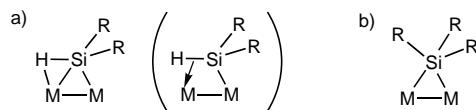


- [1] a) T. W. Muir, *Structure* **1995**, *3*, 649–652; b) C. J. A. Wallace, *Curr. Opin. Biotech.* **1995**, *6*, 403–410.
- [2] a) P. E. Dawson, S. B. H. Kent, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7263–7266; b) A. Nefzi, X. Sun, M. Mutter, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 229–230; c) L. E. Canne, A. R. Ferre-D'Amare, S. K. Burley, S. B. H. Kent, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2998–3007; d) J. Shao, J. Tam, *ibid.* **1995**, *117*, 3893–3899; e) K. J. Rose, *ibid.* **1994**, *116*, 30–33; f) T. W. Muir, M. J. Williams, M. H. Ginsberg, S. B. H. Kent, *Biochemistry* **1994**, *33*, 7701–7708.
- [3] a) D. P. Goldenberg, T. E. Creighton, *J. Mol. Biol.* **1984**, *179*, 527–545; b) D. P. J. Goldenberg, *J. Cell. Biochem.* **1985**, *29*, 321–335; c) D. P. Goldenburg, T. E. Creighton, *J. Mol. Biol.* **1983**, *165*, 407–413.
- [4] a) V. J. Hruby, *Life Science* **1982**, *31*, 189–199; b) H. Kessler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 509–520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 512–523; c) J. Rizo, L. M. Giersch, *Ann. Rev. Biochem.* **1992**, *61*, 387–418.
- [5] a) J. A. Camarero, T. W. Muir, *Chem. Commun.* **1997**, *1369*–1370; b) L. Zhang, J. P. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2363–2370.
- [6] WW-Domänen sind Proteinbausteine, die in einer Vielzahl von Signaltransduktions- und Zellskelett-Proteinen vorkommen. Übersichten: a) M. Sudol, *Prog. Biophys. Molec. Biol.* **1996**, *65*, 113–132; b) M. Sudol, H. I. Chen, C. Bougeret, A. Einbond, P. Bork, *FEBS Letters* **1995**, *369*, 67–71.
- [7] M. J. Macias, M. Hyvonen, E. Baraldi, J. Schultz, M. Sudol, M. Saraste, H. Oschkinat, *Nature* **1996**, *382*, 646–649.
- [8] P. E. Dawson, T. W. Muir, I. Clark-Lewis, S. B. H. Kent, *Science* **1994**, *266*, 776–779.
- [9] Um in der WW-Kernsequenz (Reste 165–209 des menschlichen YAP-Proteins) eine Verknüpfung unter natürlichen Bedingungen zu erleichtern, wurden Cys und Gly an den N- bzw. C-Terminus gebunden.
- [10] Das cyclische Protein **2** wurde mit Trypsin gespalten, und die Peptidfragmente, die die Verknüpfungsregion (AMLSQGC-FEIPDDVPLPAGWEMAK) enthielten, wurden durch Edman-Abbau charakterisiert.
- [11] H. I. Chen, M. Sudol, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 7819–7823.
- [12] Die lineare WW-Domäne wurde durch Boc-Festphasen-Peptidsynthese auch chemisch synthetisiert und nach Standardverfahren gereinigt.
- [13] Reste, die direkt auf den N- bzw. C-Terminus folgten, konnten weder in den linearen noch in den cyclischen WW-Domänen eindeutig zugeordnet werden.
- [14] Für viele intramolekulare organische Reaktionen wurden hohe effektive Molaritäten beschrieben: F. M. Menger, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 128–134.
- [15] B. Li, J. Y. K. Tom, D. Oare, R. Yen, W. J. Fairbrother, J. A. Wells, B. C. Cunningham, *Science* **1995**, *270*, 1657–1660.
- [16] M. Schnolzer, P. Alewood, A. Jones, D. Alewood, S. B. H. Kent, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1992**, *40*, 180–193.
- [17] D. Yamashiro, C. H. Li, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1988**, *31*, 322–334.
- [18] A. R. Viguera, J. L. Arrondo, A. Musacchio, M. Saraste, L. Serrano, *Biochemistry* **1994**, *33*, 10925–10933.
- [19] a) A. Bax, D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* **1985**, *65*, 355–360; b) A. Kumar, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1980**, *95*, 1–6.

## Ein zweikerniger Rhodiumkomplex mit symmetrisch verbrückendem Triarylsilylligand: Synthese und Struktur von $[LRh(H)(\mu-Cl)(\mu-SiAr_2)(\mu-SiAr_3)Rh(H)L]$ ( $Ar = Ph, p-FC_6H_4$ ; $L = PiPr_3$ )<sup>\*\*</sup>

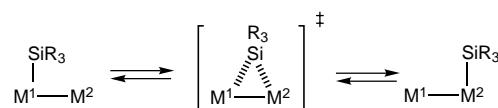
Kohtaro Osakada,\* Take-aki Koizumi und Takakazu Yamamoto\*

Seit einigen Jahren sind verbrückend koordinierende sekundäre Silylgruppen ( $SiHR_2$ ) in Zweikernkomplexen der späten Übergangsmetalle nichts Ungewöhnliches mehr.<sup>[1]</sup> Komplexe dieser Art haben neben einer  $\sigma$ -Einfachbindung zwischen dem Silicium- und einem Metallzentrum eine Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung ( $\pi$ -Bindung) zwischen dem Silicium-, dem Wasserstoff- und dem zweiten Metallzentrum (Schema 1 a).



Schema 1. Häufig (a) und selten vorkommende (b) Koordinationsart von sekundären bzw. tertiären Silylgruppen in zweikernigen Metallkomplexen.

Eine Folge dieser  $\mu-\eta^1,\eta^2$ -Koordination durch den Liganden sind zwei signifikant verschiedene M-Si-Bindungslängen. Metallkomplexe mit tertiären Silylgruppen als Brückenligand (Schema 1b) scheinen weniger stabil zu sein, denn es fehlt die Si-H-Bindung, die bei primären und sekundären Silylgruppen die M-Si-M-Koordination über die Si-H-M-Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung stabilisiert, und es gibt nur wenige Verbindungen dieser Art. Mehrkernige Kupferkomplexe, deren Metallzentren durch äußerst sperrige  $Si(SiMe_3)_3$ -Liganden verbrückt werden, wurden erst vor kurzem hergestellt.<sup>[2]</sup> Zweikernige Metallkomplexe mit verbrückenden tertiären Silylgruppen sind als Modellverbindungen für Übergangszustände interessant, die beim Wandern tertiärer Silylgruppen von einem zum andern Metallzentrum in zweikernigen Metallkomplexen auftreten (Schema 2).<sup>[3, 4]</sup> Die zu  $SiR_3^-$  isolobalen  $PR_3$ -Gruppen sind als Brückenliganden in Metallkomplexen bereits bekannt.<sup>[5]</sup> Wir berichten hier über



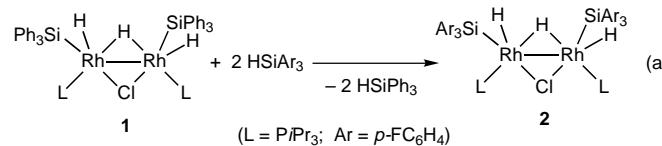
Schema 2. Wanderung einer tertiären Silylgruppe von einem zum anderen Metallzentrum in zweikernigen Metallkomplexen.

[\*] Prof. Dr. K. Osakada, T. Koizumi, Prof. Dr. T. Yamamoto  
Research Laboratory of Resources Utilization  
Tokyo Institute of Technology  
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226 (Japan)  
Telefax: Int. +45/924-5276  
E-mail: kosakada@res.titech.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Kultur und Sport gefördert (Grants-in-Aid for Scientific Research 02923921 und 09440229). T. K. dankt der Japan Society for Promotion of Science (JSPS) für ein Stipendium.

die Synthese und Struktur neuartiger zweikerniger Rhodiumkomplexe mit einem Triarylsilylliganden, der die beiden Rhodiumzentren symmetrisch verbrückt.

Der Komplex **1**<sup>[6]</sup> kann leicht in das fluorsubstituierte Derivat **2**<sup>[7]</sup> überführt werden [Gl. (a)]. Sowohl **1** als auch **2**



reagieren bei 70 °C in Toluol unter Verlust von Benzol bzw. Fluorbenzol quantitativ zu den mehrfach verbrückten Komplexen **3** bzw. **4** [Gl. (b)].

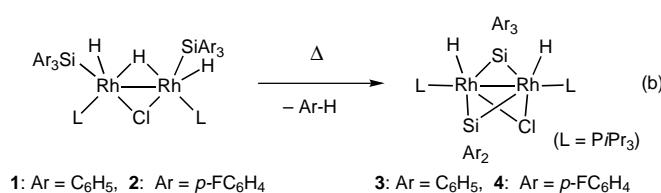


Abbildung 1 zeigt die Struktur von **4** mit den beiden durch den Chlor-, den Di(4-fluorophenyl)silylen- und den Tri(4-fluorophenyl)silyl-Liganden verbrückten Rhodiumzentren.<sup>[8]</sup> Die Abstände zwischen dem Siliciumzentrum des Triarylsilylliganden und den beiden Metallzentren sind nahezu gleich (2.444(4), 2.487(3) Å) und deutlich länger als die Bindungen

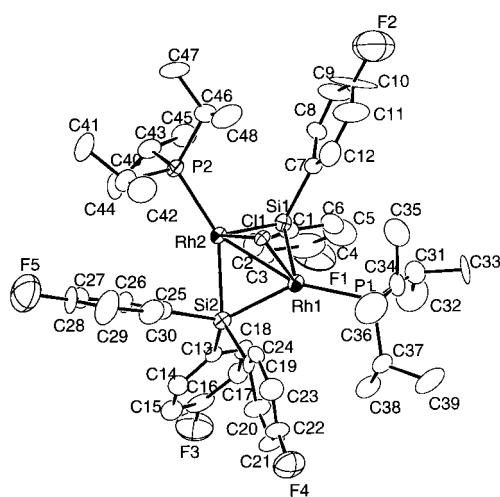


Abb. 1. Perspektivische ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-Rh2 2.684(2), Rh1-P1 2.320(4), Rh2-P2 2.337(3), Rh1-Cl1 2.551(3), Rh2-Cl1 2.534(3), Rh1-Si1 2.290(2), Rh2-Si1 2.250(3), Rh1-Si2 2.444(4), Rh2-Si2 2.487(3), Si1-C1 1.91(1), Si1-C7 1.90(2), Si2-C13 1.90(1), Si2-C19 1.931(8), Si2-C25 1.88(1); P1-Rh1-Rh2 160.10(10), P2-Rh2-Rh1 153.5(1), P1-Rh1-Cl1 111.2(1), P2-Rh2-Cl1 105.2(1), P1-Rh1-Si1 114.7(1), P2-Rh2-Si1 110.2(1), P1-Rh1-Si2 142.0(1), P2-Rh2-Si2 149.6(1), Rh1-Si1-Rh2 72.48(8), Rh1-Si1-C1 120.3(3), Rh1-Si1-C7 118.7(4), Rh2-Si1-C1 124.4(5), Rh2-Si1-C7 115.6(3), C1-Si1-C7 104.0(5), Rh1-Si2-Rh2 65.94(10), Rh1-Si2-C13 118.2(4), Rh1-Si2-C19 80.4(4), Rh1-Si2-C25 133.8(5), Rh2-Si2-C13 123.6(3), Rh2-Si2-C19 129.4(4), Rh2-Si2-C25 77.6(4), C13-Si2-C19 105.1(4), C13-Si2-C25 105.2(6), C19-Si2-C25 103.9(4).

zwischen dem Siliciumzentrum des Silylenliganden und den Rhodiumzentren (2.290(3), 2.250(3) Å). Auch sind sie länger als bekannte Rh-Si-Bindungen (2.203 – 2.379 Å).<sup>[9]</sup> Sie ähneln den Rh-Si-Abständen in Rh-H-Si-Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen (2.487 Å).<sup>[1d]</sup> Dies steht im Gegensatz zu den Strukturen von Kupferkomplexen mit Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Liganden, in denen sich die Cu-Si-Abstände verbrückender und nichtverbrückender Cu-Si-Bindungen nicht signifikant unterscheiden.<sup>[3]</sup> Die NMR-Spektren von **3** und **4** sind in Einklang mit der Kristallstruktur. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren enthalten jeweils ein Signal der beiden äquivalenten nichtverbrückenden Hydridliganden ( $\delta = -17.40$  (**3**),  $-17.60$  (**4**)),<sup>[10]</sup> die bei der Kristallstrukturanalyse von **4** nicht lokalisiert werden konnten.

Die <sup>1</sup>H- und die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopische Untersuchung der thermischen Umwandlung von **1** zu **3** in [D<sub>6</sub>]Benzol ergaben, daß neben **1** und **3** keine weiteren Rhodiumkomplexe in der Lösung vorhanden sind. Es handelt sich um eine Reaktion erster Ordnung ( $k = 4.41 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bei 333 K), was auf eine intramolekulare Umwandlung hinweist. Diese verläuft wahrscheinlich über eine oxidative Addition einer Si-C-Bindung eines Arylsilylliganden an ein Rhodiumzentrum, gefolgt von der Kupplung der Phenylgruppe dieses Liganden mit einem Hydridligand und der Abspaltung von Benzol. Die Aktivierung von Si-C-Bindungen unter milden Bedingungen wurde auch bei anderen Organoübergangsmetallkomplexen festgestellt.<sup>[1g, 11]</sup>

Es ist uns gelungen, Rhodiumkomplexe mit symmetrisch verbrückenden Triarylsilylliganden herzustellen. Die Komplexe sind thermisch trotz der im Vergleich zu den bekannten Komplexen deutlich längeren Rh-Si-Einfachbindungen ungewöhnlich stabil. Die direkte Umwandlung eines nichtverbrückenden Triarylsilylliganden in einen Brückenliganden stützt den für die die Wanderung von Silylliganden in zweikernigen Metallkomplexen postulierten Mechanismus (Schema 2).

### Experimentelles

**3:** Eine Lösung von **1** (264 mg, 0.24 mmol) in 5 mL Toluol wird 2 h bei 70 °C gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von Gelb nach Orange. GC-Analysen der Lösung zufolge bildet sich in dieser Zeit Benzol quantitativ. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung enthält nur das Signal von **3**. Durch Zugabe von Pentan entstanden gelborange gefärbte Kristalle von **3**, die aus Toluol/Pentan umkristallisiert wurden (71 mg, 29 %). **4** wurde analog ausgehend von **2** in 51 % Ausbeute hergestellt.

Für die kinetischen Untersuchungen der Umwandlung wurde ein beheizbares, auf 70 °C erwärmtes NMR-Röhrchen verwendet, wobei die Intensitätsveränderungen der Signale der Hydridliganden von **1** relativ zu Dioxan als internem Standard verfolgt wurden.

Eingegangen am 19. August 1997 [Z 10834]

**Stichwörter:** Brückenliganden • Rhodium • Si-Liganden

[1] a) W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 81, zit. Lit.; b) U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151, zit. Lit.; c) R. Carreño, V. Riera, M. A. Ruiz, Y. Jeannin, M. Philoche-Levisalles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 15; d) M. D. Fryzuk, L. Rosenberg, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 2537; *ibid.* **1996**, *15*, 2871; e) H. Suzuki, T. Takao, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 476; f) T. Takao, S. Yoshida, H. Suzuki, M. Tanaka, *Organometallics* **1995**, *14*, 3855; g) B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D.

- Tilley, *ibid.* **1992**, *11*, 3918; h) R. S. Simons, C. A. Tessier, *ibid.* **1996**, *15*, 2604.
- [2] a) A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 121; b) A. Heine, R. Herbest-Irmer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1729.
- [3] a) P. Braunstein, M. Knorr, B. Hirle, G. Reinhard, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1583; b) M. Knorr, P. Braunstein, A. Tiripicchio, F. Uguzzoli, *Organometallics* **1995**, *14*, 4910; c) M. Knorr, E. Hallauer, V. Huch, M. Veith, P. Braunstein, *ibid.* **1996**, *15*, 3868.
- [4] W. Lin, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics* **1994**, *13*, 2309.
- [5] R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, Y. Dusausoy, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 931, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 923.
- [6] K. Osakada, T. Koizumi, T. Yamamoto, *Organometallics* **1997**, *16*, 2063.
- [7] **2** <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, TMS):  $\delta = 7.59$  (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 9, <sup>3</sup>J(H,F) = 2 Hz, 12H; aromat. H), 6.90 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = <sup>3</sup>J(H,F) = 9 Hz, 12H; aromat. H), 1.54 (m, <sup>3</sup>J(P,H) = 7 Hz, 6H; P-CH), 0.82 (br., 36H; CH<sub>3</sub>), -12.55 (tt, <sup>1</sup>J(Rh,H) = 58, <sup>2</sup>J(P,H) = 25 Hz, 1H; Rh-H-Rh), -16.07 (AA'-Teil des AA'MM'XX'-Kopplungsmusters, 2H; Rh-H); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta = 54.2$  (AA'-Teil des AA'XX'-Kopplungsmusters).
- [8] Strukturanalyse von **4**: C<sub>48</sub>H<sub>64</sub>ClF<sub>5</sub>P<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>,  $M_r = 1095.41$ , monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14),  $a = 18.146(10)$ ,  $b = 12.806(8)$ ,  $c = 21.512(9)$  Å,  $\beta = 90.39(3)$ °,  $V = 4998$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 8.74$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2248$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.455$  g cm<sup>-3</sup>. Der letzte  $R$ -Wert war 0.075 ( $R_w = 0.059$ ) für 7999 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ , davon 11842 unabhängig. Datensammlung auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer bei 298 K mit graphitmonochromatisierter Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Die Struktur wurde mit dem Programm teXsan gelöst. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100766“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] a) K. W. Muir, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 440; b) M. J. Fernandez, P. M. Bailey, P. O. Bentz, J. S. Ricci, T. F. Koetzle, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5458; c) F. L. Joslin, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 504; d) D. L. Thorn, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2017; e) K. Osakada, K. Hataya, Y. Nakamura, M. Tanaka, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 576; *ibid.* **1995**, 2315.
- [10] **3**: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, TMS):  $\delta = 6.9$ –8.2 (m, 25H; aromat. H), 1.18 (m, <sup>3</sup>J(P,H) = 7 Hz, 6H; P-CH), 0.95 (m, 36H; CH<sub>3</sub>), -17.40 (AA'-Teil des AA'MM'XX'-Kopplungsmusters, 2H; Rh-H); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta = 57.4$  (AA'-Teil des AA'XX'-Kopplungsmusters); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, TMS):  $\delta = 157.8$  (t, <sup>2</sup>J(P,Si) = 50 Hz), 28.7 (tt, <sup>2</sup>J(P,Si) = 50, <sup>1</sup>J(Rh,Si) = 8 Hz). - **4**: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, TMS):  $\delta = 6.76$ –7.88 (m, 20H; aromat. H), 1.12 (m, 6H; P-CH), 0.86 (m, 36H; CH<sub>3</sub>), -17.60 (AA'-Teil des AA'MM'XX'-Kopplungsmusters, 2H; Rh-H); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta = 58.2$  (AA'-Teil des AA'XX'-Kopplungsmusters).
- [11] a) M. Auburn, M. Ciriano, J. A. K. Howard, M. Murray, N. J. Pugh, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 659; b) D. E. Hendriksen, A. A. Oswald, G. B. Ansell, S. Leta, R. V. Kastrup, *Organometallics* **1989**, *8*, 1153; c) S. K. Thomson, G. B. Young, *ibid.* **1989**, *8*, 2068; d) P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462; e) T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1359; f) M. Baum, B. Windmüller, H. Werner, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 859; g) D. Huang, R. H. Heyn, J. C. Bollinger, K. G. Caulton, *Organometallics* **1997**, *16*, 292.

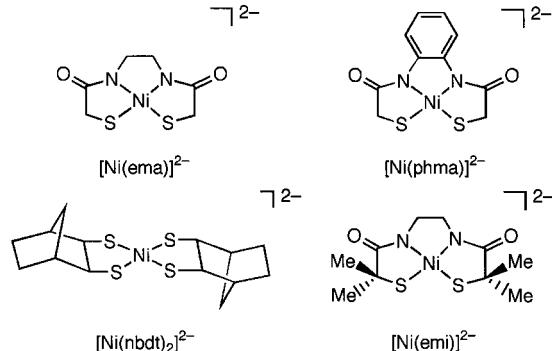
**Erste Isolierung und strukturelle Charakterisierung eines Nickel(III)-Komplexes mit aliphatischen Thiolatdonoren\*\***

Jan Hanss und Hans-Jörg Krüger\*

Professor Richard H. Holm zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Entdeckung von Nickelzentren mit Thiolatliganden in Hydrogenasen vor ungefähr 15 Jahren war der Auslöser für das starke Interesse an Nickel(II)-Thiolatkomplexen und deren Redoxverhalten.<sup>[1]</sup> Der kürzlich bestimmten Kristallstruktur des Enzyms aus dem sulfatreduzierenden Bakterium *Desulfovibrio gigas* zufolge ist das aktive Zentrum nicht wie ursprünglich angenommen ein einkerniges Nickel-, sondern ein Heterozweikernzentrum.<sup>[2]</sup> Bei Synthesen von Verbindungen, die als biomimetische Modelle hinsichtlich der Struktur und Reaktivität des aktiven Zentrums nickelhaltiger Hydrogenasen gelten sollen, ist man von einkernigen Nickelthiolatkomplexen abgerückt und konzentriert sich jetzt auf thiolatverbrückte Eisen-Nickel-Komplexe. Eine der Herausforderungen an Anorganiker ist unseres Wissens allerdings bisher nicht bewältigt worden: die Herstellung und Isolierung eines stabilen einkernigen Nickel(III)-Komplexes, der aliphatische Thiolatliganden<sup>[3]</sup> in der Koordinationsphäre enthält. Hier berichten wir über die erste erfolgreiche Isolierung und Strukturanalyse einer derartigen Verbindung.

Einkernige Nickel(II)-Komplexe mit aliphatischen Thiolatliganden, die in früheren Untersuchungen zur In-situ-Herstellung der entsprechenden Nickel(III)-Verbindungen eingesetzt wurden, sind in Schema 1 gezeigt.<sup>[4]</sup> Obwohl sich



Schema 1. Nickel(II)-Komplexe mit aliphatischen Thiolatliganden, die zur elektrochemischen Herstellung von Nickel(III)-Komplexen in Lösung verwendet wurden.<sup>[4]</sup>

Lösungen von den relativ stabilen Nickel(III)-Komplexen [Ni(nbdt)]<sup>2-</sup> und [Ni(emi)]<sup>2-</sup><sup>[4]</sup> elektrochemisch herstellen ließen, konnten daraus keine Feststoffe isoliert werden. Vor kurzem berichteten wir über stabile Kupfer(II)- und sogar Kupfer(III)-Komplexe mit dem vierfach deprotonierten Li-

[\*] Dr. H.-J. Krüger, J. Hanss

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg  
Telefax: Int. +40/41232893  
E-mail: KRUEGER@XRAY.CHEMIE.UNI-HAMBURG.DE

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.