

Die Reaktionen b) und c) wurden bisher nur mit den aliphatischen, die Reaktionen a) und d) sowohl mit aliphatischen als auch mit aromatischen  $\alpha$ -Sulfonyloxynitrilen (R)-3 durchgeführt. Bei der Umsetzung von (R)-3a mit Kaliumacetat wird bereits bei Raumtemperatur in sehr guter Ausbeute das Cyanhydrinacetat (S)-4a erhalten, dessen Enantiomerenreinheit über Vergleichsuntersuchungen<sup>[6]</sup> zu 96.1% ee ermittelt wurde. Da das eingesetzte (R)-1a eine Enantiomerenreinheit von 96.3% ee hatte, muß geschlossen werden, daß die Überführung von (R)-1a in (R)-3a nahezu racemisierungsfrei abgelaufen ist und die nucleophile Substitution von (R)-3a zu (S)-4a ausschließlich nach einem  $S_N2$ -Mechanismus erfolgt. Da aliphatische (S)-Cyanhydrine, im Gegensatz zu den (R)-Cyanhydrinen, über die enzymkatalysierte Addition von Blausäure an Aldehyde nicht zugänglich sind<sup>[1 a]</sup>, bietet dieser Weg eine wertvolle Ergänzung zur Darstellung aliphatischer (S)-Cyanhydrine.

Die Reaktionen mit Kaliumphthalimid zu N-Phthaloylgeschützten  $\alpha$ -Aminonitrilen (S)-5<sup>[7]</sup> und mit Kaliumazid zu den  $\alpha$ -Azidonitrilen (S)-6 erfolgen ebenfalls schon bei Raumtemperatur.  $\alpha$ -Azidonitrile sind bisher weder als (R)- noch als (S)-Enantiomere beschrieben worden. Daß die Substitutionen von (R)-3b zu (S)-6b ebenfalls stereoselektiv verlaufen, wurde durch Hydrierung von (S)-6b in das bekannte (2S)-1,2-Diamino-4-methylpentan<sup>[8]</sup> bewiesen. Der Enantiomerenüberschuß in (S)-5a konnte mit NMR-Shift-Reagenzien zu 93% ee ermittelt werden.

Aziridine<sup>[9]</sup> sind als Zwischenprodukte in der Synthese von ähnlich großer Bedeutung wie Oxirane. Die leichte Zugänglichkeit der Verbindungen (R)-3 eröffnet die Möglichkeit, nach der Methode von Ohta et al.<sup>[4 b]</sup>, über die Hydrierung der Cyangruppe mit  $LiAlH_4$  und anschließende intramolekulare Substitution optisch aktive Aziridine (S)-7 auf einfache Weise darzustellen. Die optische Reinheit der erhaltenen Verbindungen (S)-7b und (S)-7c wurde durch Vergleich ihrer Drehwerte mit Literaturdaten<sup>[10]</sup> ermittelt, wobei bei der Hydrierung von (R)-3c die Schwierigkeit besteht, daß als Nebenprodukt das schwer abtrennbare 2-Phenylethylamin entsteht.

$\alpha$ -Sulfonyloxynitrile (R)-3 zeigen eine ausgeprägte Strukturabhängigkeit bei nucleophilen Substitutionen: Die aliphatischen Verbindungen reagieren mit Kaliumacetat und anderen Nucleophilen ausschließlich unter Konfigurationsumkehr, die aromatischen Verbindungen dagegen in der Regel unter Racemisierung. Lediglich bei Trifluormethansulfonaten wird auch bei den aromatischen Verbindungen mit Caesiumacetat teilweise Walden-Umkehr gefunden. Eine Begünstigung der  $S_N2$ -Reaktion auch bei den aromatischen Verbindungen wird bei einem intramolekularen Verlauf unter Bildung eines Dreirings beobachtet, wie aus der Reaktion von (R)-3c hervorgeht, die in guten optischen Ausbeuten (S)-7c ergibt. Eine Erklärung für dieses Reaktionsverhalten der  $\alpha$ -Sulfonyloxynitrile aromatischer Cyanhydrine könnte die zusätzliche Stabilisierung der Benzyl-Kationen durch die  $\alpha$ -ständige Nitrilgruppe<sup>[11]</sup> sein.

Eingegangen am 8. Februar 1991 [Z 4433]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 10021-63-3; 1b, 110905-95-8; 1c, 10020-96-9; 3a, 133870-86-7; 3b, 133870-87-8; 3c, 133870-88-9; 4a, 129313-21-9; 5a, 133908-38-0; 6b, 133870-89-0; 7b, 23852-57-5; 7c, 25260-42-8.

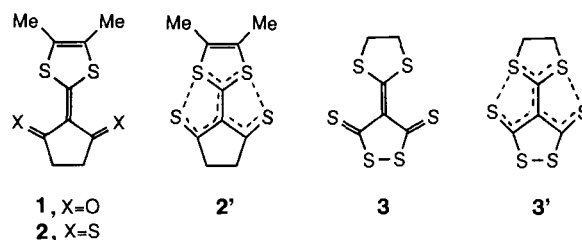
- [1] a) W. Becker, H. Freund, E. Pfeil, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 1079; b) F. Effenberger, T. Ziegler, S. Förster, *ibid.* 99 (1987) 491 bzw. 26 (1987) 458; c) F. Effenberger, B. Hörsch, S. Förster, T. Ziegler, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 1249; d) U. Niedermeyer, M.-R. Kula, *Angew. Chem.* 102 (1990) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 386; e) U. Niedermeyer, M.-R. Kula, DE-A 3823866 (14. Juli 1988); E. Wehtje, P. Adlercreutz, Bo Mattiasson, *Biotechnol. Bioeng.* 36 (1990) 39.

- [2] T. Ziegler, B. Hörsch, F. Effenberger, *Synthesis* 1990, 575.  
[3] a) F. Effenberger, U. Burkard, J. Willfahrt, *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 314, zit. Lit.; b) U. Burkard, F. Effenberger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1594.  
[4] a) I. A. Smith, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 71 (1938) 634; b) K. Ichimura, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43 (1970) 1443.  
[5] a) R. M. Dodson, H. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4517; b) J. D. London, I. Wellings, *J. Chem. Soc. (London)* 1959, 1780.  
[6] F. Effenberger, B. Gutterer, T. Ziegler, E. Eckhardt, R. Aichholz, *Liebigs Ann. Chem.* 1991, 47.  
[7] a) Yu M. Shafran, V. A. Bakulev, V. S. Mokrushin, *Usp. Khim.* 58 (1989) 250; b) J. Jenni, H. Kühne, B. Prijs, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1163.  
[8] a) S. Schnell, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 2036; b) H. Brunner, M. Schmidt, G. Unger, *Eur. J. Med. Chem.* 20 (1985) 509.  
[9] J. A. Deyrup in A. Hassner (Hrsg.): *Heterocyclic Compounds, Vol. 42, Part 1*, Wiley, New York 1983, S. 1 ff.  
[10] a) (S)-7b: H. Rubinstein, B. Feibush, E. Gil-av, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1973, 2094; siehe auch [4 b]; b) (S)-7c: S. Fujita, K. Imamura, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 1775.  
[11] a) P. G. Gassman, T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 279; b) P. G. Gassman, J. J. Talley, K. Saito, T. L. Guggenheim, M. M. Doherty, D. A. Dixon, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 28 (1983) 334.

## Ein Tetrathiotrimethylenmethan-Derivat\*\*

Von Martin R. Bryce\*, Malcolm A. Coffin,  
Michael B. Hursthouse und Mohammed Mazid

Eine der großen Herausforderungen für Organiker ist die Synthese von „High-spin“- oder ferromagnetischen Verbindungen. Es sind viele Modelle entwickelt worden, wie man zu ferromagnetischen organischen Festkörpern kommen könnte<sup>[1-7]</sup>, und in diesem Zusammenhang ist die Untersuchung von Trimethylenmethan(TMM)-Verbindungen von beträchtlichem Interesse<sup>[8-14]</sup>. Angesichts seiner „Y-antiaromatischen“ 4 $\pi$ -Elektronen-Struktur<sup>[15]</sup> ist TMM ein relativ stabiles Triplett-Diradikal. Die thermische Stabilität von TMM wird durch den Einbau in einen fünfgliedrigen Ring, z. B. in eine 2-Alkyliden-1,3-cyclopentandiyl-Verbindung<sup>[9, 16]</sup>, erhöht. Berechnungen ergaben ferner, daß Alkylthio- und Dialkylamino-Substituenten Triplett-TMM im Vergleich zu Singulett-TMM und Singulett-Methylenecyclopropan stabilisieren<sup>[11]</sup>. Hier beschreiben wir Synthese, Röntgenstrukturanalyse und Reaktionen des neuartigen Heterocyclus 2, in dem das TMM-Gerüst sowohl in einem



fünfgliedrigen Ring eingebaut als auch tetrathiosubstituiert ist. 2 ist strukturell mit Verbindung 3 verwandt, die kürzlich von Wudl et al.<sup>[12]</sup> auf einem ganz anderen Weg synthetisiert wurde. Es gibt aber einige herausragende Unterschiede in der Reaktivität von 2 und 3.

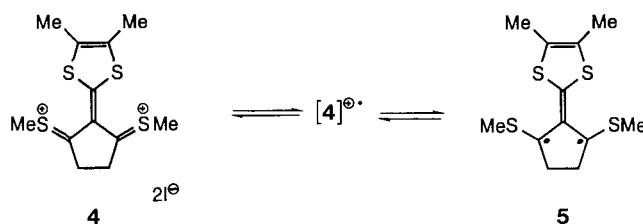
[\*] Dr. M. R. Bryce, M. A. Coffin  
Department of Chemistry, University of Durham  
Durham DH1 3LE (Großbritannien)  
Prof. M. B. Hursthouse, Dr. M. Mazid  
Department of Chemistry  
Queen Mary and Westfield College  
Mile End Road, London E1 4NS (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Y.-L. Chang und L. H. Sutcliffe für die ESR-Spektren.

Die Reaktion von 4,5-Dimethyl-2-methylthio-1,3-dithioliumiodid<sup>[17]</sup> mit dem Anion von 1,3-Cyclopentandion unter den schon früher für analoge Reaktionen beschriebenen Bedingungen<sup>[18]</sup> lieferte das Diketon **1** (48 % Ausbeute, Fp = 216–218 °C), das durch Umsetzung mit Phosphor-pentasulfid (wasserfreies Benzol, 50 °C, 2 h) die Titelverbindung **2** ergab (58 % Ausbeute, orangefarbene Kristalle, Fp > 340 °C;  $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 262, 370, 464 \text{ nm}$ ;  $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3) = 3.31 \text{ (s, 4 H)}$  und  $2.49 \text{ (s, 6 H)}$ ;  $\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3) = 205.0, 171.7, 143.2, 131.4, 47.8 \text{ und } 13.3$ ).

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[19]</sup> von **2** (Abb. 1) bestätigt, daß das Molekül am treffendsten als Hybrid der Dithionstruktur **2** und der heteroaromatischen  $10\pi$ -Elektronen-1,2-Dithiolo-1,2-dithiol-Struktur **2'** beschrieben wird. Wudls Verbindung **3** zeigt eine stärkere  $10\pi$ -Elektronen-Delokalisierung (**3'**)<sup>[12]</sup>. Zu den Bindungslängen und -winkeln von **2** (Abb. 1) ist folgendes zu bemerken: 1. Obwohl die C1-C5-

und  $E_2^{1/2} = +0.61 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ <sup>[20]</sup> zum Tetrathiotrimethylenmethan-Diradikal **5** reduzieren. Versuche, das Diradikal **5** ESR-spektroskopisch nachzuweisen, blieben bis-



lang allerdings ohne klares Ergebnis. Das starke ESR-Signal, welches durch Reduktion des Dikations **4** in Dichlormethan erhalten wurde, wird dem Radikalkation **4**<sup>•+</sup> zuge-

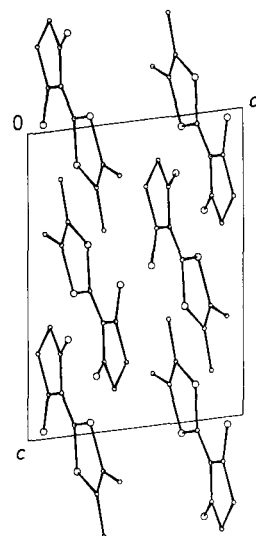
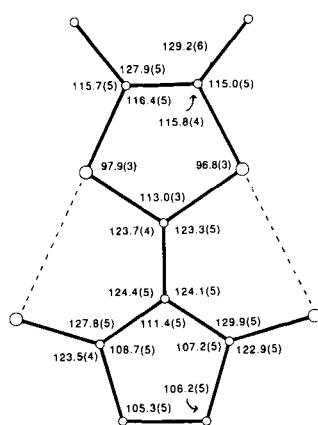
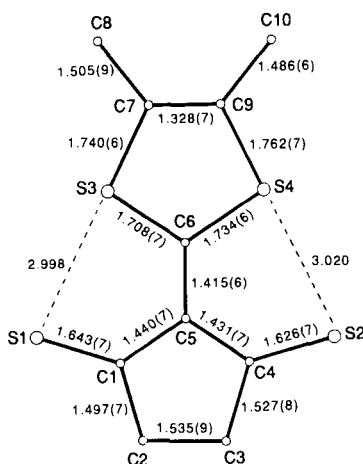


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall mit Bindungslängen (links) und -winkeln (Mitte). Typische Bindungslängen sind: C=S 1.55 Å [21], C–S 1.82 Å [21], S...S (van-der-Waals-Abstand) 3.7 Å [21, 22]. Rechts: Einheitszelle von Verbindung **2**, in Richtung der *b*-Achse betrachtet.

und C4-C5-Bindungen deutlich verkürzt sind, sind sie dennoch signifikant länger als die C5-C6-Bindung; 2. die C=S-Bindungen sind länger (etwa 0.07 Å) als die Literaturwerte; 3. die S...S-Abstände (S1-S3 und S2-S4) sind deutlich kürzer (ca. 0.7 Å) als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Schwefelatome; 4. die C7-C9-Bindungslänge ist mit 1.328 Å charakteristisch für eine C-C-Doppelbindung, d. h. die beiden  $\pi$ -Elektronen dieser Bindung sind nicht an dem delokalisierten System in **2'** beteiligt. Das Molekül **2** ist praktisch planar mit geringfügiger Faltung an der Ethenbrücke im Dithionring. Im Kristall sind die Moleküle so gepackt, daß sich überlappende Dimere bilden, die sich durch zwei relativ kurze intermolekulare nichtbindende S...S-Kontakte (S3-S4' = 3.912 Å und S1-S4' = 3.960 Å) auszeichnen (Abb. 1 rechts).

Wudl et al. beobachteten, daß **3** mit Methylidiod weder lösungsmittelfrei bei Raumtemperatur noch in siedendem Aceton reagiert<sup>[12]</sup>. Im Gegensatz dazu werden beide Thioxo-Schwefelatome von Verbindung **2** von Methylidiod in Dichlormethan bei 20 °C methyliert, wobei das luftstabile Dikationsalz **4**-I<sub>2</sub> entsteht (schwarzes Pulver, 90 % Ausbeute, Fp = 119–125 °C (Zers.);  $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 295, 461 \text{ nm}$ ). Dieser Befund ist konsistent mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse, wonach **2** weniger aromatisch ist als **3**.

Cyclovoltammetrisch läßt sich das Dikation **4** in zwei reversiblen Einelektronen-Reduktionen bei  $E_1^{1/2} = +0.34$

beschrieben. Die Spektren bei 293 K und 153 K haben keine besonderen Charakteristika, und der *g*-Wert von 2.0059 ist konsistent mit partiell an den Schwefelatomen lokalisierten Spins.

Eingegangen am 2. Januar 1991 [Z 4369]

- [1] H. M. McConnell, *J. Phys. Chem.* **39** (1963) 1910.
- [2] N. Mataga, *Theor. Chim. Acta* **10** (1968) 372.
- [3] A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta* **47** (1978) 297.
- [4] T. J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1978) 6412.
- [5] J. S. Miller, A. J. Epstein, W. A. Reiff, *Chem. Rev.* **88** (1988) 201.
- [6] E. Dormann, M. J. Nowak, K. A. Williams, R. O. Angus, Jr., F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2594.
- [7] Proceedings of The Symposium on Ferromagnetic and High Spin Molecular Based Materials, Dallas, April 1989; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **176** (1989).
- [8] J. E. Berson, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 446.
- [9] J. A. Novak, R. Jain, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1990) 7618.
- [10] M. Keshavarz-K., S. D. Cox, R. O. Angus, F. Wudl, *Synthesis* **1988**, 641.
- [11] F. Closs, W. Breimaier, W. Frank, R. Gompper, A. Hohenester, *Synth. Met.* **29** (1989) E 537.
- [12] F. Wudl, G. Srdanov, B. Rosenau, D. Wellman, K. Williams, S. D. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1316.
- [13] F. Adams, R. Gompper, A. Hohenester, H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 6921.
- [14] R. Bushby, C. Jarecki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 2335.
- [15] P. Dowd, *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 242.
- [16] J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 446.
- [17] A. J. Moore, M. R. Bryce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 157.

- [18] R. Gompper, E. Kutter, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1365.  
 [19] a) Röntgenstrukturanalyse von 2:  $C_{10}H_8S_4$ ;  $M_r = 258.45$ ; monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a = 7.634(3)$ ,  $b = 14.018(3)$ ;  $c = 10.561(3)$  Å;  $\beta = 96.53(3)^\circ$ ;  $V = 1122.84$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\mu = 7.7$  cm<sup>-1</sup>;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.53$  g cm<sup>-3</sup>;  $T = 297$  K;  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ ;  $R = 0.056$ ;  $R_w = 0.048$  für 3665 unabhängige Reflexe. 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.  
 [20] Ag/AgCl-Referenzelektrode, Pt-Arbeitslektrode [4] ca.  $1 \times 10^{-5}$  M, Tetraethylammoniumhexafluorophosphat (0.01 M) als Elektrolyt in wasserfreiem Dichlormethan unter Argon, 20 °C; mit reduktivem Scan wurde begonnen, Scangeschwindigkeit 100 mVs<sup>-1</sup>, BAS 100 elektrochemischer Analysator. Das Cyclovoltammogramm war nach 30 min kontinuierlicher Messung zwischen 1.0 und 0 V unverändert. Die Redoxpotentiale von 4 ähneln denen von Tetrathiafulvalen ( $E_1^{1/2} = +0.34$ ,  $E_2^{1/2} = +0.78$  V, unter gleichen Bedingungen gemessen), so daß sich organische Leiter basierend auf System 4 herstellen lassen sollten.  
 [21] J. Emsley: *The Elements*, Oxford Univ. Press, Oxford 1989, S. 180.  
 [22] Siehe auch: S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr. B* 41 (1985) 274, zit. Lit.

## Spontane Bildung eines achtkernigen Eisen-Nickel-Clusters durch Reaktion von $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_6]^{2-}$ mit $[\text{NiI}_4]^{2-}$ \*\*

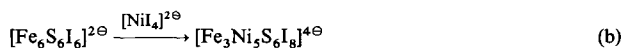
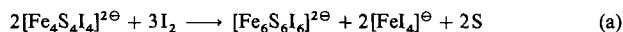
Von Wolfgang Saak und Siegfried Pohl\*

Professor Hans Georg von Schnering  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche Metalloproteine enthalten in ihren aktiven Zentren Cluster aus Übergangsmetallen. In vielen Fällen ist allerdings noch nicht einmal der Aufbau dieser Zentren bekannt. So basieren die Strukturvorschläge für das aktive Zentrum des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase lediglich auf spektroskopischen und analytischen Daten<sup>[1]</sup>. Danach wird die zentrale Einheit von einem  $[\text{M}_8\text{S}_6]$ -Cluster gebildet. Umso erstaunlicher ist, daß mit  $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{3-}$ <sup>[2]</sup> erst ein Cluster synthetisiert wurde, der zumindest strukturell diesen Vorstellungen, etwa für die „Fe-only“-Nitrogenase<sup>[3]</sup>, entspricht. Dagegen sind elektronenreichere Cluster dieses Typs, d. h. mit Cobalt und Nickel, nicht nur künstlich hergestellt worden<sup>[3, 5]</sup>, sondern auch Bestandteil von Mineralien wie den Pentlanditen<sup>[6]</sup>, Bartonit<sup>[7]</sup> oder Djerfisherit<sup>[8]</sup> (siehe auch<sup>[9]</sup>). Damit liegt die Vermutung nahe, daß  $[\text{Fe}_8\text{S}_6]$ -Cluster durch Einbau von Nickel stabilisiert werden können. In die gleiche Richtung weisen auch Berechnungen der Elektronenstrukturen von Clustern in Pentlanditen<sup>[10]</sup>.

Durch Umsetzung von Fe-S-Clustern mit Nickelkomplexen haben wir einen neuen Weg zu Fe-Ni-Clustern gefunden und einen derartigen Cluster mit würfelförmiger Anordnung der Metalle isoliert (zu einem  $[\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{S}_4]$ -Cluster siehe<sup>[11]</sup>), der im Zusammenhang mit Clusterumwandlungen im aktiven Zentrum der Nitrogenase von Interesse ist.

Die Reaktion von  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4]^{2-}$  mit Iod und  $[\text{NiI}_4]^{2-}$  ergibt in ca. 70 % Ausbeute ein  $[\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$ -Clusteranion, das als Ammoniumsalz isolierbar ist. Zunächst bildet sich durch Oxidation des Vierkernclusters quantitativ  $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_6]^{2-}$  (siehe auch<sup>[12]</sup>). Im zweiten Schritt reagiert der sechskernige Eisencluster nach (b) mit Tetraiodonickolat(II) zu  $[\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$ , das als Salz  $(\text{PhCH}_2\text{NET}_3)_4[\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{S}_6\text{I}_8]$  1 in Form schwarzer Kristalle isoliert werden kann.



Beim Einengen der Lösung kann ein  $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{I}_4]^{2-}$ -Anion mit dem gleichen Kation in reiner Form kristallisiert werden. Während  $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{I}_4]^{2-}$  und ebenfalls entstandenes  $[\text{FeI}_4]^-$  nur Eisen(II) enthalten, ist der  $\text{M}_8$ -Cluster ausschließlich aus zweiwertigen Metall-Ionen aufgebaut und enthält nahezu das gesamte eingesetzte Nickel. Diese Reaktionsweise spricht für die große Bildungstendenz eines elektronenreicheren Clusters.

1 wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert<sup>[13]</sup>. Das Clusteranion (Abb. 1) weist bei angenäherter  $O_h$ -Symmetrie kristallographische  $C_{4h}$ -Symmetrie auf. Die

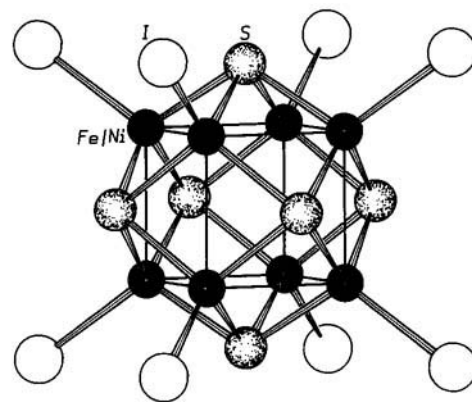


Abb. 1. Clusteranion von 1 im Kristall ( $C_{4h}$ -Symmetrie). Wichtige Abstände [pm] und Winkel  $^\circ$  ( $\text{M} \equiv \text{Fe/Ni}$ ): M-M 267.7(2) und 268.5(3), M-I 254.6(1), M-S 223.8(3); M-S-M 106.3(1) und 73.6(1); M-S-I 112.2(1) und 112.9(1).

acht würfelförmig angeordneten Metallatome bilden zusammen mit dem umschreibenden  $\text{S}_6$ -Oktaeder ein Rhombendodekaeder. Eine Unterscheidung zwischen Eisen und Nickel ist schon aufgrund der Symmetrie des Clusters nicht möglich. Die Metall-Metall-Abstände (Mittelwert: 268.1 pm) sind signifikant kürzer als die entsprechenden Werte in  $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{3-}$  (Mittelwerte: 272.3<sup>[2]</sup> und 274.0 pm<sup>[14]</sup>), sind aber mit denen in  $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_8]^{4-}$ <sup>[14]</sup> und  $[\text{Ni}_8\text{S}_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6]^{5-}$ <sup>[15]</sup> vergleichbar.

Unterschiede und Gemeinsamkeiten ergeben sich auch für die Zahl der Gerüstelektronen. *Burdett und Miller*<sup>[10]</sup> ermittelten für  $[\text{M}_8\text{S}_6]$ -Cluster mit  $\pi$ -Donorliganden eine optimale Elektronenzahl von 110, ein Wert, der von  $[\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$  exakt und von  $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_8]^{4-}$  mit 108 fast erreicht wird. Entsprechende Cluster mit  $\pi$ -Acceptorliganden, z. B.  $[\text{Ni}_8(\text{PPh})_6(\text{CO})_8]^{15-}$  oder  $[\text{Ni}_8(\text{PPh})_6(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4]^{16-}$  enthalten 120 Gerüstelektronen (siehe auch<sup>[17]</sup>).

Nur 99 Gerüstelektronen enthält dagegen  $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{3-}$ . Diese ungewöhnlich niedrige Zahl erklärt vielleicht die hohe Reaktivität dieses Clusteranions (siehe<sup>[2]</sup>). Ein vergleichbares  $[\text{Fe}_8\text{S}_6]$ -Clusterfragment in der Nitrogenase sollte allerdings auch eher eine hohe Reaktivität als hohe Stabilität aufweisen. Besonders effektiv werden Redoxreaktionen durch Clusterumwandlungen, da dadurch eine größere Zahl von Elektronen „umgesetzt“ werden kann.

So könnten, in Analogie zur Umkehrung der Bildung von  $[\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$  nach Gleichung (c) sechs Elektronen, wie sie für die  $\text{N}_2$ -Reduktion benötigt werden, durch eine Clusterumwandlung „freigesetzt“ werden. Das offensichtlich essentielle Homocitrat<sup>[18]</sup> könnte diese Umwandlung begünsti-

[\*] Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. W. Saak  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 2503, W-2900 Oldenburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.