

Natur macht häufig von diesem Prinzip Gebrauch; zu den bekanntesten Beispielen zählen die aus Isopreneinheiten aufgebaute Terpene.

Der beschriebene genetische Algorithmus konnte so erweitert werden, daß damit die größte Teilstruktur, die zweimal in einem Molekül enthalten ist, gefunden wird. Der erweiterte Algorithmus übernimmt sowohl die Fitnessfunktion als auch die genetischen Operatoren Selektion, Mutation, Crossover, Creep und Crunch. Die Repräsentation der betrachteten Substruktur allerdings mußte so erweitert werden, daß nun zwei Substrukturen, die in einer einzigen Verbindung vorliegen, verarbeitet werden können. Dabei muß natürlich darauf geachtet werden, daß weder ein Atom noch eine Bindung beiden Teilstrukturen gemeinsam ist.

Bei der Suche nach zwei identischen, möglichst großen Synthesebausteinen in Badion A **6**, einem Hutfarbstoff des Maronenröhrlings (*Xerocomus badius*)<sup>[9]</sup>, mit dem genetischen Algorithmus wird das in Abbildung 7 dargestellte Ergebnis erhalten. Die zweimal vorhandene Teilstruktur ist fettgedruckt; sie entspricht der ebenfalls im Maronenröhrling enthaltenen Pulvinsäure **7**, aus der Badion A wahrscheinlich durch oxidative Dimersierung gebildet wird<sup>[10]</sup>. In 50 Läufen des genetischen Algorithmus wurde die in Abbildung 7 dargestellte Teilstruktur mit einer Fitness von 54.0 27mal gefunden. Die durchschnittliche Fitness in allen Läufen betrug 48.1.

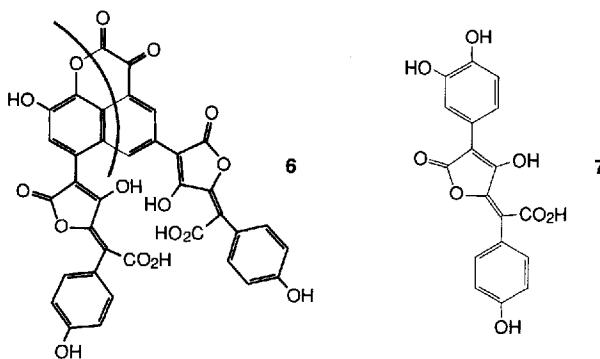


Abb. 7. Badion A **6** und die potentielle Ausgangsverbindung der Biosynthese, die Pulvinsäure **7**. Die fett gezeichneten, mit einem Kreisbogen voneinander abgesetzten Teilstrukturen von **6** sind vom genetischen Algorithmus gefunden worden.

Um zu untersuchen, wie häufig dieses Syntheseprinzip verwendet wird und welche Strukturtypen und welche Reaktionen dabei eingesetzt werden, wurde eine systematische Suche in einer Reaktionendatenbank durchgeführt. Aus der ChemInform-RX-Reaktionsdatenbank<sup>[11]</sup> wurden 600 Reaktionen des Jahrgangs 1991 zufällig ausgewählt. Die Analyse ergab, daß bei 30 Reaktionen ein Edukt zweimal in das Reaktionsprodukt eingebaut worden ist. Eine dieser Reaktionen, die Kondensation eines Arens mit Formaldehyd, ist in Abbildung 8 dargestellt. Dieses Beispiel zeigt, daß mit dem Verfahren auch Reaktionen analysiert werden können, bei denen das Molekül außer den beiden deckungsgleichen Teilstrukturen auch noch Teile von

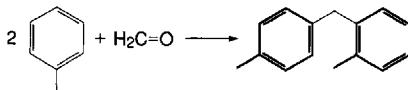


Abb. 8. Eine Reaktion, die zweimal dasselbe Edukt verwendet. Sie steht stellvertretend für die 30 derartigen Reaktionen, die bei einer systematischen Suche in einem Teil der ChemInform-RX-Reaktionsdatenbank gefunden wurden.

anderen Ausgangsstoffen enthält. Da das Reaktionsprodukt keine Symmetrie aufweist, ist die Betrachtung der Symmetrie allein nicht ausreichend als Synthesestrategie. Erst die Suche nach deckungsgleichen Teilstrukturen macht es möglich, derartige Synthesen zu planen.

Eingegangen am 15. Oktober,  
veränderte Fassung am 27. Dezember 1993 [Z 6421/6422]

- [1] G. Levi, *Calcolo* **1972**, *9*, 1–12; M. M. Cone, R. Venkataraghavan, F. W. McLaugherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7668–7671; T. H. Varkony, Y. Shi-loach, D. H. Smith, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1979**, *19*, 105–111; M. Bersohn, K. Mackay, *ibid.* **1979**, *19*, 137–141; J. J. McGregor, P. Willett, *ibid.* **1981**, *21*, 137–140; J. J. McGregor, *Software – Practice and Experience* **1982**, *12*, 23–34; M. Bersohn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1982**, 631–637; H. Scsribany, K. Varmuza, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *334*, 220–222; L. Chen, W. Robien, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1992**, *32*, 501–506.
- [2] D. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning*, Addison-Wesley, Reading, MA, **1989**.
- [3] D. Wienke, C. Lucasius, G. Kateman, *Anal. Chim. Acta* **1992**, *265*, 211–225; M. Bos, H. T. Weber, *ibid.* **1991**, *247*, 97–105; T. Li, C. Lucasius, G. Kateman, *ibid.* **1992**, *268*, 123–134; C. Lucasius, G. Kateman, *TrAC Trends Anal. Chem. Pers. Ed.* **1991**, *10*, 254–261.
- [4] E. Fontain, *Anal. Chim. Acta* **1992**, *265*, 227–232; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1992**, *32*, 748–752.
- [5] Einzelheiten der Optimierung des Verfahrens sollen in *J. Comput. Chem.* veröffentlicht werden.
- [6] J. E. Baker in *Genetic Algorithms and their Applications: Proceedings of the Second International Conference on Genetic Algorithms* (Hrsg.: J. J. Grefenstette), Lawrence Erlbaum, Hillsdale, NJ, **1987**, S. 14.
- [7] D. R. Dalton, *The Alkaloids*, Marcel Dekker, New York, **1979**.
- [8] R. B. Woodward, M. P. Cava, W. D. Ollis, A. Hunger, H. U. Daeniker, K. Schenker, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 247–288.
- [9] B. Steffan, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 435–437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 445–447.
- [10] W. Steglich, H.-T. Huppertz, B. Steffan, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 716–717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 711–712.
- [11] A. Parlow, C. Weiske, J. Gasteiger, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1990**, *30*, 400–402; J. Gasteiger, C. Weiske, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 1114–1120; die ChemInform-RX-Reaktionsdatenbank wird vom FIZ CHEMIE, Berlin, und von der Bayer AG, Leverkusen, mit Daten gefüllt.

## Synthese und Charakterisierung von Thiolatokomplexen mit zweifach koordiniertem Eisen(II) \*\*

Jeffrey J. Ellison, Karin Ruhlandt-Senge und Philip P. Power\*

Komplexe mit zweifach koordinierten Übergangsmetallen, die eine unvollständig besetzte d-Schale haben, sind sehr selten und ausschließlich auf solche mit sperrigen Alkyl- oder Amido-liganden beschränkt<sup>[1]</sup>. Für Liganden, die über ein Element der dritten Periode wie Schwefel oder Phosphor an das Metallzentrum gebunden sind, ist eine zweifache Koordination in kondensierter Phase unbekannt, und dreifach koordinierte Verbindungen sind sehr selten<sup>[2]</sup>. Übergangsmetallkomplexe mit niedrigen Koordinationszahlen (2 oder 3) sind seit kurzem von großem Interesse, was hauptsächlich auf die Veröffentlichung der Kristallstrukturanalyse des Fe-Mo-Cofaktors der Nitrogenase von *Azotobacter vinelandii* zurückgeführt werden kann. In diesem

[\*] Prof. P. P. Power, J. J. Ellison, Dr. K. Ruhlandt-Senge  
Department of Chemistry  
University of California  
Davis, CA, 95616 (USA)  
Telefax: Int. + 916/752-8995

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert.

Metalcluster sind sechs der sieben Eisenzentren höchstwahrscheinlich dreifach koordiniert und von Schwefelatomen (Sulfidoliganden) umgeben<sup>[3a]</sup> (Abb. 1). Darüber hinaus wurde vorgeschlagen, daß das Distickstoffmoleköl an die sechs Eisen-

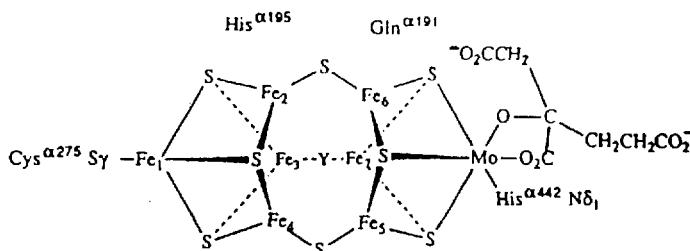
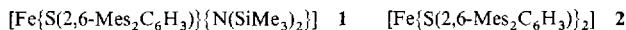


Abb. 1. Schematische Darstellung (aus Lit. [3 b]) der Bindungstelle des  $N_2$ -Moleküls im Mo-Fe-Cofaktor der Nitrogenase.

atome der reduzierten Form des zentralen  $Fe_6$ -Käfigs gebunden wird<sup>[3b]</sup>. Die bisher unvollständig charakterisierte Bindungsstelle Y<sup>[3c,d]</sup> könnte ein zusätzlicher N- oder O-Ligand sein und möglicherweise den Zugang des Distickstoffmoleküls zu den Eisenzentren erleichtern. In diesem Fall ist es denkbar, daß Eisenzentren, die durch zwei Sulfidoliganden koordiniert sind, als Zwischenstufe am Reduktionsprozeß beteiligt sind. Wir beschreiben hier die ersten beiden Thiolatokomplexe mit zweifach koordinierten Eisenzentren **1** und **2** ( $Mes = 2,4,6\text{-Me}_3C_6H_2$ ).



Die Verbindungen **1** und **2** wurden bei der Umsetzung von  $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_2]$  mit einem bzw. zwei Äquivalenten des erstmals hergestellten Thiols  $HS(2,6\text{-Mes}_2C_6H_3)$  erhalten. Die kristallographischen Daten<sup>[4]</sup> zeigen, daß **1** (Abb. 2) und **2** (Abb. 3) monomer vorliegen und keine Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen aufweisen. Zwei kristallographisch unabhängige, jedoch chemisch identische Monomere sowie zwei Toluolmoleküle sind in jeder asymmetrischen Einheit von **1** vorhanden. In beiden Verbindungen sind die Liganden gewinkelt am Eisennatom angeordnet; die S-Fe-N-Winkel in **1** gleichen mit 118.9(2) und 120.8(2) $^\circ$  dem S-Fe-S-Winkel in **2** mit 121.8(1) $^\circ$ . Die Fe-S- und Fe-N-Bindungen in **1** sind 2.314(2) und 2.314(2) bzw. 1.913(6) und 1.923(5) Å lang; in **2** betragen die Fe-S-Ab-

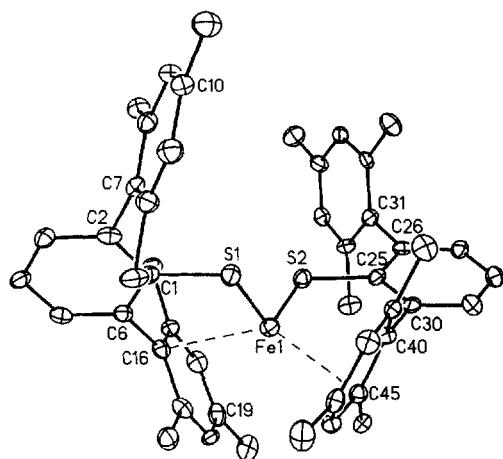


Abb. 3. Struktur von **2** im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Bindungslängen [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Fe-S 2.277(2), 2.275(2), Fe-C16 2.535, Fe-C45 2.470; S-Fe-S 121.8(1), Fe-S-C 106.2(2), 108.7(3).

stände 2.277(2) und 2.275(2) Å. Die Fe-S-Bindungen in **1** und **2** sind damit etwas kürzer als die in den vierfach koordinierten anionischen Thiolatoeisen(II)-Komplexen  $[Fe(SPh)_4]^{2-}$ <sup>[5]</sup> (2.338(2)–2.360(2) Å) und  $[Fe_2(SEt)_6]^{2-}$ <sup>[6]</sup> (2.304(4) Å); die in Komplex **2** ähneln jedoch den terminalen Fe-S-Bindungslängen in den dreifach koordinierten Eisenthiolat-Dimeren  $[\{Fe[S(2,4,6-tBu_3C_6H_2)]_2\}_2]$ <sup>[7a]</sup> (2.262(3) Å) und  $[\{Fe[S(2,4,6-Ph_3C_6H_2)]_2\}_3]$ <sup>[7b]</sup> (2.256(3) Å) sehr. Zusätzliche Metall-Ligand-Wechselwirkungen mit einer *ortho*-Mesitylgruppe des Thiolatoliganden werden in **1** und **2** beobachtet. Die kürzesten Abstände dieser Art sind  $Fe1 \cdots C7$  (2.457) und  $Fe2 \cdots C37$  (2.423 Å) in **1**. Weitere Kontakte mit anderen C-Atomen der Mesitylliganden liegen im Bereich von 2.518–2.730 Å. In **2** sind die entsprechenden kürzesten Abstände  $Fe \cdots C45$  (2.470) und  $Fe \cdots C16$  (2.535 Å). Es ist bemerkenswert, daß diese Abstände größer als die Summe der Radien von Eisen (1.25 Å)<sup>[8a]</sup> und sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff (0.74 Å)<sup>[8b]</sup> und auch wesentlich größer als die Fe-C-Kontakte in Eisenkomplexen mit  $\eta^2$ - $\eta^6$  koordinierten Kohlenwasserstoffliganden sind (1.9–2.25 Å)<sup>[9]</sup>. Daß diese Wechselwirkungen in **2** schwach sind, wird durch <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen in  $[D_8]$ Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen bestätigt, da sich die paramagnetisch verschobenen Signale selbst bei –95 °C nicht aufspalten. Eine signifikante (ca. 8–10 kcal mol<sup>–1</sup>) Fe–C-Wechselwirkung, die durch die Aufspaltung der Mesitylsignale nachweisbar wäre, müßte bei dieser tiefen Temperatur beobachtbar sein. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** in  $[D_8]$ Toluol ist komplizierter und zeigt, daß **1** in Lösung zu einem beträchtlichen Teil (ca. 10%) zu **2** und  $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_2]$  disproportioniert. Die magnetischen Momente von **1** und **2** belegen, daß die Fe<sup>II</sup>-Zentren in beiden Komplexen High-spin-Konfiguration haben. Die UV/VIS-Spektren der beiden Verbindungen weisen keine auffälligen Merkmale auf; die Intensität der Absorption steigt bei zunehmender Energie langsam an. Ein Vergleich der IR-Spektren von **1**, **2** und vom eingesetzten Thiol belegen, daß die C-H-Schwingungsfrequenzen durch die Koordination des Thiolatoliganden an das Fe-Zentrum nicht signifikant verschoben werden.

Die spektroskopischen und die Strukturdaten weisen nach, daß die Eisenzentren in **1** und **2** vorwiegend zweifach koordiniert vorliegen und nur minimal mit den  $\pi$ -Elektronen der *ortho*-Mesitylgruppe des Thiolatoliganden wechselwirken. Die relativ kleinen Ligand-Metall-Ligand-Winkel von ca. 120° in **1** und **2** sind zurückzuführen auf: 1) die niedrige Valenzelektronenzahl

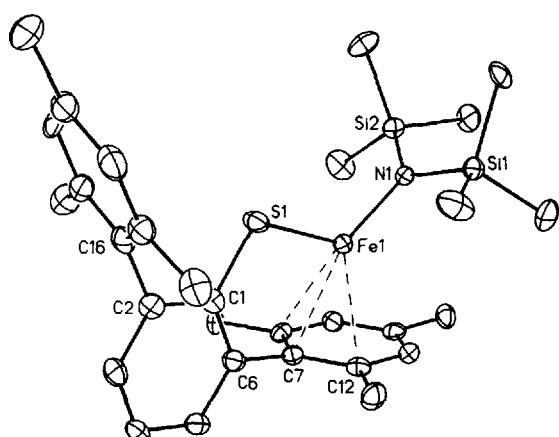


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [ $^\circ$ ] mit Werten für das zweite, unabhängige Moleköl in Klammern: Fe-S 2.314(2) [2.308(2)], Fe-N 1.913(6) [1.923(5)], Fe-C7 2.457 [C37 2.423], Fe-C8 2.551 [C38 2.518], Fe-C12 2.519 [C42 2.533], S-Fe-N 118.9(2) [120.8(2)], Fe-S-C 107.8(3) [105.7(2)].

( $10\text{ e}^-$ ) am Eisenzentrum, d. h. mehrere Metallorbitale sind unbesetzt und können Elektronendichte aufnehmen; 2) den flexiblen Winkel zwischen den Liganden am Eisenatom, der leicht vom Idealwert ( $180^\circ$ ) abweichen kann; 3) die leicht mögliche Rotation um die M-S-Bindung durch die organischen Substituenten viele Orientierungen einnehmen können (abhängig von sterischen Zwängen), wobei Fe  $\cdots$  C-Wechselwirkungen auftreten.

Offensichtlich ermöglichen die einzigartigen sterischen und elektronischen Eigenschaften des S(2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-Liganden die zweifache Koordination der Eisenzentren in **1** und **2**. Auch wenn der Fe-Mo-Cofaktor der Nitrogenase keine sperrigen Nichtprotein-Substituenten und nur einen Thiolatoliganden (Cystein) enthält, führt die Proteinumgebung – wie die Thiolatoliganden in **1** und **2** – zu einem stabilisierenden Effekt, der niedrige Koordinationszahlen von Eisenzentren ermöglicht<sup>[3]</sup>. Natürlich ist **2** keine Modellverbindung für die Bindungsstelle des N<sub>2</sub>-Moleküls im Fe-Mo-Cofaktor, doch belegen beide Komplexe, daß es möglich ist, stabile durch S-Liganden zweifach koordinierte Eisenzentren herzustellen.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Luft- und Wasserausschluß durchgeführt. I(2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) [10] und [Fe{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>n</sub> [1c] wurden nach bekannten Verfahren hergestellt.

HS(2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>): I(2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (4.4 g, 10 mmol) wurden in 80 mL THF gelöst und mit einem Trockenreis/Aceton-Bad gekühlt, danach gibt man 10 mmol nBuLi (6.25 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan) mit einer Spritze zu. Die Lösung wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  1 h gerüttelt und währenddessen ein dreifacher Überschuß an Schwefel (0.86 g, 30 mmol) zugegeben. Nach weiteren 2 h Röhren bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde die tiefrote Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und auch langsam zu einer mit einem Eibad gekühlten Suspension von LiAlH<sub>4</sub> (2.5 g) in 10 mL Diethylether gegeben. Nach weiteren 10 h Röhren wurde der Überschuß an LiAlH<sub>4</sub> mit 10 mL Wasser vernichtet; anschließend wurden 50 mL 10proz. HCl zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase anschließend mit  $2 \times 70$  mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 1 h über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet, danach filtriert, das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand aus Ethylacetat in Form eines farblosen Feststoffs umkristallisiert. Ausbeute: 60%, Schmp. 213–215 °C. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2545 w ( $\nu(\text{S-H})$ ), 585m, 570w, 545w, 505w, 482w, 457w, 345m; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, 25 °C):  $\delta$  = 2.05 (s, 12 H, o-Me), 2.36 (s, 6 H, p-Me), 3.05 (s, 1 H, S-H), 7.00 (s, 4 H, m-H (Mes)), 7.06 (2 H, d, m-H(Ph), <sup>4</sup>J = 9 Hz), 7.26 (1 H, p-H, <sup>4</sup>J = 9 Hz).

**1:** HS(2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (0.69 g, 2 mmol) wurden in 40 mL einer 1:1-Mischung von Hexan/Toluol gelöst und unter Röhren tropfenweise mit einer Kanüle zu einer Lösung von [Fe{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>n</sub> (0.75 g, 2 mmol) in 10 mL Hexan gegeben. Innerhalb von 2 h wurde die Lösung blau-gelb und nach der Filtration und der Reduktion des Lösungsmittelvolumens auf ca. 3 mL auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach ca. 15 h bildeten sich große, gelbe Kristalle von **1** in 60% Ausbeute. Schmp. 150 °C,  $\mu$  = 4.5  $\mu$ <sub>B</sub> bei 25 °C. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 695s, 665s, 630w, 610w, 585w, 460m, 410w, 355m.

**2:** HS(2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (0.69 g, 2 mmol) wurde in 25 mL Hexan suspendiert und [Fe{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>n</sub> (4 mL einer 0.247 M Lösung in Toluol) tropfenweise mit einer Spritze zugegeben. Nach 2 h Röhren verfärbte sich diese Lösung tiefrot. Anschließend wurde das Lösungsmittelvolumen unter reduziertem Druck verringert, um die Kristallisation auszulösen, die Mischung filtriert und 24 h auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt, wonach **2** in Form von roten Nadeln quantitativ erhalten werden konnte. Schmp. 250–253 °C,  $\mu$  = 4.3  $\mu$ <sub>B</sub> bei 25 °C. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 585w, 542w, 462m, 387m, 339m; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, isotrope Verschiebungen bei ca. 25 °C):  $\delta$  = 49.48 (br. s, 2 H), 41.28 (br. s, 6 H), 6.9 (s, 12 H), -22.36 (br. s, 4 H), -24.55 (br. s, 1 H).

Eingegangen am 28. Oktober 1993 [Z 6463]

- [1] a) N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1300; b) R. A. Andersen, A. Haaland, K. Rypdal, H. V. Volden, *ibid.* **1985**, 1807; c) R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1782; d) P. P. Power, *Comments Inorg. Chem.* **1989**, 3, 77.
- [2] a) P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthorne, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 24, 1; b) D. C. Bradley, M. B. Hursthorne, R. J. Smallwood, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 872; c) Y. W. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7076; d) H. L. Van Gaal, F. L. A. Van Den Bekerom, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, 237; e) T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 855; f) J. Hvoslef, H. H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *ibid.* **1983**, 1438; g) D. M. Roddick,

T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 945; h) H. Chen, M. M. Olmstead, D. C. Pestana, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1783; i) S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. Z. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 160.

[3] a) J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, 360, 553; b) *Science* **1992**, 257, 1677; c) M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *ibid.* **1993**, 260, 792; d) EXAFS-Untersuchungen (Mo- und Fe-Kante) an kristalliner Nitrogenase stimmen mit der Struktur im Kristall überein: J. Chen, J. Christiansen, N. Campobasso, J. T. Bolin, R. C. Titsworth, B. J. Hales, J. J. Rehr, S. P. Cramer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1592.

[4] Kristallstrukturanalyse: (130 K), Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å, **1**) oder Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 1.54178 Å, **2**). **1**:  $a$  = 9.162(4),  $b$  = 15.546(9),  $c$  = 46.720(14) Å, orthorhomatische Raumgruppe *Pbc2*<sub>1</sub>,  $Z$  = 8, 5796 Reflexe mit ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R$  = 0.058. **2**:  $a$  = 10.324(3),  $b$  = 11.142(3),  $c$  = 18.551(5) Å,  $\alpha$  = 80.78(2),  $\beta$  = 85.53(2),  $\gamma$  = 70.59(2) $^\circ$ , Raumgruppe *P1*,  $Z$  = 2, 3520 Reflexe mit ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R$  = 0.083. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstruktuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58172 angefordert werden.

[5] D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, C. Murphy, D. G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos, A. Kastikas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3350.

[6] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 418.

[7] a) P. P. Power, S. C. Shoner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 330; b) P. P. Power, K. Ruhlandt-Senge, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1992**, 129, 594.

[8] a) J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper and Row, New York, 1983, S. 283; b) J. E. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, 1985, S. 19.

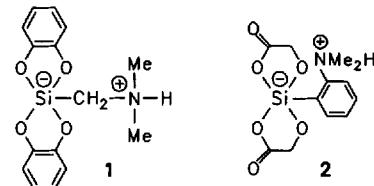
[9] A. J. Deeming in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1984, Kap. 31.3.

[10] C. F. Du, H. Hart, K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3162.

### Das erste zwitterionische, optisch aktive Disilicat mit pentakoordiniertem Silicium \*\*

Reinhold Tacke\*, Mathias Mühlleisen und Peter G. Jones

Das Studium von Verbindungen mit höherkoordinierten Siliciumatomen ist derzeit einer der Forschungsschwerpunkte in der Siliciumchemie<sup>[1]</sup>. Besonders intensiv wurden in den letzten Jahren ionische  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate untersucht. Mit der systematischen Bearbeitung der Stoffklasse der spirocyclischen zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate hat sich dieses Arbeitsgebiet in jüngster Zeit erweitert<sup>[2, 3]</sup>. Bei den letztgenannten Verbindungen handelt es sich um neutrale, molekulare  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate, in denen zwei Diolato(2-)Liganden und ein Ammonio-substituierter organischer Rest an das Si-Koordinationszentrum gebunden sind. Die bisher eingesetzten zweizähnigen Diolato(2-)Liganden leiten sich von Diolen des Brenzkatechin- und des Glycolsäure-Typs ab. Die Zwitterionen **1**<sup>[2a]</sup> und **2**<sup>[2b]</sup>, die sich als molekulare Einkernkomplexe des pentakoordinierten Siliciums auffassen lassen, sind typische Beispiele dieser Stoffklasse.



[\*] Prof. Dr. R. Tacke, Dipl.-Chem. M. Mühlleisen  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608-4290

Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig

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