

scheidend von denen mit **1a–e**, bei denen nach dem ersten Cyclisierungsschritt keine vorzeitige Abspaltung stattfindet. Vermutlich entsteht mit **5** zunächst ein *cis/trans*-Gemisch aus **8a**, das einfach zu **6** cyclisieren kann, und **8b**, das bevorzugt mit Methanol reagiert und eher **7** als das gespannte *trans*-Bicyclo[3.3.0]octan bildet^[12]. Aus **9** und **10** wurden unter den oben angegebenen Bedingungen die Verbindungen **11** (54%, 2:1-Diasteromerengemisch) bzw. **12** (38%, 2:1:1-Diastereomerengemisch) sowie die Abspaltprodukte **13** (14%) bzw. **14** (34%) erhalten. Wie wir vor kurzem zeigten, werden durch Acylpalladierung fünfgliedrige Ringe schneller gebildet als sechsgliedrige^[3b]. Folglich sollte die vorzeitige Esterbildung mit der zweiten Cyclisierung konkurrieren, falls hierbei ein Sechsring gebildet wird. Verallgemeinert heißt das, daß die relative Effektivität der Kaskadencyclisierung unter Carbonylierung hinsichtlich Produktausbeute und -verhältnis in der Reihe [6-5]->[5-6]->[5-5]- ≥ [6-6]-Kaskadenreaktion abnimmt.

Eingegangen am 14. Mai 1996 [Z9119]

Stichworte: Carbonylierungen · Cyclisierungen · Kaskadenreaktionen · Katalyse · Pallacyclen

- [1] Acylpalladierung definieren wir als Addition einer Acylpalladiumgruppe an Alkene und Alkine.
- [2] Kaskadenartige, unter Ringschluß verlaufende Carbopalladierungen wurden nach der Art der Cyclisierung in mehrere Kategorien eingeteilt: a) E. Negishi, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *74*, 323; b) L. E. Overman, *ibid.* **1992**, *74*, 1813; c) neuere Übersichtsartikel: A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379; E. Negishi, C. Copéret, S. Ma, F. Liu, S.-Y. Liou, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365.
- [3] a) Richtungweisende Arbeiten: J. A. Miller, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6761; J. M. Tour, E. Negishi, *ibid.* **1985**, *107*, 8289; b) neuere Untersuchungen: E. Negishi, C. Copéret, S. Ma, T. Mita, T. Sugihara, J. M. Tour, *ibid.* **1996**, *118*, 5904; E. Negishi, S. Ma, J. Amanfu, C. Copéret, J. A. Miller, J. M. Tour, *ibid.* **1996**, *118*, 5919.
- [4] Die Copolymerisation von Alkenen und CO verläuft über eine Sequenz aus mehreren intermolekularen Acylpalladierungen ohne Ringschluß; a) richtungweisende Arbeiten: J. Tsuji, S. Hosaka, *J. Polym. Lett.* **1965**, *3*, 705; A. Sen, T. W. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3520; b) neuere Übersichtsartikel: A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 303; E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663.
- [5] Synthese von **1a**: Crotonsäureethylester wurde mit 2-Iodbenzylbromid zu Ethyl-2-(2-iodbenzyl)-3-butenoat alkyliert, das nach dem gleichen Verfahren mit MeI alkyliert wurde. Durch Reduktion der Estergruppe mit *iBu*₂AlH, anschließende Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat/Celite und Olefinierung mit CH₂=PPh₃ wurde **1a** erhalten. Zur α -Alkylierung von Estern siehe J. L. Herrmann, G. H. Kieczykowski, R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2433.
- [6] ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktgemisches.
- [7] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-84“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [8] Kristalle von **3** wurden durch Umkristallisation aus Methanol/Pentan erhalten; Lit. [7].
- [9] Beispiele für Kaskadencyclisierungen unter Knüpfung von fünf C-C-Bindungen: a) B. M. Trost, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 701; b) T. Sugihara, C. Copéret, Z. Owczarczyk, L. S. Harring, E. Negishi, *ibid.* **1994**, *116*, 7923.
- [10] Die Konfiguration von **4** wurde durch ¹H,¹H-COSY-, ¹H-HMQC-, ¹H-HMBC- und NOESY-MRM-Experimente bestimmt und durch Kristallstrukturanalyse bestätigt [7]. Zu den NMR-Techniken siehe H. Günther, *NMR Spectroscopy. Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, 1995.
- [11] Die Zahlen in eckigen Klammern beziehen sich auf die Größe der im Verlauf der Kaskadenreaktion gebildeten Ringe in der Reihenfolge ihrer Bildung.
- [12] Beispiele für die übergangsmetallvermittelte Synthese von *trans*-Bicyclo[3.3.0]octanen: a) C. J. Rousset, D. R. Swanson, F. Lamaty, E. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5105; b) W. A. Nugent, D. F. Taber, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6435; c) E. Negishi, D. Choueiry, T. B. Nguyen, D. R. Swanson, N. Suzuki, T. Takahashi, *ibid.* **1994**, *116*, 9761.

[Cu₄Mn₄(SiC₃H₇)₁₂S]²⁻, ein neuartiger achtkerniger Heterodimetallkomplex aus einem Metallwürfel mit eingeschlossenem μ_4 -Sulfidion und kantenverbrückenden Thiolatoliganden**

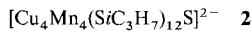
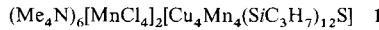
Hans-Oscar Stephan, Mercouri G. Kanatzidis und Gerald Henkel*

Professor Peter Sartori zum 65. Geburtstag gewidmet

Thiolatokomplexe der Übergangsmetalle werden schon seit etwa 25 Jahren intensiv untersucht^[1]. Unter den vielen bekannten sind allerdings überraschend wenige, die verschiedene Metallatome enthalten^[2–4]. Derartige Komplexe sollten jedoch hinsichtlich ihrer strukturellen und chemischen Eigenschaften und wegen spezifischer Reaktivitätsmuster, die sich aus der Kombination unterschiedlicher Metallatome ergeben, ganz besonders interessant sein.

Bei Synthesen von Dimetallthiolaten haben wir unterschiedliche Reaktionen homometallischer Thiolatokomplexe mit Verbindungen anderer Metalle wie einfachen Metallhalogeniden als Heterometallquellen untersucht. Die Strategie zum Aufbau höherkerniger Komplexe durch gezielte Umsetzung ein- und zweikerniger Metallthiolate mit Metallhalogeniden hat sich bereits bei der Synthese von Homometallkomplexen wie [Fe₄(SPh)₆Cl₄]²⁻^[5] und [Mn₄(SiC₃H₇)₆Cl₄]²⁻^[6] sowie der gemischten Indium-Kupfer-Komplexe [Cu₆In₃(SEt)₁₆]⁻^[3a] und [(PPh₃)₂CuIn(SEt)₄]^[3b] bewährt.

Wir berichten nun über Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften des neuartigen, achtkernigen Anions **2**, das sich bei der Umsetzung von (Me₄N)₆[Mn₂(SiC₃H₇)₆]^[6] mit zwei Äquivalenten CuCl in Acetonitril bei Raumtemperatur bildet und als Doppelsalz **1** isoliert werden kann. Verbindung **1** kann



auch nach Reaktion der Komponenten im Verhältnis 1:2.5 (Mn²⁺:Cu-Verbindung) unter solvothermalen Bedingungen bei 80 °C erhalten werden. In beiden Fällen entsteht ein gelbes, mikrokristallines Nebenprodukt, das bisher noch nicht identifiziert werden konnte^[7].

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt^[8], enthalten Kristalle von **1** neben [MnCl₄]²⁻-Ionen überraschenderweise auch das achtkernige Anion **2**, dessen Struktur in Abbildung 1 zu sehen ist. Dieses enthält einen verzerrten Cu₄Mn₄-Würfel (mittlere Kantenlänge 3.092 Å), der sich aus zwei ineinander gestellten, unterschiedlich großen Cu₄- und Mn₄-Tetraedern zusammensetzt. Das Zentrum des Würfels wird von einem μ_4 -S-Atom eingenommen, das an die Manganatome im Abstand von 2.475 Å (Mittelwert) gebunden ist.

Wegen der etwas größeren Kantenlänge im Cu₄-Tetraeder sind die Cu-S-Abstände im Mittel 2.853 Å lang und deshalb

* Prof. Dr. G. Henkel, Dr. H.-O. Stephan
Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg
Telefax: Int. + 203/3792110
E-mail: biohenkel@uni-duisburg.de

Prof. Dr. M. G. Kanatzidis
Department of Chemistry, Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H.-O. S. dankt der DFG für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken Prof. Cowen für seine Hilfe bei den magnetischen Messungen und viele hilfreiche Diskussionen.

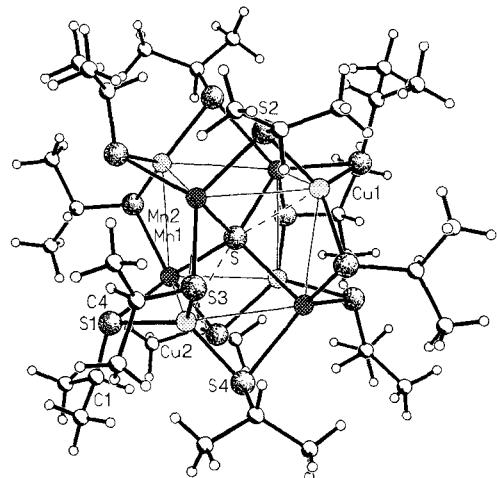


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Mittelwerte): Mn-S 2.506, Cu-S 2.200, Cu···S 2.853, Mn···Cu 3.092, S-Mn-S 108.8, S-Cu-S 118.6.

vom Charakter her nichtbindend. Daneben ist jedes Metallatom an drei Thiolatliganden gebunden, so daß tetraedrische (Mangan) und trigonal-planare (Kupfer) Koordinationszentren vorliegen. Die mittleren Metall-Schwelef-Bindungslängen von 2.506 und 2.200 Å liegen dabei in Bereichen, wie sie für tetraedrische MnS_4^- - bzw. trigonal-planare CuS_3 -Einheiten erwartet werden^[6, 9].

Da jeder Thiolatligand gleichzeitig an ein Mangan- und an ein Kupferatom gebunden ist, sind alle Kanten des zentralen Metallwürfels in **2** von Schwelefatomen verbrückt. Der Raumbedarf der Isopropylgruppen wirkt sich dabei so auf die Brückenknoten aus, daß sie ein leicht verzerrtes S_{12} -Ikosaeder bilden (Abb. 2). Offensichtlich ist eine kuboktaedrische Anordnung

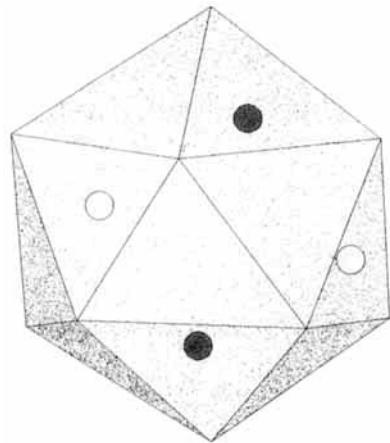


Abb. 2. Darstellung der ikosaedrischen Schwefelanordnung im $\text{Mn}_4\text{Cu}_4\text{S}_{13}$ -Gerüst von **2**.

des Schwefels hier weniger günstig. Auf die Flächen des Metallwürfels bezogen verteilen sich die Brückenzweige so, daß die vier zugehörigen S-C-Bindungen entweder parallel oder senkrecht zur Mn_2Cu_2 -Ringebene stehen. Wegen der alternierenden Abfolge besetzen die α -Kohlenstoffatome dabei die Ecken eines verzerrten Kuboktaeders.

Bei etwas anderem Blickwinkel läßt sich in **2** das ungewöhnliche Komplexion $[\text{Mn}_4(\text{SR})_{12}\text{S}]^{6-}$ identifizieren, das vier MnS_4^- -Tetraeder enthält, die eine gemeinsame Ecke haben. Sein Mn_4S_{13} -Gerüst ist ein Minimalausschnitt der kubisch dichtest gepackten Sphaleritstruktur mit einem Sulfidion im Zentrum, das von einem vollständigen Satz direkter Schwefelnachbarn umgeben ist. Dieser Ausschnitt konnte hier erstmals als isolierte Einheit in einem Komplex stabilisiert werden. Weitere Komplexe mit ähnlichen M_4X_{13} -Fragmenten als Ausschnitte größerer M-X-Gerüste ($X = \text{S}, \text{Se}$) sind $[\text{Cd}_{17}(\text{SPh})_{28}(\mu_4-\text{S})_4]^{2-}$ ^[10] und $[\text{Cd}_8(\text{SePh})_{16}(\mu_4-\text{S})]^{2-}$ ^[11]. Das S_{12} -Polyeder in **2** ist im Vergleich zu den Kuboktaeder-Einheiten der Sphaleritstruktur etwas verzerrt. Seine Struktur geht aus der des regulären Kuboktaeders hervor, wenn man die Atome auf den Dreiecksflächen im Sinne einer Rotation um die jeweiligen Flächennormalen geringfügig dreht. Die Mn^{2+} -Ionen besetzen dabei die Hälfte der Tetraederlücken innerhalb der S_{13} -Fragmente (T⁺-Satz), während die Cu^{2+} -Ionen auf Dreiecksflächen der verbleibenden S_4^- -Tetraeder (T⁻-Satz) liegen.

So weit wir wissen, ist **2** das erste Komplexanion, das aus einem Metallwürfel mit einem Sulfidion im Zentrum und kantenverbrückenden Thiolatliganden besteht. Es wurden jedoch Cubankomplexe mit thiolatverbrückten Cu_8^{I} -Gerüsten und trigonal-planaren Cu_8^{II} -Koordinationszentren der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cu}_6^{\text{II}}\text{Cu}_8^{\text{I}}(\text{SC}(\text{Me})_2\text{R})_{12}\text{Cl}]^{n+}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{NH}_2$, $n = 7$ ^[12]; $\text{R} = \text{CO}_2^-$, $n = -5$ ^[13]; $\text{R} = \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2^-$, $n = -5$ ^[14]) beschrieben, deren Zentren von Chloridionen besetzt sind. Die zweiwertigen Kupferionen werden dabei von den Thiolat- und Amin- oder von den Thiolat- und Carboxylat-Donorfunktionen der Liganden gebunden. In jüngster Zeit wurde über einen schwefelverbrückten Cu_8^{I} -Würfel mit eingeschlossenem μ_8 -S-Ion und trigonal-planarer Koordination des Kupfers in der Verbindung $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{P}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2)_6(\mu_8-\text{S})]$ berichtet^[15]. Interessanterweise sind ähnliche Komplexe mit tetraedrisch aufgebauten MS_4^- -Zentren noch unbekannt^[16]. Das Metall-Chalkogen-Gerüst der Verbindung $[\text{Cd}_8(\text{SePh})_{16}(\mu_4-\text{S})]^{2-}$ ^[11] ist eine erweiterte Variante des Gerüsts von **2**. Die vier zusätzlich gebundenen Chalkogenliganden bauen die für **2** charakteristischen trigonal-planaren Metallkoordinationszentren hier zu einem zweiten Satz tetraedrisch koordinierter Metallatome aus, die nun außerhalb des S_{12} -Ikosaeders liegen.

Wegen der ungewöhnlichen Strukturmerkmale von **1** haben wir die magnetischen Suszeptibilitäten im Temperaturbereich von 5 bis 300 K bestimmt, die zwischen 200 und 300 K mit dem Curie-Weiß-Gesetz mit $\theta = -32$ K beschrieben werden können (Abb. 3). Das magnetische Verhalten wird dabei von den Beiträgen der stark paramagnetischen $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ -Ionen bestimmt.

Versuche, diese Beiträge unter Annahme isolierter Zentren ($\mu_{\text{eff}} = 5.92 \mu_B$) durch Subtraktion zu eliminieren, führen bei tiefen Temperaturen zu physikalisch nicht sinnvollen Suszepti-

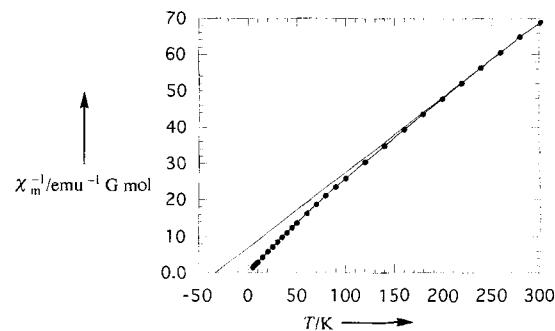


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von **1**.

bilitäten für **2**. Deshalb müssen wir davon ausgehen, daß die $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ -Ionen schwach antiferromagnetisch entweder mit den Manganzentren in **2** und/oder mit sich selbst koppeln. Trotz dieser Einschränkungen bekommen wir jedoch bei höheren Temperaturen bis hinauf zu ca. 200 K sehr wichtige Einblicke in die magnetischen Eigenschaften von **2**, da die schwachen Wechselwirkungen der $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ -Ionen hier klein im Vergleich zu den Austauschwechselwirkungen innerhalb von **2** sind und daher vernachlässigt werden können^[17]. Bei Raumtemperatur berechnet sich μ_{eff} für **1** zu $11.1 \mu_B$. Da der theoretische Wert für sechs nicht gekoppelte Mn^{2+} -Zentren $14.5 \mu_B$ beträgt, sollten die Manganatome in **2** antiferromagnetisch gekoppelt sein. Ein ähnliches Verhalten ist auch typisch für die Komplexionen $[\text{Mn}_4\text{Te}_4(\text{TeC}_3\text{H}_7)_4]^{4-}$ ^[18] und $[\text{Mn}_2(\text{SPh})_6]^{2-}$ ^[19].

In dieser Arbeit haben wir die Synthese und einige Eigenschaften des neuartigen, achtkernigen Dimetall-Komplexions **2** beschrieben, dessen herausragendes Merkmal das cubanartige Mn_4Cu_4 -Gerüst ist. Die Verbindung gehört zu einer neuen Klasse gemischter Sulfid-Thiolato-Komplexe und ist das erste Beispiel für einen Metallwürfel mit einem μ_4 -S-Liganden im Zentrum.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in Handschuhkästen oder in evakuierbaren Glasapparaturen unter Stickstoff durchgeführt.

$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{SiC}_3\text{H}_7)_6]$ [6] (1.42 g, 2 mmol) wurde in 50 mL Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von festem CuCl (0.40 g, 4 mmol) wurde die rote Lösung etwa 24 h gerührt, wobei die Farbe nach gelb umschlug. Anschließend wurde von einer geringen Menge eines unlöslichen Niederschlags abfiltriert, das Filtrat auf ein Drittel des Ausgangsvolumens eingeengt und mit dem gleichen Volumen Diethylether überschichtet. Innerhalb weniger Tage fielen orangegelbe Kristalle von **1** sowie gelbe Kristalle eines Nebenprodukts [7] aus. Ausbeute: 65% (bezogen auf Cl); C, H, N, S-Analyse für **1**: gef. (%): C 32.08, H 7.00, N 3.74, S 18.56; ber. (%): C 32.19, H 6.92, N 3.80, S 18.65.

1 konnte auch auf folgendem Wege erhalten werden: $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2(\text{SiC}_3\text{H}_7)_6]$ (159 mg, 0.23 mmol) wurde mit CuCl (57 mg, 0.58 mmol) gemischt, gemörsert und in eine dickwandige Pyrex-Ampulle überführt. Nach Zugabe von 1 mL Acetonitril wurde die Ampulle mit flüssigem Stickstoff abgekühlt, unter Vakuum abgeschmolzen und bei 80 °C getempert. Nach 3 d entstanden orangegelbe hexagonale plättchenförmige Kristalle sowie ein gelbes Nebenprodukt [7].

Ein eingegangen am 19. März 1996 [Z 8933]

Stichworte: Kupferverbindungen · Magnetische Eigenschaften · Manganverbindungen · Schwefelverbindungen

- [1] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769.
- [2] $[\text{Au}_2\text{Ag}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2-}$, $[\text{Au}_2\text{Cu}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2-}$, $[\text{Au}_3\text{Cu}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{2-}$, und $[\text{Ag}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_6]^{3-}$: G. Henkel, B. Krebs, P. Betz, H. Fietz, K. Saatkamp, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1326.
- [3] a) $[\text{Cu}_6\text{In}_3(\text{SET})_6]^-$: W. Hirpo, S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 557; b) $[(\text{PPh}_3)_4\text{CuIn}(\text{SET})_4]$: W. Hirpo, S. Dhingra, A. Sutorik, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1597.
- [4] $[\text{Eu}_2\text{M}_2(\text{SPN})_6(\text{py})_6]$ ($M = \text{Cd}, \text{Hg}$) und $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{SPH})_8(\text{thf})_6]$: M. Brewer, J. Lee, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5919.
- [5] D. Coucouمانis, M. Kanatzidis, E. Simhon, N. C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6264.
- [6] H.-O. Stephan, G. Henkel, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 501.
- [7] Mikroanalysen (EDS-Methode) und der charakteristische Geruch bei der Hydrolyse an der Luft deuten auf einen Kupfer-Thiolat-Komplex hin.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **1**: Siemens P4RA Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, 150 K, empirische Absorptionskorrektur, SHELLXL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinst-Quadrat-Verfeinerung; $C_{60}\text{H}_{15}\text{Cl}_8\text{Cu}_4\text{Mn}_6\text{N}_6\text{S}_{13}$, $M_r = 2246.09$, trigonal, Raumgruppe $P\bar{3}1m$, $a = 14.814(9)$ \AA , $c = 14.164(7)$ \AA , $V = 2691.91 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.386$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.94 \text{ mm}^{-1}$, Kristalldimensionen ca. $0.65 \times 0.37 \times 0.33 \text{ mm}^3$, ω -scan, $2\theta_{\text{max.}} = 54^\circ$, 9373 Reflexe, davon 1536 symmetrieeinabhängig ($R_{\text{merge}} = 0.031$), $R(R_w) = 0.0610$ (0.0562) für 1288 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 147 Variable, alle Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome berechnet und mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktions-

parameter. Anion **2** weist eine dreizählige Achse auf, auf der die Atome Mn1, S und Cu1 liegen (vgl. Abb. 1); die kristallographische Punktsymmetrie der Lage ist wegen einer Fehlordnung allerdings $\bar{3}m$. Die Fehlordnung konnte vollständig modelliert werden. Im endgültigen Strukturmodell wurden die mittleren M-S-Bindungsängen chemisch äquivalenter Metalzentren so verfeinert, daß sie innerhalb von 2σ übereinstimmen. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59401 angefordert werden.

- [9] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, I. G. Dance, *Polyhedron* **1984**, *5*, 535.
- [10] G. S. H. Lee, D. C. Craig, I. Ma, M. L. Scudder, T. D. Bailey, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4863.
- [11] G. S. H. Lee, K. J. Fisher, D. C. Craig, M. L. Scudder, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6435.
- [12] H. J. Schugar, C. Ou, J. A. Thich, J. A. Potenza, R. A. Lalancette, W. Furey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3047; H. J. Schugar, C. Ou, J. A. Thich, J. A. Potenza, T. R. Felthouse, M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, W. Furey, Jr., R. A. Lalancette, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 543.
- [13] P. J. M. W. L. Birker, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3502.
- [14] P. J. M. W. L. Birker, H. C. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6890; P. J. M. W. L. Birker, H. C. Freeman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 312.
- [15] C. W. Liu, T. Stubbs, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9778.
- [16] Im Komplexion $[\text{Cd}_8(\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH})_{12}(\mu_8\text{-I})]^{3+}$ variiert die Koordinationszahl der Cadmiumatome zwischen fünf und sieben: H. B. Bürgi, H. Gehrer, P. Strickler, F. K. Winkler, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *59*, 2558.
- [17] Zu Vergleichszwecken wurden auch das magnetische Verhalten von $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{MnCl}_4]$ und $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{MnCl}_4]$ untersucht. $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{MnCl}_4]$ ($\mu_{\text{eff}} = 5.91 \mu_B$) verhält sich im gesamten Temperaturbereich wie ein nahezu perfektes paramagnetisches Material. Im Gegensatz dazu sind die Manganatome in $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{MnCl}_4]$ schwach antiferromagnetisch gekoppelt, wobei μ_{eff} den Bereich von $5.1 \mu_B$ (bei 5 K) bis $5.91 \mu_B$ (bei 300 K) überstreicht. Hier ist der kürzeste $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abstand etwa 7.8 \AA lang ($(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{MnCl}_4]$ ist isotyp mit $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{ZnCl}_4]$; *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 611). In Kristallen von **1** betragen die kürzesten Abstände zwischen den Manganatomen in $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ und denen in **2** 8.6 \AA . Die zwischen den $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ -Ionen untereinander sind mit 8.5 \AA ähnlich groß. Aus diesem Grunde halten wir es für gerechtfertigt anzunehmen, daß sich die $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ -Ionen in **1** bei Raumtemperatur – wie auch in $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{MnCl}_4]$ – wie nahezu ideale Paramagnete verhalten.
- [18] H.-O. Stephan, C. Chen, G. Henkel, K. Griesar, W. Haase, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 886.
- [19] H.-O. Stephan, K. Griesar, W. Haase, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1620.

Nachweis der enzymkatalysierten Bildung von Carboxybiotin durch Messung von ^{15}N , ^{13}C - und ^{13}C , ^{13}C -Spin-Spin-Kopplungen**

Stefan Berger*, Annett Braune, Wolfgang Buckel*, Ulrich Härtel und Man-Ling Lee

Professor Anton Rieker zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Wirkungsweise von Biotin als prosthetischer Gruppe in carboxylierenden, trans- und decarboxylierenden Enzymen ist zwar bekannt, der genaue Mechanismus aber, nach dem Biotin **1** in Carboxybiotin **2** (Schema 1) umgewandelt wird, ist immer noch Gegenstand intensiver Debatte^[1]. Selbst der Nachweis von Carboxybiotin während dieser Reaktionen ist bisher nur indirekt geführt worden. Die Fragestellung wurde erst kürzlich

[*] Prof. Dr. S. Berger, Dr. M.-L. Lee
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/288917
E-mail: Berger@ps151.chemie.uni-marburg.de
Prof. Dr. W. Buckel, Dipl.-Biol. A. Braune, Dr. U. Härtel
Fachbereich Biologie der Universität
D-35032 Marburg

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