

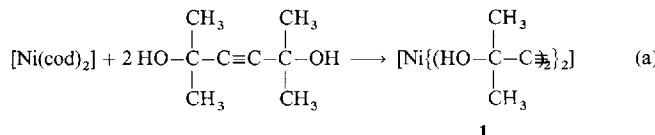
- [1] P. Jutzi, U. Gilge, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, 159–162.
- [2] F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 842–844.
- [3] F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, C11–C14.
- [4] F. E. Hahn, M. Tamm, T. Lügger, unveröffentlicht.
- [5] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432–4438.
- [6] 4: Korrekte Elementaranalyse. Zur Synthese werden 10 g (74 mmol) 4-Hydroxybenzoxazol [7] bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in 200 mL wasserfreiem THF gelöst. Dazu gibt man langsam mit einer Spritze 60 mL *n*BuLi (150 mmol, 2.5 M Lösung in Hexan). Während der Zugabe der ersten Hälfte des *n*BuLi beginnt das monolithierte Salz auszufallen. Dieser Niederschlag löst sich aber bei weiterer *n*BuLi-Zugabe wieder auf. Danach wird noch 3 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend gibt man 20 mL  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (158 mmol) zur Reaktionsmischung und röhrt die klare braune Lösung ca. 12 h bei Raumtemperatur. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man versetzt mit 100 mL *n*-Hexan und filtriert vom unlöslichen LiCl. Die braune *n*-Hexan-Lösung wird eingengegnet; 4 erhält man durch Destillation bei  $85^{\circ}\text{C}/0.06$  mbar als farbloses Öl. Ausbeute 18.73 g (91%). IR (KBr-Film):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2125$  (NC);  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.09$  (t, 1 H; Ar-H), 6.52 (d, 2 H; Ar-H), 0.32 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.3$  (NC), 152.4 (Ar-C-O), 129.1 (p-Ar-C), 113.1 (o-Ar-C), 0.1 (Si-C), das Signal Ar-C-NC wurde nicht beobachtet.
- [7] E. Sorkin, W. Roth, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 1736–1741.
- [8] 5: Korrekte Elementaranalyse. Ausgewählte analytische Daten: Grünes Öl, Ausbeute 8.1 g (96%); IR (KBr-Film):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2149$  (s, NC), 2060 (s, CO), 1992 (sh, CO), 1945 (vs, br, CO);  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.06$  (t, 1 H; Ar-H), 6.50 (d, 2 H; Ar-H), 0.32 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 217.1$  (*trans*-CO), 214.8 (*cis*-CO), 174.0 (NC), 152.7 (Ar-C-O), 129.1 (p-Ar-C), 113.0 (o-Ar-C), 0.1 (Si-C), das Signal Ar-C-NC wurde nicht beobachtet; MS (70 eV):  $m/z$  471 ( $M^+$ , 8.0%), 331 ( $M^+ - 5\text{CO}$ , 100%).
- [9] Mischung **6a/6b**: Zur Synthese werden 8.1 g (17 mmol) **5** in 50 mL wasserfreiem Methanol gelöst. Dazu gibt man eine Spatelspitze KF und röhrt 2 d bei Raumtemperatur. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt; man erhält ein farbloses Pulver. Nach chromatographischer Reinigung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4%  $\text{H}_2\text{O}$ , Methanol:Diethylether 1:1) verbleiben 5.3 g (95%) einer Mischung **6a/6b**. Ausgewählte analytische Daten: IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3526$  (m, NH **6b**), 3379 (m, OH **6a**, **6b**), 2128 (s, NC **6a**), die Banden für die CO-Absorptionen konnten nicht aufgelöst oder zugeordnet werden;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 13.68$  (s, br, 1 H; NH **6a**), 9.57 (s, 3 H; OH **6a**, **6b**), 7.25 (d, 2 H; Ar-H **6b**), 7.10 (t, 1 H; Ar-H **6a**), 6.89 (t, 1 H; Ar-H **6b**), 6.56 (d, 2 H; Ar-H **6a**);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{COD}$ ):  $\delta = 230.0$  (Carben-C), 222.7 (*trans*-CO **6b**), 218.8 (*trans*-CO **6a**), 218.2 (*cis*-CO **6b**), 216.0 (*cis*-CO **6a**), 175.6 (NC **6a**), 155.9, 130.7, 107.4, 106.9 (Ar-C **6a**), 156.0, 126.1, 114.4, 121.1, 111.6, 102.3 (Ar-C **6b**); MS (70 eV):  $m/z$  327 ( $M^+$  **6a**, **6b**, 17.0%), 187 ( $M^+ - 5\text{CO}$ , 100%).
- [10] a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, 1983; b) B. Crociani in *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 1 (Hrsg.: P. S. Brateman), Plenum Press, New York, 1985.
- [11] Korrekte Elementaranalyse für **7–10**: **7**:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 1:2-Triethylamin-Addukt):  $\delta = 7.02$  (m, 3 H; Ar-H), 2.88 (quart, 12 H;  $\text{NCH}_3$ ), 1.15 (t, 18 H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), O-H-Resonanz wurde nicht beobachtet; IR (KBr, des kristallinen Feststoffs **7**):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3418$  (m, O-H  $\cdots$  N), 2154 (m, NC), 2062 (s, CO), 1988 (sh, CO), 1914 (vs br, CO). **8**:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 7.08$  (m, 3 H; Ar-H), 2.89 (s, 12 H;  $\text{NCH}_3$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3421$  (m, O-H  $\cdots$  N), 2149 (m, NC), 2061 (s, CO), 1990 (sh, CO), 1922 (vs br, CO). **10**:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.18$  (t, 1 H; Ar-H), 6.80 (d, 2 H; Ar-H), 4.26 (s, 3 H;  $\text{NCH}_3$ ), 3.97 (s, 3 H;  $\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 231.1$  (Carben-C), 222.3 (*trans*-CO), 217.7 (*cis*-CO), 155.3, 147.2, 126.7, 122.6, 107.6, 104.2 (Ar-C), 57.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 37.4 ( $\text{NCH}_3$ ); MS (70 eV):  $m/z$  355 ( $M^+$ , 13%), 187 ( $M^+ - 5\text{CO}$ , 100%).
- [12] GröÙe und Streukraft der Kristalle von **7** waren sehr gering. Dadurch stand nur ein beschränkter Datensatz mit Struktur faktoren  $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$  für die Rechnungen zur Verfügung. Um die Zahl der Verfeinerungsparameter gering zu halten, wurden die sechs Atome des aromatischen Ringes mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. Kristalle von **8** enthalten in der asymmetrischen Einheit zwei fast gleiche Moleküle **8** und ein Aceton-Molekül, dessen Methylgruppen fehlgeordnet sind. Strukturparameter: **7** [ $8 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ] **{10}**:  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CrN}_1\text{O}_7$  [ $\text{C}_{19.5}\text{H}_{20}\text{CrN}_1\text{O}_7$ ]  $\{\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CrNO}_7\}$ , monoklin [orthorhomatisch] {monoklin}. Raumgruppe  $P2_1/c$  [ $Pbca$ ]  $\{P2_1/n\}$ ,  $a = 12.713(8)$  [ $18.200(5)$ ] [6.885(3)],  $b = 15.328(8)$  [ $21.691(6)$ ] [13.969(4)],  $c = 11.950(6)$  [ $23.700(4)$ ] [15.772(3)] Å,  $\beta = 117.92(4)$  [90.0] [97.832(5)],  $V = 2058(4)$  [9356(7)] [1502.8(14)] Å $^3$ ,  $Z = 4$  [16] {4},  $\rho_{\text{exp.}} = 1.37$  [1.32] [1.58],  $\rho_{\text{ber.}} = 1.383$  [1.330] [1.570] g cm $^{-3}$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 5.8$  [5.2] [7.8] cm $^{-1}$ . 2688 [5821] [2641] symmetrieunabhängige Daten gemessen bei  $-100(5)$  [20(5)] [20(5)] °C im  $2\theta$ -Bereich 2–45 [2–45] [2–50]°. Strukturlösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern (Ringatome in **7** isotrop). C-H-Wasserstoffatome auf berechneten Positionen [ $d(\text{C}-\text{H}) = 0.95$  Å] mit  $B_{\text{eq}(\text{H})} = 1.3 B_{\text{eq}(\text{C})}$ , keine Wasserstoffpositionen berechnet für Aceton in  $8 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ; H1 in **7** sowie alle O-H in  $8 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  gefunden und mit konstantem  $B_{\text{eq}} = 4.0$  Å $^2$  verfeinert.  $R = 4.90$  [6.95] [3.76],  $R_w = 6.14$  [9.06] [4.85] für 901 [3551] {1764} Struktur faktoren  $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$  [Absorptionskorrektur für **7** und  $8 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ] und 226 [559] [208] Variable.
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58127 angefordert werden.

**Bis(tetramethylbutindiol)nickel(0), der erste reine Monoalkinkomplex des Nickels und seine Folgechemie \*\***

Dirk Walther\*, Andreas Schmidt, Thomas Klettke, Wolfgang Imhof und Helmar Görls

„Reine“, d. h. fremdligandfreie Alkinkomplexe von Nickel(0) können als attraktives Ziel der metallorganischen Synthese gelten, sind doch zahlreiche katalytische Umwandlungsreaktionen von Alkinen an Nickel(0)-Zentren bekannt. Die einfachste stabile Verbindung sollte vom Typ  $[\text{Ni}^0(\text{alkin})_2]$  sein. Solche Komplexe konnten bisher aber nicht isoliert werden<sup>[1]</sup>, obwohl stabile Platin(0)-Komplexe dieses Typs existieren<sup>[2]</sup>.

Wir berichten hier über die Synthese von Bis(tetramethylbutindiol)nickel(0) **1**, dem ersten stabilen Alkinnickelkomplex, der nur Monoalkine enthält und der sich überraschend leicht bildet, wenn  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  ( $\text{cod}$ : Cycloocta-1,5-dien) mit dem Alkin in siedendem THF (6 h Reaktionszeit) umgesetzt wird [Gl. (a)].



kann in Form zitronengelber Kristalle aus THF/Hexan gewonnen werden.

Laut Kristallstrukturanalyse<sup>[3]</sup> (Abb. 1) ist das Nickel(0)-Zentrum in **1** verzerrt tetraedrisch von den vier C-Atomen der Alkingruppen umgeben. Ni-C- und C≡C-Bindungslängen sowie die C≡C-C-Bindungswinkel liegen im Erwartungsbereich. Die H-Atome der  $\text{CH}_3$ -Gruppen zeigen keine agostischen Wechselwirkungen mit dem Zentralatom, d. h. **1** ist ein echter Alkinnickel(0)-Komplex.

Die Moleküle sind im Festkörper durch vier intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten koordinierten Butindiolen verknüpft. Das führt zu einem polymeren Strang, der  $\text{C}_4$ -Tetraeder, die koordiniertes Nickel(0) umhüllen, und  $\text{O}_4$ -Tetraeder enthält, wobei diese jeweils durch  $\text{CMe}_2$ -Gruppen getrennt sind (Abb. 1 unten).

Gelöstes **1** liefert im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) erwartungsgemäß nur zwei Signale (für  $\text{CH}_3$  und OH) und im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum außer den Signalen für die  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen

[\*] Prof. Dr. D. Walther, Dipl.-Chem. A. Schmidt, T. Klettke  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena  
Telefax: Int. 3641/6-35538  
Dr. W. Imhof, Dr. H. Görls  
Max-Planck-Gruppe  $\text{CO}_2$ -Chemie, Jena

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247, Heidelberg), der Max-Planck-Gesellschaft (Arbeitsgruppe  $\text{CO}_2$ -Chemie) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

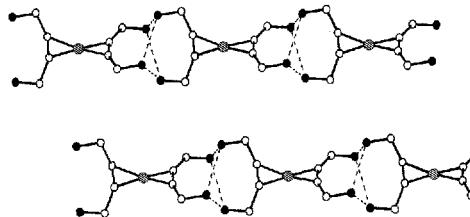
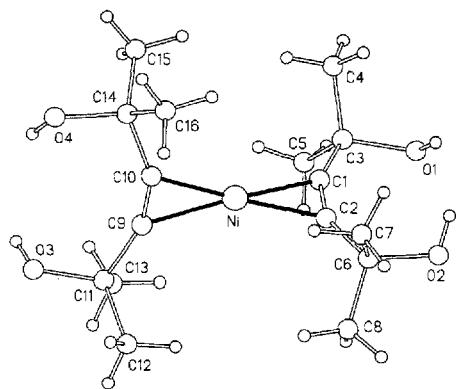
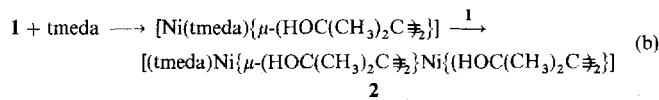


Abb. 1. Struktur der Moleküle **1** und ihre Anordnung im Kristall (die Methylgruppen sind unten der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; ●: O, ⊗: Ni, ○: C, ---: H-Brücken). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni-C1 1.90(1), Ni-C2 1.851(9), Ni-C9 1.905(7), Ni-C10 1.82(1), C1-C2 1.278(7), C9-C10 1.21(1), O1-O3A 2.74, O1-O4A 2.76, O2-O3A 2.72, O2-O4A 2.81; C1-Ni-C2 39.8(2), C9-Ni-C10 37.7(3), C2-C1-Ni 68.1(8), Ni-C2-C1 72.1(7), C10-C9-Ni 67.3(7), Ni-C10-C9 75.0(8), C2-C1-C3 156(1), C1-C2-C6 154(1), C10-C9-C11 158(1), C9-C10-C14 152(1).

nur das Signal der koordinierten Alkinkohlenstoffatome bei  $\delta = 206$ . Diese starke Entschirmung der Alkinkohlenstoffatome in **1** weist – zusammen mit dem kurzen Ni-C-Abstand von im Mittel 1.86 Å – darauf hin, daß das Alkin als Vierelektronenligand fungiert<sup>[19]</sup>. In den Verbindungen  $[\text{NiL}_2(\text{butindiol})]$ , in denen ebenfalls Wasserstoffbrücken die Strukturbildung im Festkörper beeinflussen<sup>[4]</sup>, ist das Alkin hingegen als Zweielektronenligand anzusehen.

**1** zeigt eine reichhaltige Folgechemie, die hier an drei Beispielen vorgestellt werden soll:

Zugabe von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (tmada) zu **1** führt unter Verdrängung eines Alkinliganden zu einem intermidiären Komplex, der jedoch nicht isoliert wird, sondern sich stabilisiert, indem er mit **1** zu dem tiefroten, zweikernigen Komplex **2** reagiert [Gl. (b)]. Zweikernige, phosphanstabilisierte Nickel(0)-



Komplexe mit verbrückenden und endständigen Alkinliganden sind für Ethin bereits bekannt<sup>[5]</sup>.

Die Kristallstrukturanalyse von **2** ergab, daß die Moleküle durch jeweils vier intermolekulare Wasserstoffbrücken zu einer Doppelstrangstruktur verknüpft sind<sup>[3]</sup> (Abb. 2). Außerdem liegen zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken vor, und zwar innerhalb des brückenbildenden Alkins einerseits sowie zwischen diesem und dem terminalen Alkin andererseits. Die beiden OH-Gruppen des terminalen Alkins sind – anders als in **1** – weit voneinander entfernt.

Da die katalytische Cyclotetramerisierung von Alkinen wahrscheinlich an zweikernigen Nickelspezies abläuft<sup>[6]</sup>, kann **2** auch als Modellverbindung für Anfangsschritte dieser Reaktion aufgefaßt werden. Seine Struktur macht plausibel, daß OH-Grup-

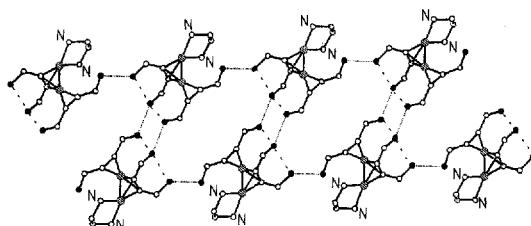
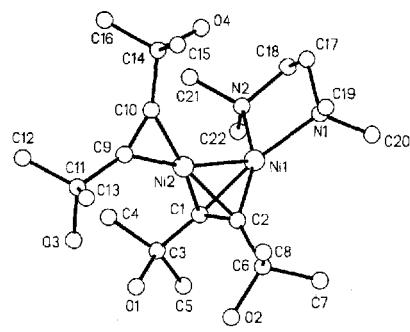
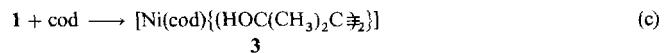


Abb. 2. Struktur der Moleküle **2** und ihre Anordnung im Kristall (siehe auch Abb. 1). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni1-Ni2 2.449(1), Ni1-C1 1.879(2), Ni1-C2 1.907(2), Ni2-C1 1.968(3), Ni2-C2 1.938(3), C1-C2 1.344(3), Ni1-N1 2.024(2), Ni1-N2 2.035(2), Ni2-C9 1.847(2), Ni2-C10 1.876(3), C9-C10 1.268(3), O1-O2 2.727, O1-O3 2.900, O1-O3A 2.735, O3-O1A 2.735, O2-O4B 2.726, O4-O2C 2.726; Ni1-C1-Ni2 79.04(9), Ni1-C2-Ni2 79.1(1), Ni1-Ni2-C1 48.86(7), Ni1-Ni2-C2 49.86(7), Ni1-C2-C1 68.1(1), Ni2-C1-C2 68.7(1), Ni2-Ni1-C1 52.10(7), Ni2-Ni1-C2 51.01(8), C1-Ni1-C2 41.59(9), Ni2-C2-C1 71.1(1), C1-Ni2-C2 40.24(9), Ni1-C1-C2 70.3(1), Ni1-Ni1-N2 87.25(9), C3-C1-C2 136.9(2), C6-C2-C1 138.4(2), C11-C9-C10 152.1(2), C14-C10-C9 149.6(2).

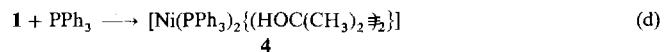
pen – über Wasserstoffbrücken in bestimmte Positionen fixiert – auch die Selektivität von C-C-Verknüpfungen beeinflussen können (vgl. Lit. [7]).

Substitution eines Alkins in **1** durch cod, einen Liganden ohne funktionelle Gruppen, führt zu Verbindung **3** [Gl. (c)], in der die



OH-Gruppen neben einer intra- auch je eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zu benachbarten Komplexeinheiten ausbilden. Damit wird ein drittes Prinzip der Verknüpfung im Kristall realisiert, das zu einer polymeren Kette mit Helixstruktur der koordinierten Alkinole führt<sup>[3]</sup> (Abb. 3).

Ein Aufbrechen der Polymerstruktur kann mit Verbindungen erreicht werden, die mit den OH-Gruppen der Alkine wechselwirken können, ohne selbst zur Wasserstoffbrückenbildung geeignete Element-H-Bindungen aufzuweisen. Verbindung **4**, die aus **1** und  $\text{Ph}_3\text{P}$  in Acetonitril entsteht [Gl. (d)], liegt z.B. im Kristall dimer



vor. Acetonitril, das im Kristall fehlgeordnet ist, bindet an eine OH-Gruppe des Alkindiols. Eine intermolekulare H-Brücke zwischen benachbarten Monomereinheiten sowie zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken komplettieren die Zweikernstruktur<sup>[3]</sup> (Abb. 4).

Die besondere Bedeutung der OH-Gruppen bei der Bildung von **1**–**3** wird deutlich, wenn man die Reaktion des Dimethyl-ethers von Tetramethylbutindiol mit  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  zum Vergleich heranzieht. Mit diesem Alkin wird unter Bedingungen, bei denen **1** glatt entsteht, lediglich die thermische Zersetzung zu elementa-

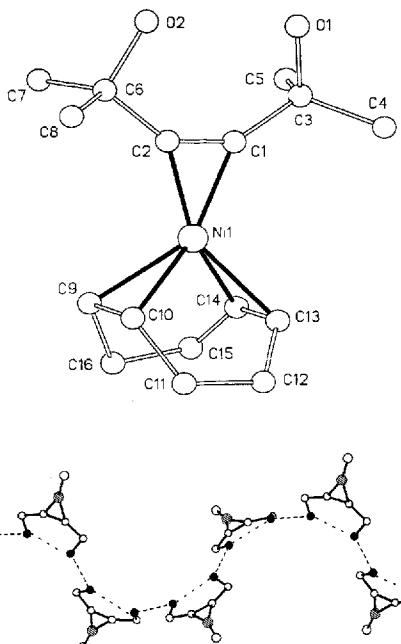


Abb. 3. Struktur der Moleküle 3 und ihre Anordnung im Kristall (siehe auch Abb. 1, der cod-Ligand ist unten in Form seines Schwerpunkts dargestellt; O3 und O4 sind O-Atome des zweiten Moleküls 3 in der asymmetrischen Einheit [3]). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni1-C1 1.868(6), Ni1-C2 1.854(6), Ni1-C9 2.079(9), Ni1-C10 2.064(8), Ni1-C13 2.080(8), Ni1-C14 2.055(8), C1-C2 1.251(9), O1-O2 2.75, O1-O4A 2.74, O2-O3B 2.79; C1-Ni1-C2 39.3(3), C9-Ni1-C10 37.4(3), C10-Ni1-C13 84.6(4), C13-Ni1-C14 38.3(4), C14-Ni1-C9 86.8(5), C3-C1-C2 144.5(6), C6-C2-C1 142.8(6).

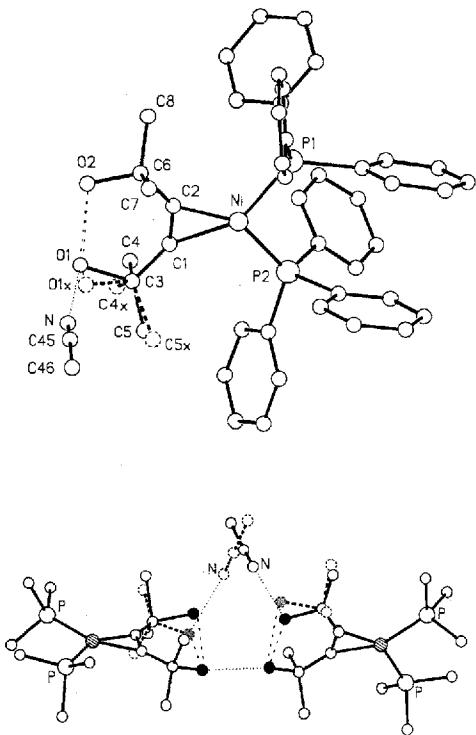


Abb. 4. Struktur der Moleküle 4 und ihre Anordnung im Kristall (die Phenylgruppen sind unten der Übersichtlichkeit wegen durch ihre *ipso*-Kohlenstoffatome dargestellt, siehe auch Abb. 1). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni-P1 2.1892(8), Ni-P2 2.1895(8), Ni-C1 1.88, Ni-C2 1.914(2), C1-C2 1.260(4), O1-O2 2.640, O1-N 2.911, O1X-O2 2.805, O2-O2A 2.828; P1-Ni-P2 101.86(3), C1-Ni-C2 38.7(1), C3-C1-C2 142.2(3), C6-C2-C1 139.9(2).

rem Nickel beobachtet. Auch der Austausch nur eines cod-Liganden und Versuche zur Synthese eines zu 2 analogen Zweikernkomplexes führten nur zu Zersetzungprodukten.

Das verstärkt den Eindruck, daß die peripheren Einflüsse (hier: Wasserstoffbrücken) auch in Lösung von Bedeutung sind und nicht nur die Bildung und thermische Stabilität der Festkörperstrukturen beeinflussen.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt.

1: 10 mmol  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  und 20 mmol Tetramethylbutindiol wurden in 30 mL THF 6 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren von THF und cod im Vakuum und Etherzugabe wurde filtriert und mit Hexan gewaschen. Ausbeute ca. 60%, zitronengelbes Pulver; Einkristalle aus THF/Hexan. IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1889 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $3271 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{OH}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 1.36$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.08 (s,  $\text{OH}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 32.1$  ( $\text{CH}_3$ ), 69.9 ( $\text{CMe}_2\text{OH}$ ), 206.3 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) [8].

2: Aus 2.8 mmol  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  und 5.6 mmol Alkin in situ hergestelltes 1 wurde mit 10 mmol TMEDA 2 h gerührt. Einigen der Lösung und Überschichten mit Hexan lieferte rote Kristalle von 2. IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1573 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $1842 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $3266 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{OH}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 1.30\text{--}1.60$  (m,  $\text{CH}_3$ ), 2.13–2.29 (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.50 (s,  $\text{N-CH}_3$ ), 2.78 (s,  $\text{N-CH}_3$ ), 3.44 (s,  $\text{OH}$ ), 3.83 (s,  $\text{OH}$ ), 4.20 (s,  $\text{OH}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 32.7$  ( $\text{CH}_3$ ), 33.5 ( $\text{CH}_3$ ), 46.1 ( $\text{CH}_2$ ), 49.3 ( $\text{N-CH}_3$ ), 50.6 ( $\text{N-CH}_3$ ), 58.9 ( $\text{CMe}_2\text{OH}$ ), 59.5 ( $\text{CMe}_2\text{OH}$ ), 117.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) [8].

3 wurde analog 1 aus äquimolaren Mengen von  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  und Alkin hergestellt. Oranges Pulver, Einkristalle aus THF/Hexan. IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1807 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $3247 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{OH}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 1.28$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.0–2.4 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4.24 (s,  $\text{OH}$ ), 5.39 (s,  $\text{CH}\equiv\text{C}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 30.8$  ( $\text{CH}_3$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2$ ), 70.0 ( $\text{CMe}_2\text{OH}$ ), 94.7 ( $\text{CH}\equiv\text{C}$ ), 137.1 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) [8].

4 wurde aus  $[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{tetramethylbutindiol})]$  [4c] in heißem Acetonitril erhalten. IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1770 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $2215 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),  $3286 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{OH}$ ) [8].

Eingegangen am 1. Februar,  
veränderte Fassung am 11. März 1994 [Z 6661]

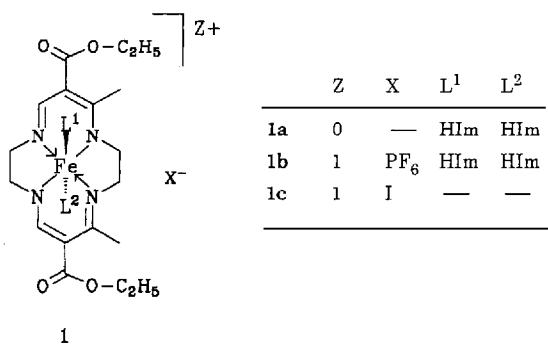
- [1] a) E. L. Muetterties, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, B. F. Beier, D. L. Thorn, V. W. Day, A. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2090–2096; b) G. A. Ozin, D. F. McIntosh, W. J. Power, R. P. Messmer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1782–1792; c) über einen  $\text{Ni}^{10+}$ -Chelatkomplex mit einem makrocyclischen Trisalkinliganden wurde berichtet: J. D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6719–6721.
- [2] a) F. D. Rochon, T. Theophanides, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 1325–1327; b) R. J. Dubey, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1860–1864; c) N. M. Boag, M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170–2190.
- [3] Kristalldaten:  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $\omega\text{-}\theta\text{-Scan}$ , Lösung: Direkte Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung gegen  $|F|$  (SHELXL-93), wenn nicht gesondert erwähnt wurden die Wasserstoffatome auf idealen Positionen berechnet. 1:  $0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$ , monoklin,  $C_c$ ,  $a = 15.524(3)$ ,  $b = 8.520(2)$ ,  $c = 15.588(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.64(3)^\circ$ ,  $V = 1953.6(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.166 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $\mu = 1.011 \text{ mm}^{-1}$ , 4262 gemessene Reflexe (triklin), 2578 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 2014 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 206 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0477$ ,  $wR_2 = 0.1020$ , Restelektronendichte  $0.234 \text{ e \AA}^{-3}$  – 2:  $0.6 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}$ , triklin,  $P1$ ,  $a = 9.418(4)$ ,  $b = 9.601(5)$ ,  $c = 15.508(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 103.54(3)$ ,  $\beta = 93.39(4)$ ,  $\gamma = 102.77(5)^\circ$ ,  $V = 1320(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.303 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 193 \text{ K}$ ,  $\mu = 1.463 \text{ mm}^{-1}$ , 4807 gemessene Reflexe, 4616 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 4199 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 292 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0299$ ,  $wR_2 = 0.0751$ , Restelektronendichte  $0.591 \text{ e \AA}^{-3}$  – 3:  $0.4 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 9.450(2)$ ,  $b = 23.159(5)$ ,  $c = 15.522(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.77(3)^\circ$ ,  $V = 3313(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.239 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $\mu = 1.176 \text{ mm}^{-1}$ , 5419 gemessene Reflexe, 5208 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 3710 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 408 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0765$ ,  $wR_2 = 0.1505$ , Restelektronendichte  $0.481 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle 3 pro asymmetrischer Einheit. Die olefinischen Wasserstoffatome der cod-Liganden wurden der Differenz-Fourier-Analyse entnommen und frei verfeinert. Wegen schlechter Kristallqualität und starker Fehlordnung der cod-Liganden konnten diese teilweise nur isotrop verfeinert werden. – 4:  $0.4 \times 0.38 \times 0.36 \text{ mm}$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 19.809(4)$ ,  $b = 12.564(3)$ ,  $c = 32.788(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.95(3)^\circ$ ,  $V = 7953(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.246 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $\mu = 0.605 \text{ mm}^{-1}$ , 9207 gemessene Reflexe, 9046 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 7012 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 449 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0469$ ,  $wR_2 = 0.1170$ , Restelektronendichte  $0.46 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58133 angefordert werden.

- [4] a) R. Diercks, J. Kopf, H. tom Dieck, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 363–365; eigene Analysen der Strukturdaten zeigen das Vorliegen von Dimeren, die durch vier Wasserstoffbrücken – wie in 1 – verknüpft sind; b) H. Görts, B. Schulz, U. Rosenthal, W. Schulz, *Cryst. Res. Technol.* **1988**, *23*, 25–33; c) U. Rosenthal, H. Görts, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 135–138.
- [5] K.-R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5691–5699.
- [6] G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *60*, 677–690.
- [7] a) H. tom Dieck, A. M. Lauer, L. Stamp, R. Diercks, *J. Mol. Catal.* **1986**, *35*, 317–325; b) D. Walther, D. Braun, W. Schulz, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 270–282.
- [8] Korrekte Elementaranalysen (C, H, Ni).
- [9] J. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1.

## Orientierungswechsel axialer Imidazolliganden in einem Cytochrome-b-Modellkomplex in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Metallzentrums\*\*

Frank Wiesemann, Ralf Wonnemann, Bernt Krebs\*, Heike Keutel und Ernst-G. Jäger\*

Eisenkomplexe mit anionischen Tetraazamakrocyclen vom Typ der Schiff-Basen als Liganden zeigen eine besonders enge Verwandtschaft mit Eisenporphyrinen, wenn die höhere  $\sigma$ - und  $\pi$ -Basizität dieser Liganden<sup>[1, 2]</sup> durch die elektronenziehende Wirkung freier, *meso*-ständiger Carbonylsubstituenten (COOEt in **1**, COMe in den stärker hydrophilen Acetylervariaten<sup>[3a]</sup>) weitgehend kompensiert wird. So bildet der Eisen(III)-Komplex **1b**, ähnlich wie Hämproteine vom Typ des Metmyoglobin, in Lösung stabile Addukte mit einer Vielzahl axialer Liganden, die in mobilen Gleichgewichten gegeneinander ausgetauscht werden können: Amine, Aminosäuren und N-Heterocyclen, Phosphane und Phosphite, Nitrile und Isonitrile, Hydroxid, Halogenide, Pseudothalogenide sowie weitere Anionen wie Nitrit, Sulfit, Thiosulfat, komplexe Cyanide und Ethinylderivate<sup>[3b]</sup>. In dieser Hinsicht ist **1b** den häminhaltigen Eisenproteinen ähnlicher als das freie Häm oder die meisten synthetischen Eisenporphyrine<sup>[4]</sup>.



[\*] Prof. Dr. B. Krebs, F. Wiesemann, R. Wonnemann<sup>[+]</sup>  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-8366

Prof. Dr. E.-G. Jäger, H. Keutel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena  
Telefax: Int. + 3641/6-35538

[+] Röntgenstrukturanalyse.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

Cytochrome der b-Gruppe, die eine Schlüsselstellung bei der vektoriellen Ladungsübertragung in der Photosynthese und der Atmungskette einnehmen<sup>[5, 6]</sup>, enthalten Häm/Hämin mit Low-spin-Eisenzentren und mit zwei axial gebundenen Imidazolliganden. Für die Funktionen der Cytochrome sind vermutlich unterschiedliche, vom Valenzzustand des Zentralatoms abhängige Orientierungsmöglichkeiten der axialen Liganden relativ zu den äquatorialen Fe-N-Bindungen im Porphyringerüst von Bedeutung<sup>[6–13]</sup>. Bei Low-spin-Eisen(III)-Porphyrinen findet man häufig die coplanare, über einer äquatorialen N-Fe-N-Achse liegende Anordnung (Abb. 1, Typ a)<sup>[7, 8]</sup>. Sie sollte aufgrund von  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem halbbesetzten Metall- $t_{2g}$ -Orbital und  $\pi$ -Orbitalen der Imidazolringe thermodynamisch bevorzugt sein<sup>[8, 9]</sup>. Bei sterischer Hinderung oder fehlender  $\pi$ -Donorwirkung der axialen Liganden dominiert die zueinander senkrechte (Abb. 1, Typ b) oder coplanare Orientierung (Abb. 1, Typ c) zwischen den äquatorialen Donoratomen<sup>[10]</sup>. Sie wird auch in den Eisen(II)-Komplexen gefunden<sup>[11]</sup>. Nach NMR-spektroskopischen Befunden ist die Rotationsbarriere gering, wenn nicht zusätzliche Wechselwirkungen bestehen<sup>[12]</sup>. Die zueinander senkrechte und über beiden N-Fe-N-Achsen liegende Anordnung (Abb. 1, Typ d) wird anhand von ESR-Daten für bestimmte b-Cytochrome postuliert<sup>[7]</sup>. Sie könnte durch H-Brücken zwischen Imidazol und Carbonylgruppen des Proteins erzwungen sein. Experimentell konnte sie bisher nur in fehlgeordneten Kristallen eines Modellporphyrins mit unterschiedlichen Imidazolliganden wahrscheinlich gemacht werden<sup>[13]</sup>.

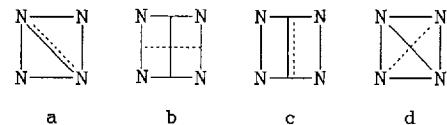


Abb. 1. Idealisierte Orientierungen der Ebenen axialer Imidazolliganden in Cytochrome-b-Modellkomplexen relativ zu den äquatorialen Fe-N-Bindungen im Eisenporphyringerüst [7–13].

Wir konnten die Eisenkomplexe **1a** und **1b** als Low-spin-Eisen(III)-Imidazol-Addukte mit Eisen in den Oxidationsstufen II und III kristallin gewinnen und strukturanalytisch charakterisieren. Im Eisen(III)-Derivat **1b** wurde erstmals in reiner Form eine Orientierung der Imidazolringe gefunden, die annähernd Typ d in Abbildung 1 entspricht. Der Vergleich beider Strukturen zeigt eindrucksvoll, in welchem Maße ein Wechsel der Oxidationsstufe des Zentralatoms bei gleichbleibender erster Koordinationsphäre die Orientierung axialer Ligandebenen (coplanar bei **1a**, fast senkrecht zueinander bei **1b**), die Lage peripherer Substituenten (Carbonylgruppen bei **1a** entgegengesetzt, bei **1b** gleichsinnig orientiert), die intermolekularen Wechselwirkungen (H-Brücken bei **1a** zu jeweils vier, bei **1b** zu jeweils zwei Nachbarmolekülen) und die dadurch bedingte Fernordnung (dreidimensionales Netzwerk bei **1a**, parallele, eindimensionale Molekülionenstränge bei **1b**) beeinflussen kann. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen für beide Verbindungen die Molekülstruktur, Abbildung 4 die Stereoprojektionen der Molekülordnungen im Kristall.

Der Eisen(II)-Komplex **1a** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit dem Eisenatom im Inversionszentrum. Die Ethoxyketten der Estergruppen (O(2), C(7), C(8)) sowie die Methylgruppe am Ring (C(4)) liegen in einer 1:1-Fehlordnung vor. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der freien Liganden beweisen für die Methylgruppen (C(4a), C(4b)) die *cis*-Stellung<sup>[14]</sup>. Das Eisen(III)-Derivat