

- [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 3 ; $Z = 4$; $\mu = 7.7$ cm $^{-1}$; $\rho_{ber.} = 1.53$ g cm $^{-3}$; $T = 297$ K; $\lambda(Mo_K\alpha) = 0.71069$; $R = 0.056$; $R_w = 0.048$ 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-Arbeitselektrode [4] ca. 1×10^{-5} M, Tetraethylammoniumhexafluorophosphat (0.01 M) als Elektrolyt in wasserfreiem Dichlormethan unter Argon, 20°C; mit reduktivem Scan wurde begonnen, Scangeschwindigkeit 100 mVs $^{-1}$, 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 $[Fe_6S_6I_6]^{2\ominus}$ mit $[NiI_4]^{2\ominus}**$

Von Wolfgang Saak und Siegfried Pohl*

Professor Hans Georg von Schnerring
zum 60. Geburtstag gewidmet

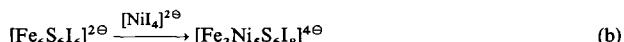
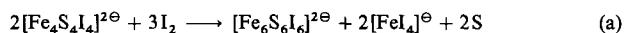
Zahlreiche Metalloproteine enthalten in ihren aktiven Zentren Cluster aus Übergangsmetallen. In vielen Fällen ist allerdings noch nicht einmal der Aufbau dieser Zentren bekannt. So basieren die Strukturvorschläge für das aktive Zentrum des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase lediglich auf spektroskopischen und analytischen Daten^[1]. Danach wird die zentrale Einheit von einem $[M_8S_6]$ -Cluster gebildet. Umso erstaunlicher ist, daß mit $[Fe_8S_6I_8]^{3\ominus}$ ^[2] erst ein Cluster synthetisiert wurde, der zumindest strukturell diesen Vorstellungen, etwa für die „Fe-only“-Nitrogenase^[3], entspricht. Dagegen sind elektronenreichere Cluster dieses Typs, d. h. mit Cobalt und Nickel, nicht nur künstlich hergestellt worden^[3, 5], sondern auch Bestandteil von Mineralien wie den Pentlanditen^[6], Bartonit^[7] oder Djerfisherit^[8] (siehe auch^[9]). Damit liegt die Vermutung nahe, daß $[Fe_8S_6]$ -Cluster durch Einbau von Nickel stabilisiert werden können. In die gleiche Richtung weisen auch Berechnungen der Elektronenstrukturen von Clustern in Pentlanditen^[10].

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 $[Fe_3Ni_4]$ -Cluster siehe^[11]), der im Zusammenhang mit Clusterumwandlungen im aktiven Zentrum der Nitrogenase von Interesse ist.

Die Reaktion von $[Fe_4S_4I_4]^{2\ominus}$ mit Iod und $[NiI_4]^{2\ominus}$ ergibt in ca. 70 % Ausbeute ein $[Fe_3Ni_5S_6I_8]^{4\ominus}$ -Clusteranion, das als Ammoniumsalz isolierbar ist. Zunächst bildet sich durch Oxidation des Vierkernclusters quantitativ $[Fe_6S_6I_6]^{2\ominus}$ (siehe auch^[12]). Im zweiten Schritt reagiert der sechsatomige Eisencluster nach (b) mit Tetraiodonickelat(II) zu $[Fe_3Ni_5S_6I_8]^{4\ominus}$, das als Salz $(PhCH_2NEt_3)_4[Fe_3Ni_5S_6I_8]$ **1** in Form schwarzer Kristalle isoliert werden kann.

[*] 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.



Beim Einengen der Lösung kann ein $[Fe_2S_2I_4]^{2\ominus}$ -Anion mit dem gleichen Kation in reiner Form kristallisiert werden. Während $[Fe_2S_2I_4]^{2\ominus}$ und ebenfalls entstandenes $[FeI_4]^{2\ominus}$ nur Eisen(III) enthalten, ist der M_8 -Cluster ausschließlich aus zweiwertigen Metall-Ionen aufgebaut und enthält nahezu das gesamte eingesetzte Nickel. Diese Reaktionsweise spricht für die große Bildungstendenz eines elektronenreichen Clusters.

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

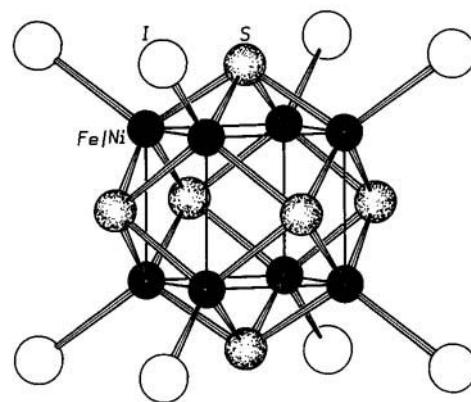


Abb. 1. Clusteranion von **1** im Kristall (C_{4h} -Symmetrie). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] ($M \equiv Fe/Ni$): M-M 267.7(2) und 268.5(3), M-I 254.6(1), M-S 223.8(3), M-S-M 106.3(1) und 73.6(1), M-S-I 112.2(1) und 112.9(1).

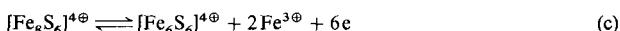
acht würfelförmig angeordneten Metallatome bilden zusammen mit dem umschreibenden S_6 -Oktaeder ein Rhombendodekaeder. Eine Unterscheidung zwischen Eisen und Nickel ist schon aufgrund der Symmetrie des Clusters nicht möglich. Die Metall-Metall-Abstände (Mittelwert: 268.1 pm) sind signifikant kürzer als die entsprechenden Werte in $[Fe_8S_6I_8]^{3\ominus}$ (Mittelwerte: 272.3^[2] und 274.0 pm^[14]), sind aber mit denen in $[Co_8S_6(SPh)_8]^{4\ominus}$ ^[14] und $[Ni_8S_6Cl_2(PPh_3)_6]^{5\ominus}$ ^[5] vergleichbar.

Unterschiede und Gemeinsamkeiten ergeben sich auch für die Zahl der Gerüstelektronen. *Burdett* und *Miller*^[10] ermittelten für $[M_8S_6]$ -Cluster mit π -Donorliganden eine optimale Elektronenzahl von 110, ein Wert, der von $[Fe_3Ni_5S_6I_8]^{4\ominus}$ exakt und von $[Co_8S_6(SPh)_8]^{4\ominus}$ mit 108 fast erreicht wird. Entsprechende Cluster mit π -Acceptorliganden, z. B. $[Ni_8(PPh_3)_6(CO)_8]^{11-51}$ oder $[Ni_8(PPh_3)_6(CO)_4(PPh_3)_4]^{11-61}$ enthalten 120 Gerüstelektronen (siehe auch^[17]).

Nur 99 Gerüstelektronen enthält dagegen $[Fe_8S_6I_8]^{3\ominus}$. Diese ungewöhnlich niedrige Zahl erklärt vielleicht die hohe Reaktivität dieses Clusteranions (siehe^[2]). Ein vergleichbares $[Fe_8S_6]$ -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 $[Fe_3Ni_5S_6I_8]^{4\ominus}$ nach Gleichung (c) sechs Elektronen, wie sie für die N_2 -Reduktion benötigt werden, durch eine Clusterumwandlung „freigesetzt“ werden. Das offensichtlich essentielle Homocitrat^[18] könnte diese Umwandlung begünsti-

gen, indem es die gebildeten Eisen(III)-Ionen komplexiert. Eine N₂-Reduktion in einem derartigen zweikernigen Komplex steht nicht im Widerspruch zu den bisher synthetisierten Modellkomplexen (siehe besonders^[19] sowie zu verbrückten Clustern^[20]).



Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter N₂ in wasserfreien, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. BTEA: Benzyltriethylammonium; BTBA: Benzyltri-n-butylammonium.

1: 0.933 g (0.75 mmol) (BTEA)₂[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4], 0.353 g (0.25 mmol) (BTBA)₂[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4] und 0.381 g (1.5 mmol) I₂ werden in 150 mL CH₂Cl₂ 15 min unter Eigendruck auf ca. 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen und Zugabe einer Lösung von 1.119 g (1 mmol) (BTBA)₂[\text{NiI}_4] in 60 mL CH₂Cl₂ wird dieser Vorgang wiederholt. Die Kristallisation setzt nach 3–4 h ein und ist nach ca. 12 h vollständig. Durch eine grobe Fritte wird von wenig feinpulverigem Niederschlag getrennt. Man erhält so 0.35 g (72%) von 1; (befriedigende Analysen von allen Elementen). Die Verwendung unterschiedlicher Kationen ist für die Kristallisation von reinem 1 erforderlich.

Eingegangen am 19. Februar 1991 [Z.4452]

CAS-Registry-Nummern:

(BTEA)₂[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4], 133870-49-2; (BTBA)₂[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4], 133870-50-5; (BTBA)₂[\text{NiI}_4], 133870-51-6.

- [1] G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 201; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 489; R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 455; H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1816.
- [2] S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 96 (1984) 886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 907.
- [3] P. E. Bishop, D. M. L. Jarlenski, D. R. Hetherington, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77 (1980) 7342; R. N. Pau, L. A. Mitchenell, R. L. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 124; J. R. Chisnell, R. Premakumar, P. E. Bishop, *J. Bacteriol.* 170 (1988) 27; B. K. Burgess, *Chem. Rev.* 90 (1990) 1377.
- [4] G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1744; G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1010.
- [5] D. Fenske, J. Hachgenni, J. Ohmer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 706.
- [6] V. Rajamani, C. T. Prewitt, *Can. Mineral.* 12 (1973) 178.
- [7] H. T. Evans Jr., J. R. Clark, *Am. Mineral.* 66 (1981) 376.
- [8] S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* 102 (1990) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 840.
- [9] B. S. Tani, *Am. Mineral.* 62 (1977) 817, zit. Lit.
- [10] J. K. Burdett, G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4081; siehe auch: G. G. Hoffman, J. K. Bashkin, M. Karplus, *ibid.* 112 (1990) 8705.
- [11] S. Ciurli, S. Yu, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8169.
- [12] W. Saak, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1105; W. Saak, G. Henkel, S. Pohl, *Angew. Chem.* 96 (1984) 153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 150.
- [13] 1 kristallisiert tetragonal *I*4/m, *a* = 1632.7(1), *c* = 1458.0(1)pm, *V* = 3886.6 × 10⁶ pm³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.081 g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 1460 unabhängige Reflexe, beobachtet (*I* > 2σ(*I*)) 1100, Zahl der Variablen 95, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scan), *R* = 0.045, *R*_w = 0.040 – Programm: G. M. Sheldrick, *SHELX-76* (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge, England 1976; *SHELXS-86*, Göttingen 1986; Zeichnung: E. Keller, *SCHAKAL 86*, Freiburg 1986. Die Verfeinerung der Fe/Ni-Position erfolgte mit den Besetzungsfaktoren 0.375 (Fe) und 0.625 (Ni). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55273, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [14] Werte aus Strukturbestimmungen mit unterschiedlichen Kationen siehe: S. Pohl, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 457.
- [15] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5046.
- [16] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenni, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 160.
- [17] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5305.
- [18] J. Imperial, T. R. Hoover, M. S. Madden, P. W. Ludden, V. K. Shah, *Biochemistry* 28 (1989) 7796, zit. Lit.
- [19] D. Sellmann, W. Sogolowek, F. Knock, M. Moll, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1271.
- [20] D. Coucounanis, *Acc. Chem. Res.* 24 (1991) 1.

Optisch aktive „Stereokomplexe“ von Hauptketten-chiralen isotaktischen Polymethylmethacrylaten **

Von Günter Wulff* und Joachim Petzold

Professor Leonhard Birköfer zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Möglichkeit des Auftretens von optischer Aktivität bei linearen Vinyl- und Vinylidenpolymeren aufgrund der Konfiguration oder Konformation der Hauptkette wird seit langem diskutiert^[1]. Ein interessantes Problem werfen dabei isotaktische Ketten wie 1 auf. Bei unterschiedlichen Endgruppen sind solche Ketten im Prinzip chiral, jedoch ist bei längeren Ketten dieser Unterschied zu vernachlässigen, so daß solche Ketten sich wie *meso*-Formen verhalten sollten und man in Abhängigkeit von der Molmasse fast keine oder eine nur sehr geringe optische Aktivität erwartet. Sie können daher als „kryptochiral“^[2] bezeichnet werden.

Durch die anionische Polymerisation von Tritylmethacrylat in Gegenwart chiraler Katalysatoren nach *Okamoto et al.*^[3] erhält man isotaktische Polymere mit hoher optischer Aktivität, die als stabile, einsinnige (atropisomere) Helices vorliegen. Nach Ersatz des Trityl- gegen den sehr viel kleineren Methylrest geht das Polymer in eine Knäuelkonformation über, wobei die optische Aktivität nahezu verschwindet (Restdrehungen $[\alpha]_{546}^{20} < 1.2$)^[3]. Nach Untersuchungen der bei dieser Polymerisationsreaktion gebildeten Oligomere^[4] entstehen die stereogenen Zentren in der Hauptkette jedoch mit hoher asymmetrischer Induktion und mit einheitlicher Absolutkonfiguration. Mit Verbindungen dieser Art stehen also erstmalig Modelle zur Untersuchung enantiomerenreiner, kryptochiraler isotaktischer Ketten zur Verfügung.

Wir haben nun in derartigen enantiomerenreinen oder -angereicherten isotaktischen Polymethylmethacrylaten (PMMA) die Kettenenden R¹ und R² variiert, um deren Einfluß auf die optische Aktivität zu untersuchen. Außerdem haben wir versucht, neben dem Einfluß der Konfiguration auch den Einfluß der Konformation auf die optische Aktivität zu untersuchen. Isotaktisches PMMA kann in helicale Konformationen übergehen, wobei bei gleichen Kettenenden (*meso*-Form) die (+)- und die (-)-Helix mit gleicher Wahrscheinlichkeit gebildet werden sollten. Ist aber durch verschiedenartige Kettenenden die Helix-Bildung von einem Kettenende her begünstigt, sind (+)- und (-)-Helix bei enantiomerenreinen Ketten diastereomer zueinander und ein bestimmter Helix-Sinn sollte bevorzugt auftreten.

Aus den entsprechenden optisch aktiven Polytritylmethacrylaten (PTMA) (siehe Tabelle 1) wurden Polymethylmethacrylate mit Diphenylmethyl- und Wasserstoff (Blockcopolymer **3a**) als Endgruppen hergestellt. In beiden Fällen zeigten die tritylierten Polymere **2b** und **3b** starke optische Drehungen ($[\alpha]_{546}^{20} 389 - 453$), während in den Methylestern **2a** und **3a** lediglich Restdrehungen von 0.4–1.9 aufraten. Diese Drehungen sind zum Teil nahe der Nachweisschwelle und gehen auf die Konfiguration der Ketten zurück. Durch Wahl des Katalysators (+)- und (-)-2,3-Dimethoxy-1,4-bis(dimethylamino)butan ((+)- und (-)-DDB) konnten

[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. J. Petzold
Institut für Organische Chemie und
Makromolekulare Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf.

[**] Zur Chiralität von Polyvinylverbindungen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für wertvolle Hinweise danken wir Herrn Prof. Dr. G. Challa, Universität Groningen. – 13. Mitteilung: G. Wulff, Y. Wu, *Makromol. Chem.* 191 (1990) 3005.