

Wiberg et al.<sup>[4]</sup> haben darauf hingewiesen, daß **1** in Lösung dimer vorliegt. Dies ist nun auch für den festen Zustand sicher gestellt; und in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung liegt **1** daneben auch monomer vor, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen<sup>[14]</sup>. Die NMR-Daten von **2** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> sind in Einklang damit, daß es auch in Lösung trimer ist: Es tritt nur ein einziges Signal für die Li-Atome auf, und alle Me<sub>3</sub>Si-Gruppen sind chemisch äquivalent, wie die vier <sup>13</sup>C-NMR-Signale für den SiMe<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>-Substituenten zeigen. Offensichtlich hat (2)<sub>3</sub> in Lösung eine symmetrischere Struktur als im festen Zustand.

Der gegenwärtige Kenntnisstand legt nahe, daß der Assoziationsgrad metallierter silyl- oder organosubstituierter Hydrazine<sup>[5]</sup> nicht nur vom Verhältnis der Zahl der N-Atome zu der Zahl der Metallzentren abhängt, sondern auch vom Raumanspruch der Substituenten und vom Fehlen oder Vorliegen von Donormolekülen, die mit den Metallzentren in Wechselwirkung stehen<sup>[3, 15]</sup>. Es scheint, daß Lithium- und andere Metallhydrazide eine besonders geeignete Verbindungsklasse sind, um zu untersuchen, wie sich Assoziationsgrad und Bindungsverhältnisse ändern, wenn man in der Reihe der oligomeren Spezies von R<sub>2</sub>N<sub>2</sub>M beginnend über R<sub>2</sub>N<sub>2</sub>M<sub>2</sub> und RN<sub>2</sub>M<sub>3</sub> schließlich zu Metallhydraziden N<sub>2</sub>M<sub>4</sub> übergeht.

Eingegangen am 11. Dezember 1993,  
veränderte Fassung am 16. April 1994 [Z 6555]

- [1] C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 307.
- [2] U. Klingebiel, S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1625.
- [3] a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167; b) P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; c) C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1987**, *27*, 169; d) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *ibid.* **1991**, *37*, 48.
- [4] N. Wiberg, E. Weinberg, W.-C. Joo, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1664.
- [5] R. West, B. Bichlmeir, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1649.
- [6] (1)<sub>2</sub>: 8.00 g (32.2 mol) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H wurden unter Röhren in 100 mL n-Hexan gelöst und mit 20.6 mL einer 1.56 M Lösung von Butyllithium versetzt. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß schieden sich Kristalle von (1)<sub>2</sub> ab. Ausbeute: 93 %, Schmp. 183–185 °C. Korrekte Elementaranalyse. <sup>1</sup>H-NMR (270.17 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 28 °C): δ = 0.24 (breit, dimer, 85 % rel. Int.), 0.13 (breit, NLiSiMe<sub>3</sub>), 0.11 (s, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Die beiden letzten Signale werden monomeren **1** zugeordnet. Ihr Intensitätsverhältnis beträgt 2:1, und ihre Gesamtintensität 15 %. <sup>2</sup>Li-NMR (39.76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.10 (s, scharf); <sup>3</sup>Li-NMR (105.01 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.76 (s, scharf); <sup>13</sup>C-NMR (67.94 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): a) von (1)<sub>2</sub>: δ = 3.80 (breit, NLiSiMe<sub>3</sub>), 2.84 (NSiMe<sub>3</sub>); b) von **1**: δ = 1.98 (s, N(Li)SiMe<sub>3</sub>), 1.29 (s, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.91 (s, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (53.67 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): a) von (1)<sub>2</sub>: δ = 6.76 (breit); von **1**: δ = 6.93 (hreit), 6.52 (breit). – (2)<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>: 7.82 g ((BuMe<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, gelöst in 100 mL n-Hexan, wurden mit 2 Äquivalenten einer 1.56 M Lösung von LiBu in Hexan bei Raumtemperatur unter Röhren umgesetzt. Anschließend wurde die Mischung 1 h unter Rückfluß gehalten und dann auf –20 °C abgekühlt, wobei Kristall von (2)<sub>3</sub>, darunter Einkristalle, ausfielen. Ausbeute: 86 %, Schmp. 73–76 °C, Korrekte Elementaranalyse. <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz): δ = 0.98 (s, SiMe<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 0.93 (s, SiMe<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 0.23 (s, SiMe<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>); <sup>6</sup>Li-NMR (39.76 MHz): δ = 1.10 (scharf); <sup>7</sup>Li-NMR (105.01 MHz): δ = 1.44 (s, scharf); <sup>13</sup>C-NMR (67.94 MHz): δ = 0.55 (SiMe<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 1.84 (SiMe<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 18.59 (SiMe<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 28.88 (SiMe<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 14.25 (CH<sub>2</sub>), 22.67 (CH<sub>2</sub>), 38.78 (CH<sub>3</sub>). Die letzten drei Signale gehen auf die Anwesenheit von Hexan in den Kristallen zurück. <sup>29</sup>Si-NMR (53.67 MHz): δ = –0.47; alle NMR-Spektren wurden von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösungen angefertigt.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von (1)<sub>2</sub>. Kristallgröße = 0.3 × 0.4 × 0.5 mm, (C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>LiN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *M*<sub>r</sub> = 254.54 g mol<sup>–1</sup>, farbloses Prisma, *a* = 8.85(1), *b* = 9.598(9), *c* = 21.98(2) Å, *α* = 100.62(7), *β* = 91.91(1), *γ* = 115.90(8)°, *V* = 1636 Å<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe = *P*ī, *Z* = 2, *ρ*<sub>ber</sub> = 1.033 g cm<sup>–3</sup>, *F*(000) = 560. Datensammlung: Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, *T* = 173 K, 2θ-Bereich = 3.8–48° in *h*, ± *k*, ± *l*, Meßgeschwindigkeit = 1.8 bis 29.3° min<sup>–1</sup>, ω-Abstastung, Reflexbreite = 1.4°, 5489 gemessene Intensitäten, 5110 unabhängige Reflexe, davon 3708 beobachtet mit *F* > 3σ(*F*). Strukturlösung und Verfeinerung: SHELXTL PLUS (VMS)-Programme, Direkte Methoden zur Strukturlösung, Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome in berechneten Positionen mit einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. 271 Variable, Daten: Variable = 13.6:1, *R* = 0.095, *R*<sub>w</sub> = 0.11, *I*/*w* = σ<sup>2</sup>(*F*) + 0.0004 *F*<sup>2</sup>, *wR*<sub>2</sub> (bezogen auf *F*<sup>2</sup>) = 0.2466, GOF = 2.21, größte Restelektronendichte = 0.79/e Å<sup>–3</sup>. Kristalle von (1)<sub>2</sub> streuten alle sehr schwach. Dies dürfte für die relativ großen R-Werte verantwortlich sein. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58392 angefordert werden.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von (2)<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. Kristallgröße: 0.4 × 0.45 × 0.55 mm, farbloses Prisma, *a* = 21.782(5), *b* = 12.465(3), *c* = 21.839(4) Å, *β* = 101.71(1)°, *V* = 5806(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, monoklin, Raumgruppe *C*2/c, *ρ*<sub>ber</sub> = 1.042 g cm<sup>–3</sup>, *μ* = 1.70 cm<sup>–1</sup>, *F*(000) = 2000. Datensammlung: Siemens P4-Diffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, *T* = 173 K, 2θ-Bereich = 3.8–48° in *h*: –1 bis 23, *k*: 0 bis 13, *l*: –24 bis 24, ω-Abstastung, Meßgeschwindigkeit = 3° min<sup>–1</sup>, Abstandsbreite = 1.2°, 4634 gemessene Reflexe, 4137 unabhängige Reflexe (*R*<sub>int</sub> = 0.035) davon 2317 beobachtet (3σ(*F*)). Strukturlösung und Verfeinerung: Siemens SHELXTL PLUS PC-Programme, Verfeinerung mit SHELX93 PC, Direkte Methoden, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome in gefundenen Positionen frei verfeinert außer den H-Atomen an den CH<sub>2</sub>-Gruppen des Hexans, *R* = 0.0438 (mit *I* > 4σ(*I*)), *R* = 0.0621 (alle Daten), *wR*<sub>2</sub> = 0.1154 (*F*<sup>2</sup>!). Daten: Parameter = 10:1, *I*/*w* = σ<sup>2</sup>(*F*)<sup>2</sup> + (0.1000 *P*)<sup>2</sup> mit *P* = (*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2*F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3, GOF = 1.029 für *F*<sup>2</sup>, größte Restelektronendichten = 0.58/–0.58 e Å<sup>–3</sup> [7].
- [9] Ab-initio-HF/6-31\*\*-Rechnungen an der Verbindung Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ergaben, daß eine bicyclische Struktur wie 3 mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie die stabilste ist. Berechnete Bindungslängen [Å]: N–N = 1.529, N–Li = 1.828, Li · · · Li' = 3.030, und berechnete Bindungswinkel [°]: Li–N–Li' = 111.94, Li–N–N' = 63.87, N–Li–N' = 52.26, N–Li–Li' = 34.03. Die Populationsanalyse nach Mulliken führte zu folgenden Partialladungen [e]: H = 0.233, N = –0.726, Li = 0.492. Sie zeigen Elektronendichte zwischen Li- und N-Atomen. Jedoch ist für Populationsanalysen bekannt, daß die Ladungen meist zu hoch abgeschätzt werden. Hinzu kommt, daß die Berechnungen (sehr) schwache Li · · · Li'-Wechselwirkungen (*p*<sub>vv</sub> = 0.045) nahelegen. Damit liegt dieses Ergebnis an der Grenze einer aussagekräftigen Interpretation. Der lange Li · · · Li'-Abstand entspricht dem langen Li · · · Li-Abstand in (2)<sub>3</sub>. Die Li · · · Li'-Abstände zwischen den beiden Sätzen der sechsgliedrigen Ringe in (2)<sub>3</sub> sind sehr viel kürzer als in dem monomeren Modell.
- [10] J. R. Dilworth, A. Rodriguez, G. L. Leigh, I. N. Murrell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 455.
- [11] D. R. Armstrong, P. G. Pelter, G. T. Walter, *J. Mol. Struct.* **1985**, *122*, 189.
- [12] G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams, *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, 1991.
- [13] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 119.
- [14] Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (1)<sub>2</sub> zeigen drei breite Signale, die auf die Gegenwart von dimeren **1** und monomeren **1** (etwa im Verhältnis 89:11) zurückgehen. Für das Dimer wird nur ein Signal beobachtet, aber die erwarteten drei Signale werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gefunden, neben zwei ziemlich breiten Signalen für das Monomer. Es gelang nicht, die breiten Signale durch Änderung der Resonanzfrequenzen, des Lösungsmittels und der Temperatur aufzulösen.
- [15] N. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3.

## Lineare Koordinationspolymere mit Kupfer(II) und vierfach deprotonierten Zuckeralkoholen\*\*

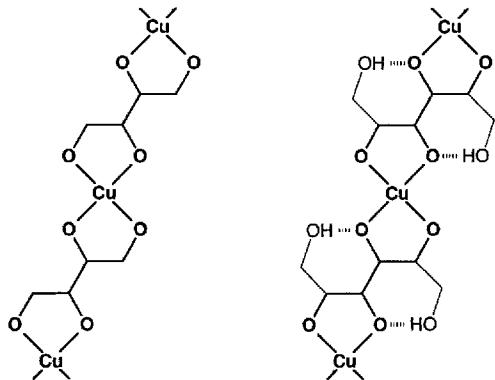
Peter Klüfers\* und Jörg Schuhmacher

Selbst in wässriger Lösung werden Polyole, mehrwertige Alkohole, in Gegenwart von Cu<sup>II</sup>- oder Pd<sup>II</sup>-Ionen mehrfach deprotoniert und binden als Chelatliganden an das Metall-Ion<sup>[1]</sup>. Die strukturelle Vielfalt der Polyole – Diole, Triole und Zuckeralkohole, aber auch niedermolekulare Kohlenhydrate, Oligo-

[\*] Prof. Dr. P. Klüfers, Dipl.-Chem. J. Schuhmacher  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608-4290

[\*\*] Polyol-Metall-Komplexe, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 0319368A) und von der Akzo AG, Wuppertal, gefördert. – 8. Mitteilung: M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

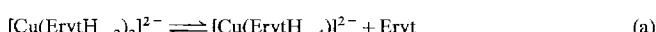
und Polysaccharide – machen sie zu variablen Bausteinen für den gezielten Aufbau komplexer Strukturen. Beispielsweise sind metallhaltige Polymere durch den Einsatz von Polysacchariden als Liganden zugänglich. Einfache Polyole sollten sich dagegen als Bausteine von Koordinationspolymeren eignen, in denen Metall-Ionen zusammen mit Polyolatliganden ausgedehnte Strukturen aufbauen. Beim Einsatz von difunktionellen Metall-Bausteinen sind polymere Ketten zu erwarten. Schema 1 zeigt links dieses Prinzip für ein deprotoniertes Bisdiol und Cu<sup>II</sup>-Ionen, die gegenüber Diolato(2–)-Liganden in der Regel difunktionell sind.



Schema 1. Die polymeren Cuprat-Ionen (ohne Ladungen) in 1 (links) und 2 (rechts).

Es ist nun gelungen, mit zwei Zuckeralkoholen solche linearen Polyolatocuprate mit eindimensional polymerem Anion aus wässriger Lösung zu kristallisieren und strukturell aufzuklären<sup>[2]</sup>, und zwar mit dem einfachsten Bisdiol Erythrit (Eryt) und mit dem Trisdiol Dulcit = Galactit (Dulc).

Kristalle von Na<sub>2</sub>[Cu(EryH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·Eryt·12 H<sub>2</sub>O 1 enthalten im oben formulierten Sinne die vollständig deprotonierte Form von Erythrit als Baustein eines Koordinationspolymers (Schema 1 links und Abb. 1 unten). Die Strukturanalyse ergab, daß im Kristall das komplexierte Tetra-Anion neben freiem, nicht deprotoniertem Erythrit vorliegt. Dies war nicht angestrebt worden, vielmehr sollte ein einkerniger Komplex gleicher Stöchiometrie, aber mit zwei di-anionischen Liganden pro Kupfer-Ion hergestellt werden. Als Gleichgewicht (a) formuliert wird deutlich, daß die Säurekon-



stanten der vier Protolysestufen des Polyols sehr ähnlich sein müssen, um der rechten Seite ein Gewicht zu geben. Die in den Kristall eingebauten nicht deprotonierten Erythritmoleküle sind ein wesentlicher Baustein der Struktur, indem sie kurze (aber asymmetrische), chelatartige Wasserstoffbrücken zu den Cupratsträngen bilden und diese dabei flächig vernetzen (Abb. 1 unten;  $d(\text{O} \cdots \text{O}^-) = 258.0(5)$  und  $252.8(6)$  pm).

Mit dem Trisdiol Dulcit dagegen kristallisiert auch aus kupfer- und basereichen Ansätzen kein Komplex eines DulcH<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Liganden, sondern in Li<sub>2</sub>[Du(CulcH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·10 H<sub>2</sub>O 2 liegt ebenfalls nur ein tetra-anionischer Ligand vor – die primären OH-Gruppen wurden nicht deprotoniert –, mit dem ein (jetzt versteiftes)

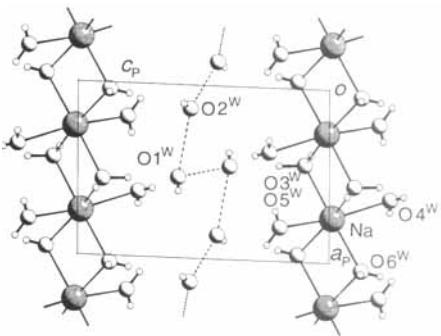
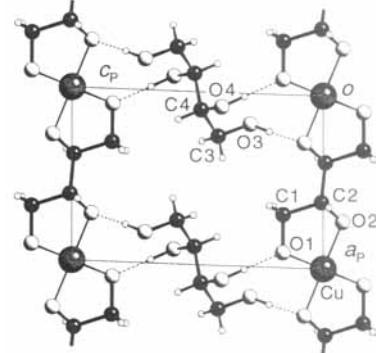


Abb. 1. 1, Projektion entlang [010]. Oben: Ausschnitt um  $y = 0$ ;  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit fehlgeordneten Wasserstoffbrückenbindungen [2]. Unten: Ausschnitt um  $y = 1/2$ ;  $[\text{Cu}(\text{EryH}_4)_2] \cdot \text{Eryt}$ , ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cu-O1 191.2(4), Cu-O2 192.2(4); O1-Cu-O2 87.2(2); O1-C1-C2-O2 47.6(5), O3-C3-C4-O4 – 69.5(5).



Koordinationspolymer derselben Topologie wie bei 1 gebildet wird (Schema 1 rechts). Es kommt also trotz der großen Bildungskonstanten von Polyolatokupferkomplexen<sup>[1a]</sup> nicht zur vollständigen Deprotonierung des Hexaols, sondern es tritt in Konkurrenz mit der Komplexierung ein strukturelles Merkmal auf, das wir erstmals bei  $\beta$ -Cyclodextrin als Polyolkomponente<sup>[3]</sup>, aber auch beim Polysaccharid Cellulose<sup>[1a]</sup> beobachtet haben: Wenn immer möglich, nimmt das Polyolat eine Konformation ein, in der kurze, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O-H $\cdots$ O<sup>-</sup> aufgebaut werden. Dulcit bestätigt diese Regel, indem die C<sub>6</sub>-Kette eine zentrosymmetrische, S-förmige Konformation einnimmt, in der die beiden endständigen OH-Gruppen als intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungsdonoren zum jeweils drittäufigsten Sauerstoffatom der Kette fungieren. Die Bindung ist mit einem Donor-Acceptor-Abstand von 248.2(5) pm für ein Polyolat ungewöhnlich kurz – sie ist “komprimiert”, da mit ihrer Bildung Winkelspannung in der (zu gestreckten) C<sub>6</sub>-Kette aufgebaut wird, in der alle C-C-C-Winkel größer als 120° sind (Abb. 2). Für Dulcit selbst

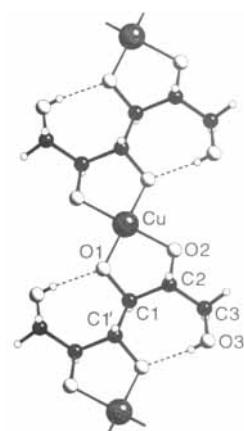


Abb. 2. Cuprat-Ion in 2; ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] Cu-O1 195.2(3), Cu-O2 193.8(3), O1-Cu-O2 84.52(12), C2-C1-C1' 120.3(4), C1-C2-C3 122.0(4), O3-C3-C2 116.1(4), O1-C1-C2-O2 47.7(5).

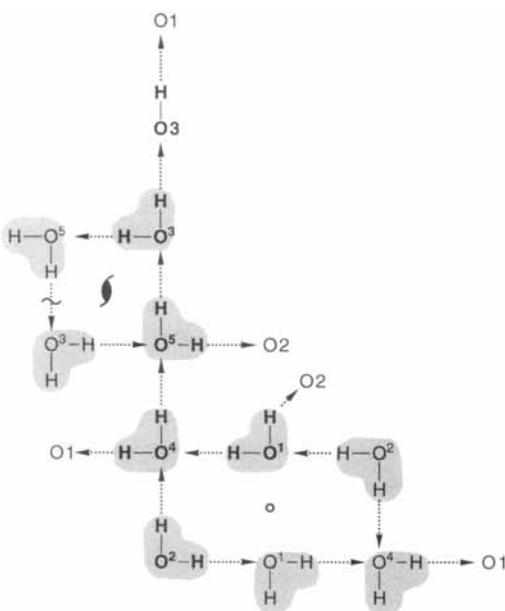


Abb. 3. Ausschnitt aus dem kooperativen Wasserstoffbrückenbindungssystem in 2. Die O-Atome von Wassermolekülen sind mit  $O'$  abgekürzt; die Wasserstoffbrückenumgebung der fett gedruckten Atome ist vollständig angegeben,  $O_3$ ,  $O'$ ,  $O_2$  und  $O_3'$  sind außerdem Liganden an Li. Die kristallographischen Symmetrieelemente  $2_1$  und  $\bar{1}$  sind durch die entsprechenden Symbole gekennzeichnet. In der homodromen Schraube um  $2_1$  ist der Beginn einer neuen Windung durch eine Schlangenlinie markiert.

und auch für alle übrigen Zuckerkohole, die nur Hydroxygruppen und keine stark bindenden Alkoxidfunktionen als Aczeptoren enthalten, werden daher im Kristall keine intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen gefunden<sup>[4]</sup>.

Die laterale Ordnung der Anionenstäbe zu einer dreidimensionalen Struktur wird in den Kristallen beider Verbindungen durch weitere Strukturfragmente vermittelt, die auch in anderen Kristallstrukturen zu ausgedehnten Baumotiven führen, auch wenn in diesen keine polymeren Muster vorgegeben sind. In 1 sind dies Stränge kantenverknüpfter Hexaaquanatrium-Oktaeder<sup>[5a]</sup> sowie kooperative Verbände aus Wassermolekülen<sup>[5b]</sup> (Abb. 1 oben). In 2 winden sich um die  $2_1$ -Achsen entlang [010] homodrome Schrauben aus Wassermolekülen, die durch unmittelbare Anbindung sowohl an die Lithium-Kationen als auch an die parallel verlaufenden Cuprat-Ionen die dreidimensionale kristalline Ordnung organisieren. Die Bedeutung dieses eindimensionalen unendlichen, kooperativen Systems für die Struktur wird dadurch unterstrichen, daß weitere kooperative Sequenzen in die Schraube hineinlaufen und diese verlassen – auch die charakteristische intramolekulare  $O-H \cdots O^-$ -Bindung liegt nicht isoliert vor, sondern sie ist in dieses System eingebettet (Abb. 3).

Die beiden hier vorgestellten Koordinationspolymere gehören zur Substanzklasse der metallhaltigen Polymere, die wegen ihrer (erhofften) Materialeigenschaften (z.B. besondere magnetische Effekte, Aufbau nematischer Phasen) Interesse beanspruchen<sup>[6]</sup>. Als Polyolatokomplexe sind sie darüber hinaus aus wohlfeilen Edukten einfach herstellbare, in wäßriger-alkalischem Medium protolysestabile Alkoxide. Um eine gewünschte komplexe Struktur zu konzipieren, ist zu beachten, daß die Abfolge der Säurekonstanten nicht mit den Verhältnissen bei Mineralsäuren zu vergleichen ist. Die Säurekonstanten der einzelnen Stufen scheinen nur wenig verschieden zu sein. Typisch für die Komplexchemie der Polyole ist die *mehrfache* Deprotonierung zum Polyolatliganden – auch in wäßriger Lösung. Lediglich

die Protonen aus intramolekularen  $O-H \cdots O^-$ -Strukturfragmenten stehen nicht ohne weiteres zur Verfügung.

Eingegangen am 2. März 1994 [Z 6720]

- [1] a) W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem. 1994*, **106**, 936–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994*, **33**, 884–887; b) M. Achternbosch, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, **50**, 175–178.
- [2] 1: Blaues, nadelförmiges Bruchstück aus einem beim Eindampfen einer stöchiometrisch zusammengesetzten Lösung erhaltenen, strahligen Aggregat,  $0.32 \times 0.07 \times 0.04 \text{ mm}^3$ , triklin,  $P\bar{1}$ ;  $a = 680.9(5)$ ,  $b = 946.9(8)$ ,  $c = 950.0(9)$  pm,  $\alpha = 95.04(7)$ ,  $\beta = 90.57(7)$ ,  $\gamma = 106.76(6)$ ,  $V = 583.8(9) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.604(2) \text{ g cm}^{-3}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , STOE-IPDS-Flächendetektor,  $M_{\text{OK}}$  (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ),  $T = 200 \text{ K}$ ; 4047  $hkl$  gemessen, 1912  $hkl$  unabhängig und berücksichtigt, 1440  $hkl$  mit  $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$ , Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur,  $\mu = 1.058 \text{ mm}^{-1}$ , Direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung mit voller Matrix gegen  $F^2$  (SHELXL), 180 Parameter, H-Atome an C in berechneter Lage mit gemeinsamem U, an O-Lageparameter frei, gemeinsames U, Verfeinerung mit "antibumping constraint" ( $d(O-H)_{\text{min.}} = 64 \text{ pm}$ ); bei den nicht an Na gebundenen Wassermolekülen O1 und O2 (Abb. 1 oben) wurde nur das auf ein Alkoxid-O-Atom gerichtete H-Atom lokalisiert; das zweite H-Atom ist offensichtlich Teil eines kooperativen Wasserstoffbrückenbindungssystems, das in geordneter Aufstellung mit der Symmetrie der Raumgruppe nicht verträglich ist; eine Ordnung wäre im Sinne eines isomorphen Übergangs unter Verdopplung von c möglich, die Kristallqualität ließ eine röntgenographische Prüfung jedoch nicht zu;  $R(F)_{\text{obs.}} = 0.057$ ,  $wR(F^2) = 0.151$ ,  $S = 1.081$ ,  $\Delta\varrho_{\text{max.}} = 0.71 \times 10^{-6} \text{ epm}^{-3}$ . – 2: Kristallisation wie bei 1; blaues Plättchen,  $0.20 \times 0.20 \times 0.03 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $C2/c$ ;  $a = 1505.6(6)$ ,  $b = 691.7(2)$ ,  $c = 1823.5(9)$  pm,  $\beta = 104.06(4)$ ,  $V = 1842.1(13) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.5711(9) \text{ g cm}^{-3}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ,  $T = 200 \text{ K}$ ; 3594  $hkl$  gemessen, 1493  $hkl$  unabhängig und berücksichtigt, 1235  $hkl$  mit  $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$ ,  $\mu = 1.258 \text{ mm}^{-1}$ , 150 Parameter,  $R(F)_{\text{obs.}} = 0.052$ ,  $wR(F^2) = 0.153$ ,  $S = 1.111$ ,  $\Delta\varrho_{\text{max.}} = 0.78 \times 10^{-6} \text{ epm}^{-3}$ , alle anderen Angaben wie bei 1. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400680 (1) und CSD-400683 (2) angefordert werden.
- [3] R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem. 1993*, **105**, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993*, **32**, 852–854.
- [4] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**, S. 176 (S. 38–39 erläutert den Begriff homodrom).
- [5] Beispiele bei niedermolekularen Polyolatkomplexen: a) N. Habermann, G. Jung, M. Klaassen, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1992**, **125**, 809–814; b) siehe Lit. [1b].
- [6] C. U. Pittman, C. E. Carraher, J. E. Sheats, M. D. Timken, M. Zeldin in *Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials* (Hrsg.: J. E. Sheats, C. E. Carraher, C. U. Pittman, M. Zeldin, B. Curell), Plenum, New York, **1990**, S. 1–27.

## Thianickelacyclen durch Ringöffnung cyclischer Thioether und ihre Carbonylierung zu Thioestern\*\*

Phillip T. Matsunaga und Gregory L. Hillhouse\*

Bei der  $\text{CO}_2$ -Fixierung in anaeroben Bakterien spielt Nickel wahrscheinlich eine Schlüsselrolle bei der Synthese des Acetyl-Coenzymes A (Acetyl-CoA) durch das Metalloenzym Kohlenmonoxid-Dehydrogenase. Die Mehrzahl der Untersuchungen über die CO-Dehydrogenase wurde an den Essigsäurebildenden Bakterien *Clostridium thermoaceticum* und *Autobacterium*

[\*] Prof. G. L. Hillhouse, Dr. P. T. Matsunaga  
Searle Chemistry Laboratory, Department of Chemistry  
The University of Chicago  
5735 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637 (USA)  
Telefax: Int. + 312/702-0805

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die U.S. National Science Foundation (Grant CHE-9200943 an G. L. H.) gefördert.