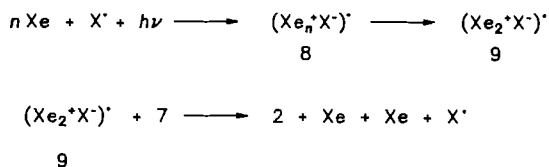


Kombinationsschwingung. Im Erwartungsbereich für C-H-Valenzschwingungen lassen sich zwei schwache „Dubletts“ von Banden erkennen, die gut mit den beiden berechneten IR-Absorptionen der Rasse E' bei 3345 und 3237 cm^{-1} korrelieren. Wahrscheinlich führen Matrixeffekte zur Aufspaltung dieser Banden.

Parallel zu dem diskutierten IR- sollte auch das typische ESR-Spektrum zu messen sein. Dies gelingt allerdings nur mit Mühe, da in reinem Xenon nur sehr breite Signale zu erkennen sind. Wie eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Argon/Xenon-Verhältnissen und Keton **4** als Vorläufer gezeigt hat, sind die ESR-Banden mit steigendem Xenon-Gehalt immer weniger aufgelöst.

Ein chemischer Strukturbeweis für Trimethylenmethan ist darin zu sehen, daß beim Bestrahlen mit der Wellenlänge 313 nm **2** in **7** rückisomerisiert wird. Diese Photoreaktion wird im Differenzspektrum (Abb. 1 unten) verdeutlicht. Die Banden von Produkt **7** erscheinen im negativen, die von Edukt **2** im positiven Bereich der Ordinate. Licht der Wellenlänge 254 nm wandelt **2** in *s-trans*-Butadien **6** um. Wegen dieser Photolabilität kann eine bestimmte Stationärkonzentration an **2**, maximal 25% [14], nicht überschritten werden.

Wie ist die beschriebene Photoanregung von im UV-Gebiet nicht absorbierendem **7** zu verstehen? Wir gehen davon aus, daß die photochemisch oder thermisch erzeugten Halogenatome X^* mit Xenon beim Bestrahlen Exciplexe vom Typ **8** bilden, die dann sofort zu den dreiatomigen Charge-Transfer-Komplexen **9** relaxieren^[15]. Erstere sind mit UV-Absorptionsspektroskopie ($Xe/I^{\cdot-}: \lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$, $Xe/Br^{\cdot-}: \lambda_{\max} = 310 \text{ nm}$, $Xe/Cl^{\cdot-}: \lambda_{\max} = 354 \text{ nm}$), letztere mit Emissionsspektroskopie ($\mathbf{9} \rightarrow Xe + Xe + X^{\cdot} + h\nu$) nachweisbar^[15]. Wir vermuten, daß die in **9** gespeicherte Energie in der Matrix über eine große Distanz (Verhältnis **7**: Xe und X^{\cdot} : $Xe < 1:1000$) auf **7** übertragen wird. Es ist offen, wie die Energie transportiert und auf welche Weise die Ringspaltung von **7** induziert wird. Jedenfalls reicht der Energieinhalt von **9** ($50-75 \text{ kcal mol}^{-1}$) aus, um **7** in den angeregten Singulett-Zustand von **2** umzuwandeln^[16, 17]. Intersystem Crossing führt dann zu **2** im Triplett-Grundzustand. Einmal gebildet, ist bei 10 K die kinetische Energie zu gering, um die Rückreaktion zu **7** zu bewirken.



Stimmt dieses Bild, ist mit der Bestrahlung in Gegenwart von Halogenatomen vielleicht ein prinzipiell neuer Weg gefunden, hochreaktive Spezies in einer Xenonmatrix zu erzeugen. Dieser könnte zum Erfolg führen, wenn die bisherigen Methoden (Matrixphotolyse von absorbierenden Edukten oder Kombination Blitzthermolyse/Matrixisolation) nicht anwendbar sind.

Eingegangen am 19. September 1992 [Z 5582]

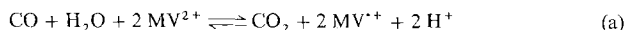
- [1] M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Molecules*, McGraw-Hill, New York, **1969**, S. 232–236.
- [2] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4587–4594.
- [3] Zusammenfassung: G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 309–332, zit. Lit.
- [4] K. Lanz, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1981**. Siehe auch Fußnote 14 in [10].
- [5] a) P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2587–2589; b) P. Dowd, K. Sachdev, *ibid.* **1967**, 89, 715–716; c) P. Dowd, A. Gold, K. Sachdev, *ibid.*

- 1968, 90, 2715–2716; d) R. J. Baseman, D. W. Pratt, M. Chow, P. Dowd, *ibid.* **1976**, 98, 5726–5727; e) P. Dowd, M. Chow, *ibid.* **1977**, 99, 6438–6440; f) *Tetrahedron* **1982**, 38, 799–807.
- [6] Zusammenfassungen: a) P. Dowd, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 242–248; b) J. A. Berson, *ibid.* **1978**, 11, 446–453; c) W. T. Borden, E. R. Davidson, *ibid.* **1981**, 14, 69–76; d) J. A. Berson, *Capturable Diradicals of the Trimethylenemethane Series in Diradicals* (Hrsg.: W. T. Borden), Wiley, New York, **1982**, S. 151–194; e) D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 88–94.
- [7] a) K. Takeda, H. Yoshida, K. Hayashi, S. Okamura, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **1967**, 45, 55–62; b) T. Yamaguchi, M. Irie, H. Yoshida, *Chem. Lett.* **1973**, 975–978; c) H. Yoshida, O. Edlund, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 42, 107–110; d) O. Claesson, A. Lund, T. Gillbro, T. Ichikawa, O. Edlund, H. Yoshida, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 1463–1470.
- [8] Vgl. dasselbe Ergebnis bei der Matrixbestrahlung von **4**: A. Krantz, zitiert in Fußnote 14 in [5e].
- [9] P. S. Skell, R. G. Doerr, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4688–4692.
- [10] In Analogie zur Erzeugung des Allylradikals aus Allyliodid: G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Rohde, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 732–740.
- [11] Spektrometer: Bruker FT-IR-IFS-85; mit dem früher [4] von uns genutzten Gittergerät wiesen diese Banden nicht zu finden gewesen.
- [12] 757 und 511 cm⁻¹ (DZP/SCF; korrigiert): C. P. Blahous III, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 1174–1179; auch diese Autoren weisen auf die Bedeutung des Matrix-IR-Spektrums von **2** hin.
- [13] Unsere erste Rechnung (November 1987; UHF/6-31G*) ergab Werte von 731 und 523 cm⁻¹. Die aktuellsten Daten (UMP2/6-31G*) sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wir haben auch die zu erwartenden Spektren für die Isotopomere von **2** berechnet. Zur Zeit sind wir dabei, die IR-Absorptionen dieser Spezies experimentell zu bestimmen.
- [14] Die angegebene Ausbeute basiert auf den berechneten Bandenintensitäten von **2** (UMP2/6-31G*) und **7** (MP2/6-31G*).
- [15] a) M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 5660–5681; *ibid.* **1988**, 89, 4102–4123; *ibid.* **1988**, 89, 4124–4136. Die von uns gemessenen Absorptionsspektren stimmen mit den in diesen Arbeiten berichteten Anregungsspektren der primär gebildeten Exiplexe **8** überein. Das gleiche gilt für die Emissionsspektren der dreiatomigen Spezies **9**; b) I. Last, T. F. George, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 3787–3794; I. Last, T. F. George, M. E. Fayardo, V. A. Apkarian, *ibid.* **1987**, 87, 5917–5927.
- [16] Triplett-**2** ist 27.5 kcal mol⁻¹ energiereicher als 7. Singulett-**2** ist noch einmal um 15.3 kcal mol⁻¹ energiereicher als Triplett-**2**: R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, 25, 59–66; R. Janoschek, Universität Graz, persönliche Mitteilung.
- [17] Ein Ein-Elektronen-Übergang(SET)-Mechanismus für die Ringöffnung von **7** ist nicht anzunehmen. Die eingestrahlte Energie reicht für eine Ionisation von **7** (IP = 9.57 eV; K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, C. R. Brundle, N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7179–7187) nicht aus.

Ein funktionelles Modell der CO-Dehydrogenase: katalytische Reduktion von Methylviologen durch CO/H₂O an einem Nickelkomplex mit N, O, S-Koordination**

Von Zheng Lu*, Corbet White, Arnold L. Rheingold
und Robert H. Crabtree*

Eine wichtige Gruppe der CO-Dehydrogenasen^[1], von denen die aus *Clostridium thermoaceticum* (Ct) die am besten charakterisierte ist, katalysiert die Reaktion (a), die Reduktion des Elektronenacceptors Methylviologens (MV²⁺) durch CO. Essentiell für das Enzym ist Ni, von dem man



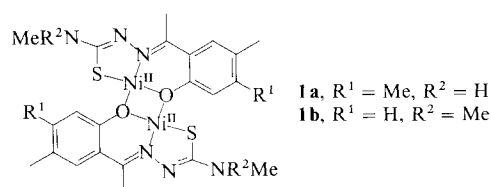
annimmt, daß es die Bindungsstelle für CO ist^[2]. Im *Ct*-Protein befindet sich das Ni-Zentrum in der Nähe eines Fe₄S₄-Clusters, mit welchem es wahrscheinlich über eine verbrückende Gruppe verknüpft ist. CO reduziert die Ni^{II}-Form des

- [*] Z. Lu, Prof. Dr. R. H. Crabtree
Yale Chemistry Department
225 Prospect Street, New Haven, CT 06511-8118(USA)
C. White, Prof. Dr. A. L. Rheingold
Chemistry Department, University of Delaware

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert.

Proteins zu einer EPR-aktiven Ni^{I} -Form. Das EPR-Signal dieser Form ($g = 2.028$ und 2.074) zeigt im Falle eines isotonenmarkierten Protein Kopplungen mit ^{61}Ni , ^{57}Fe und ^{13}C (aus CO), woraus folgt, daß das ungepaarte Elektron an Ni, CO-Kohlenstoff und Fe lokalisiert ist. EXAFS-Daten legen eine N- (oder O-) und S-Donor-Koordinationssphäre um Ni nahe^[3]. Wir suchten daher nach Nickelkomplexen mit N, O, S-Liganden, die in CO-Dehydrogenase(CODH)-Reaktionen katalytisch aktiv sind. Enzymaktivität erfordert die Bindung des Substrates an das Metall; Thiolatoliganden neigen jedoch dazu, freie Bindungsstellen abzusättigen und die katalytische Aktivität durch Bildung von μ -SR-Brücken aufzuheben. Thioamide scheinen geeignetere S-Donoren als Thiolate zu sein, da ihre Neigung zur Brückenbildung weniger stark ausgeprägt ist; sie binden jedoch in der Iminothiolat-Form ($\text{R}_2\text{N}^+=\text{C}-\text{S}^-$)^[4].

Wir fanden nun, daß der neue Komplex $[\{\text{Ni}(\text{tmtss})\}_2]$ **1a** ($\text{tmtssH}_2 = 2'$ -Hydroxy- $4'$, $5'$ -dimethylacetophenon-4-methylthiosemicarbazon) als Katalysator der CODH-Reaktion, die in Gleichung a mit MV^{2+} als Elektronenacceptor zusammengefaßt ist, fungiert. Die ungewöhnliche Struktur mit Sauerstoffbrücken wurde anhand der Kristallstrukturanalyse^[5] (Abb. 1) des nahe verwandten Komplexes **1b** be-



stimmt, der ein weniger aktiver Katalysator ist, aber gut kristallisiert. Das entsprechend Gleichung a gebildete MV^{+} wurde durch seine charakteristische blaue Färbung detektiert ($\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$); die Freisetzung von Protonen anhand der pH-Änderung des Mediums im Verlauf der Reaktion. Neu gebildetes CO_2 wurde als CaCO_3 gefällt, indem man die Gasmischung durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung leitete. Bei Verwendung von $\text{CO}/\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{MV}^{2+}/\text{1a}$ waren die IR-Banden ν_4

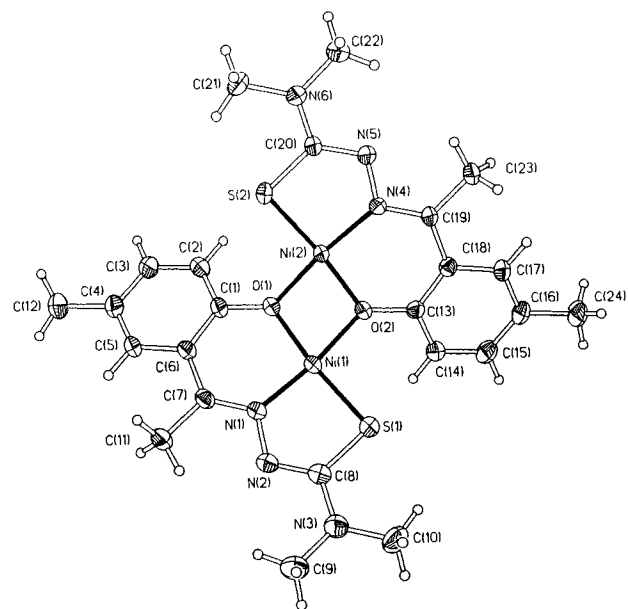


Abb. 1. Struktur von **1b** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni(1)-Ni(2) 2.729(1), Ni(1)-O(1) 1.851(3), Ni(1)-O(2) 1.912(4), Ni(1)-N(1) 1.855(5), Ni(2)-O(1) 1.898(4), Ni(1)-S(1) 2.129(1), C(8)-S(1) 1.744(6), C(8)-Ni(2) 1.298(5); Ni(1)-O(2)-Ni(1) 93.0(2), O(1)-Ni(1)-O(2) 76.4; Diederwinkel Ni(1)O(1)O(2)-Ni(2)O(1)O(2) 136.9(2).

und ν_5 des gefällten Carbonats von 872 und 710 cm^{-1} nach 863 bzw. 664 cm^{-1} verschoben, was wir auf einen Austausch ^{16}O gegen ^{18}O im Carbonat zurückführen. Der Komplex reagiert selektiv mit CO und bildet mit RNC oder H_2 kein MV^{+} . Umkristallisieren von **1a** veränderte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Mit NiCl_2 oder Nickelmetall findet keine Umsetzung statt.

Das System ist sogar im Neutralen aktiv, doch beendet die Freisetzung von Protonen die Reaktion unter diesen Bedingungen. Auch bei niedrigen pH-Werten wird das Enzym gehemmt^[1]. Die Zugabe von Natriumacetat (20 mM) als Protonenacceptor erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Anhand der Bildung des Methylviologen-Radikals und der Änderung des pH-Wertes (Abb. 2)^[6] kann gezeigt werden, daß die Reaktion bei 25°C stetig mit einer Umsatzzahl von 1.0 h^{-1} fortschreitet. Bezogen auf Ni handelt es sich um eine Reak-

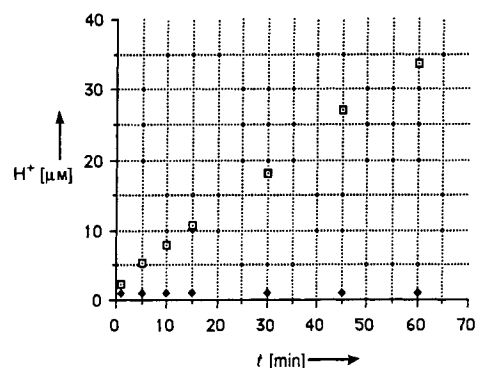


Abb. 2. H^+ -Freisetzung durch Reduktion von MV^{2+} mit $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ für die Umsetzung mit (\square) und ohne Katalysator **1a** (\bullet) [6].

tion erster Ordnung. Wie das Enzym^[1], so wird natürlich auch das gesamte System sowohl durch CN^- (Hemmgeschwindigkeit $3.0 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit 2.5 mM CN^-) als auch durch MeI (0.78 h^{-1} mit 50 mM MeI) gehemmt. Dieser Komplex scheint der erste zu sein, mit dem die CODH-Reaktion nach Gleichung a vollzogen werden konnte; die Acetyl-Coa-Synthase-Aktivität des Enzyms wurde anhand stöchiometrischer Modellreaktionen bereits von Holm et al. untersucht^[7]. Die Bildung von Wassergas CO_2/H_2 aus CO und H_2O ist wohl bekannt, jedoch nicht mit Ni als Katalysator^[8].

CO reagiert in CH_2Cl_2 mit **1a** zu einem paramagnetischen Komplex **2**, dessen EPR-Spektrum (Abb. 3, $g_{x,y} = 2.29$, $g_z = 2.05$) mit einem Ni^{I} -Komplex in Einklang ist. Daher

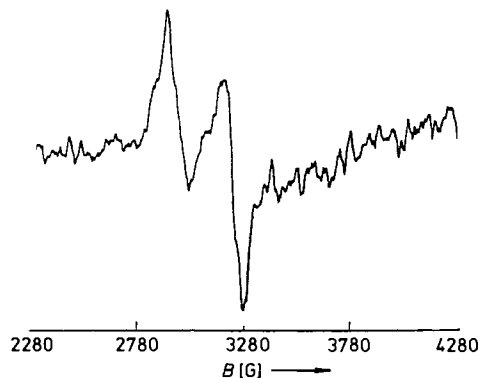
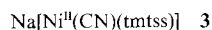


Abb. 3. X-Band-EPR-Spektrum ($\nu = 9.0519 \text{ GHz}$) einer gefrorenen Lösung (5.6 K) von **2** ($g_{x,y} = 2.29$, $g_z = 2.05$).

fungiert Ni^{II} in Abwesenheit von MV^{2+} als Elektronenacceptor. **2** erwies sich für eine Kristallstrukturuntersuchung als zu instabil.

Aus CN^- und **1a** entsteht **3**, dessen IR-Spektrum eine Bande bei 2118 cm^{-1} (νCN^-) aufweist, was auf einen ter-



minalen Cyanidliganden deutet^[9]. CN^- ist gegenüber einem nucleophilen Angriff unempfindlicher als CO, weshalb es uns wahrscheinlich gelang, **3** zu isolieren. Das Carbonyl-Analogon zu **3**, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CO})(\text{tmtss})]$ konnte nicht dargestellt oder spektroskopisch nachgewiesen werden, doch könnte es sich hierbei um ein reaktives Zwischenprodukt in der Reaktion mit CO handeln.

Die charakteristische blaue Farbe von MV^{+} macht das System zu einem selektiven Sensor für CO, wenn wie oben unter anaeroben Bedingungen gearbeitet wird. Da MV^{+} an Luft sehr schnell wieder zu MV^{2+} oxidiert wird, und der Katalysator nicht luftempfindlich ist, kann das mit Acetat gepufferte System für die katalytische Oxidation von CO zu CO_2 (Umsatzzahl 0.94 U h^{-1}) unter aeroben Bedingungen eingesetzt werden.

Experimentelles

tmtssH₂: 2'-Hydroxy-4',5'-dimethyl-acetophenon (1.64 g, 0.01 mol) kondensiert in Ethanol (25 mL) leicht mit 4-Methylthiosemicarbazid (1.05 g, 0.01 mol). Ausbeute 69%, korrekte C,H,N-Analyse. – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.50$ (s, 1H; OH), 8.59 (s, 1H; NH), 7.18 (s, 1H; C_6H_2), 6.78 (s, 2H; NH, C_6H_2), 3.25 (d, 3H; CH_3), 2.36 (s, 3H; CH_3), 2.24 (s, 3H; CH_3), 2.21 (s, 3H; CH_3).

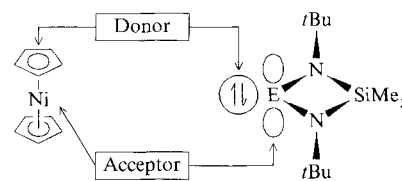
1a: Zu einer Lösung von **tmtssH₂** (0.5 g, 2 mmol) in Ethanol (20 mL) wurde unter Rühren langsam Nickelacetat (0.496 g, 2 mmol) in Ethanol (20 mL) gegeben. Man erhitzte 2 h unter Rückfluß, filtrierte anschließend den braunen Niederschlag ab, wusch mit kaltem Ethanol nach und trocknete das Produkt im Vakuum. Ausbeute 0.617 g, 89%, korrekte C,H,N-Analyse. Der Komplex kann aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert werden. – ^1H -NMR (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.21$ (s, 1H; C_6H_2), 6.55 (s, 2H; NH, C_6H_2), 2.59 (d, 3H; CH_3), 2.40 (s, 3H; CH_3), 2.11 (s, 3H; CH_3), 2.07 (s, 3H; CH_3). – **1b** wurde auf ähnliche Weise dargestellt.

Eingegangen am 15. Juli,
ergänzte Fassung am 8. Oktober 1992 [Z 5468]

Neuartige Insertionen von Carbenhomologen in Metall- η^5 -Cp-Bindungen: Sandwichkomplexe mit Ge_2Ni - und Sn_2Ni -Kernen**

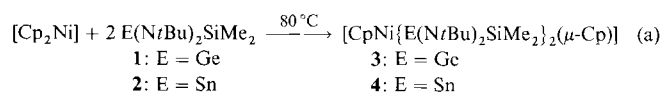
Von Michael Veith* und Lothar Stahl

Die Carbenhomologen $\text{E}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$, $\text{E} = \text{Ge}$ (**1**), Sn (**2**), sind wegen ihrer amphoteren Lewis-sauren und Lewis-basischen Eigenschaften nützliche Liganden für Übergangsmetallkomplexe^[1]. Es erschien uns vielversprechend, ihr Reaktionsverhalten mit dem paramagnetischen 20-Elektronen-Komplex Nickelocen $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ zu untersuchen. Elektrophile sollten bei einer Reaktion mit $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ die Cp-Ringe, Nucleophile dagegen das Ni-Atom angreifen (Schema 1)^[2].



Schema 1. E = Element der Gruppe 14.

Erhitzt man eine grüne Lösung von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ und **1** oder **2** in Toluol auf ca. 80°C [Gl. (a)], so verfärbt sich diese schwarz-braun unter Bildung der Produkte **3** bzw. **4**.



Die NMR-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) von **3** und **4**^[3] haben scharfe Signale, was darauf hindeutet, daß diese Komplexe diamagnetisch sind. Besonders auffallend ist das Auftreten von zwei Resonanzsignalen für die Cp-Liganden bei stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **4** weist bei $\delta = 5.07$ ein für η^5 -gebundene Cp-Liganden typisches Singulett sowie bei $\delta = 6.54$ ein stark tieffeldverschobenes Signal mit Zinnsatelliten ($J = 8.8\text{ Hz}$, 27%) auf. Kopplungskonstanten und Intensitäten der Satelliten deuten an, daß der Cp-Ligand, dem das Signal bei $\delta = 6.54$ zuzuordnen ist, symmetrisch an zwei Sn-Atome π -gebunden ist. Aufgrund der diastereotopen geminalen SiMe_2 -Gruppen erscheinen die Wasserstoffatome der Substituenten der SnN_2Si -Ringe als drei Singulett. Beim Abkühlen der NMR-Proben auf -80°C verändern sich die NMR-Spektren kaum; auch das CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum von festem **4** ist mit dem in Lösung aufgenommenen Spektrum nahezu deckungsgleich. Das Vorhandensein nur eines scharfen Signals bei $\delta \approx 117$ im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt, daß der verbrückende Cp-Ligand in Lösung und im Festkörper schnell haptotop umlagert. Die IR-Spektren, die für **3** und **4** fast identisch sind, deuten aufgrund der geringen Anzahl an Banden für die Cp-Liganden ebenfalls auf π -gebundene Cp-Einheiten hin.

Die Verbindungen **3** und **4** kristallisieren monoklin mit zwei Molekülen in der Elementarzelle; ihre Strukturen sind

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dr. L. Stahl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Im Stadtwald 1, W-6600 Saarbrücken

[**] Cyclische Diazastannylene, 34. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 33. Mitteilung: M. Veith, L. Stahl, V. Huch, eingereicht bei *Organometallics*.

- [1] G. Diekert in *The Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg.: J. R. Lancaster), VCH, Weinheim, 1988.
- [2] H. G. Wood, S. W. Ragsdale, E. Pezacka, *Biochem. Int.* **1986**, *12*, 421; L. G. Ljungdahl, *Annu. Rev. Microbiol.* **1986**, *40*, 415.
- [3] S. W. Ragsdale, H. G. Wood, T. A. Morton, L. G. Ljungdahl, D. DerVartanian in *The Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg.: J. R. Lancaster), VCH, Weinheim, 1988.
- [4] M. Zimmer, G. Schulte, X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1990**, *103*, 205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 193.
- [5] Strukturanalyse: **1b**: Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.220(2)$, $b = 13.100(3)$, $c = 13.864(3)\text{ Å}$; $\alpha = 114.56(3)$, $\beta = 103.59(3)$, $\gamma = 92.07(3)^\circ$, $V = 1304.6(5)\text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.568\text{ g cm}^{-3}$; 5702 Reflexe, davon 3637 beobachtet ($F > 5\sigma(F)$), 325 Parameter, $R = 0.0426$, $R_w = 0.0426$. 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.
- [6] Arbeitsbedingungen: CO (5 mL min^{-1}) wurde bei Raumtemperatur (20°C) durch 60 mL einer 50:50 Lösung aus CH_2Cl_2 und CH_3OH , die 0.01 g **1a**, 0.10 g MV^{2+} , 0.10 g NaOAc und 1 mL Wasser enthält, geleitet. Zur Quantifizierung der Freisetzung von Protonen wurde der gemessene pH-Wert (pH-Meter) mit jenen pH-Änderungen verglichen, die man durch Titration einer identischen Lösung mit 0.01 N HCl erhielt. Kontrollreaktionen wurden unter identischen Bedingungen ohne **1a** und mit **tmtssH₂**, aber ohne Ni durchgeführt.
- [7] P. Stavropoulos, M. C. Muetterties, M. Carrié, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8485.
- [8] J. W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 121.
- [9] M. Sato, F. Sato, T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 415.