*\*

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

Die karibischen Tunicaten dienen bisher vorwiegend als Quelle cyclischer Peptide. Kürzlich jedoch beschrieben Lindquist et al. die Isolierung und Strukturaufklärung eines Cyclopentenon-Derivats mit tumorinhibierenden Eigenschaften<sup>[1]</sup>. Die Substanz erwies sich als eine Mischung der epimeren Lactole 7a und 7b, die zur Charakterisierung in den gut kristallisierenden  $\alpha$ -Methylether 7c übergeführt werden können<sup>[1,2]</sup>. 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<sup>[2,3]</sup>. 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<sup>[4]</sup> gut zugänglich ist, erhält man den *rac*-Ketoester 2 durch Alkylierung mit Iodessigsäureethylester. Die kinetische Racematspaltung über die enantioselective Verseifung des (*S*)-Esters mit der Lipase Lipomod PC<sup>[5]</sup> 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, W-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, W-3300 Braunschweig

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Abkürzungen: LDA =  $LiNtPr_2$ , TBDMS =  $Si(tBu)_3$ , DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, NOE = Nuclear Overhauser Enhancement, DIBAH =  $AlH_2Bu_3$ .