

FT-IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3389, 1698, 1683, 1514, 1247 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.07 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>Si), 0.09 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>Si), 0.82 (s, 9 H; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 1.20 (d, 3 H,  $J$  = 8.6 Hz; 7-CH<sub>3</sub>), 1.59 (br.s, 1 H; OH), 1.75 (s, 3 H; C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>), 2.64 (m, 1 H; 7-H), 3.11 (s, 3 H; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3 H; ArOCH<sub>3</sub>), 3.85 (d, 1 H,  $J$  = 15.0 Hz; CH<sub>2</sub>Ar), 4.85 (d, 1 H,  $J$  = 9.2 Hz; 6-H), 4.91 (br.s, 1 H; CHOH), 4.92 (d, 1 H,  $J$  = 15.0 Hz; CH<sub>2</sub>Ar), 5.12 (br.s, 1 H; C=CH<sub>2</sub>), 5.20 (br.s, 1 H; C=CH<sub>2</sub>), 6.81 (d, 2 H,  $J$  = 8.6 Hz; ArH), 7.21 (d, 2 H,  $J$  = 8.6 Hz; ArH); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 178.0, 173.2, 158.9, 141.8, 130.5, 130.4, 128.9, 117.4, 113.7, 113.6, 75.2, 73.9, 69.0, 55.3, 51.7, 45.4, 40.8, 25.8, 21.2, 18.0, 11.8, -4.2, -4.6; HR-MS (FAB, NBA + NaI):  $m/z$  ber. für [C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>NO<sub>6</sub>Si] 478.2625, gef. für [MH]<sup>+</sup> 478.2638.

Eingegangen am 2. Februar 1998 [Z11423]

**Stichwörter:** Enzyminhibitoren • Lactacystin • Lactone • Stereoselektive Synthesen • Totalsynthesen

- [1] S. Ömura, T. Fujimoto, K. Otoguro, K. Matsuzaki, R. Moriguchi, H. Tanaka, Y. Sasaki, *J. Antibiot.* **1991**, *44*, 113–116.
- [2] S. Omura, K. Matsuzaki, T. Fujimoto, K. Kosuge, T. Furuya, S. Fujita, A. Nakagawa, *J. Antibiot.* **1991**, *44*, 117–118.
- [3] G. Fenteany, R. F. Standaert, W. S. Lane, S. Choi, E. J. Corey, S. L. Schreiber, *Science* **1995**, *268*, 726–731.
- [4] a) G. Fenteany, R. F. Standaert, G. A. Reichard, E. J. Corey, S. L. Schreiber, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 3358–3362; b) Siehe auch: L. R. Dick, A. A. Cruikshank, L. Grenier, F. D. Melandri, S. L. Nunes, R. L. Stein, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 7273–7276.
- [5] E. J. Corey, G. A. Reichard, R. Kania, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6977–6980.
- [6] M. Groll, L. Ditzel, J. Löwe, D. Stock, M. Bochtler, H. D. Bartunik, R. Huber, *Nature* **1997**, *386*, 463–471.
- [7] Siehe auch: M. Bogyo, J. S. McMaster, M. Gaczynska, D. Tortorella, A. L. Goldberg, H. Ploegh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 6629–6634.
- [8] K. L. Rock, C. Gramm, L. Rothstein, K. Clark, R. Stein, L. Dick, D. Hwang, A. L. Goldberg, *Cell* **1994**, *78*, 761–771.
- [9] R. W. King, R. J. Deshaies, J.-M. Peters, M. W. Kirschner, *Science* **1996**, *274*, 1652–1659.
- [10] H. L. Pahl, P. A. Baeuerle, *Curr. Opin. Cell Biol.* **1996**, *8*, 340–347.
- [11] a) E. J. Corey, G. A. Reichard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10677–10678. Siehe auch: E. J. Corey, W. Li, G. A. Reichard, *ibid.* **1998**, *120*, 2330–2336.
- [12] a) T. Sunazuka, T. Nagamitsu, K. Matsuzaki, H. Tanaka, S. Ömura, A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5302; b) T. Nagamitsu, T. Sunazuka, H. Tanaka, S. Ömura, P. A. Sprengeler, A. B. Smith III, *ibid.* **1996**, *118*, 3584–3590.
- [13] H. Uno, J. E. Baldwin, A. T. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2139–2140.
- [14] a) N. Chida, J. Takeoka, N. Tsutsumi, S. Ogawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 793–794; b) N. Chida, J. Takeoka, K. Ando, N. Tsutsumi, S. Ogawa, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16287–16298.
- [15] H. Brintzinger, K. Pfansteil, H. Koddebusch, E.-E. Kling, *Chem. Ber.* **1950**, *83*, 87–90.
- [16] Die Spaltung prochiraler Diester über PLE-katalysierte Monohydrolyse beschreiben: M. Ohno, M. Otsuka, *Org. React. (N.Y.)* **1989**, *37*, 1–55.
- [17] Obwohl es die einmalige Umkristallisation des Chininsalzes von **4** ermöglicht, den Großteil der 16% Verunreinigung durch *ent*-**4** aus dem PLE-Hydrolyseprodukt zu entfernen, gelang es nicht, das Racemat durch Umkristallisation des Chininsalzes zu spalten. Das kristalline Chininsalz von **4** hat einen Schmelzpunkt von 173–174 °C (Zers.);  $[\alpha]_D^{25} = -155$  ( $c = 0.35$ , CHCl<sub>3</sub>). Die Enantiomerenreinheit von **4** wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch anhand des Mono-(S)-*a*-methylbenzylammoniumsalzes in CDCl<sub>3</sub> bestimmt; siehe J. L. Cavet, A. Fadel, J. Salaun, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3463–3473.
- [18] G. W. Gribble, C. F. Nutaitis, *Org. Prep. Proced. Int.* **1985**, *17*, 317–384.
- [19] Kristallstrukturanalyse von **4**:<sup>[22]</sup> C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>6</sub>S, orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 8.107(2)$ ,  $b = 12.627(4)$ ,  $c = 17.653(4)$  Å,  $Z = 4$ ;  $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.0310$ .

- [20] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155–4156.
- [21] Kristallstrukturanalyse von **11**:<sup>[22]</sup> C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>, monoklin,  $P2_1$ ,  $a = 8.0927(4)$ ,  $b = 13.4179(3)$ ,  $c = 8.1986(4)$  Å,  $\beta = 94.850(2)$ °,  $Z = 2$ ,  $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.0505$ .
- [22] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101170“ 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 (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Ein Strukturmodell für reine [Fe]-Hydrogenasen\*\*

Vincent E. Kaasjager, Richard K. Henderson, Elisabeth Bouwman,\* Martin Lutz, Anthony L. Spek und Jan Reedijk

Hydrogenasen sind Enzyme, die die reversible Oxidation von Wasserstoff katalysieren. Nach den im Enzym vorliegenden Metallen werden zwei Gruppen unterschieden: reine [Fe]-Hydrogenasen und [NiFe]-Hydrogenasen.<sup>[1]</sup> Für [NiFe]-Hydrogenasen konnte durch FTIR-Spektroskopie und eine Kristallstrukturanalyse des aus *Desulfovibrio gigas* isolierten Enzyms die zweikernige [(Cys-S)<sub>2</sub>Ni( $\mu_2$ -S-Cys)<sub>2</sub>Fe(CO)-(CN)]-Einheit im aktiven Zentrum nachgewiesen werden.<sup>[2, 3]</sup> Die Veröffentlichung der Struktur dieses heterozweikernigen aktiven Zentrums mit den für biologische Systeme ungewöhnlichen Liganden CO und CN<sup>[2, 3]</sup> war ein Anstoß für die Synthese neuer Verbindungen als Strukturmodelle für Hydrogenasen.<sup>[4]</sup> Die [Fe]-Hydrogenasen enthalten als metallischen Bestandteil ausschließlich Eisen. Leider konnte bis heute keine Struktur einer reinen [Fe]-Hydrogenase aufgeklärt werden, und auch der Aufbau des H<sub>2</sub>-aktivierenden Zentrums ist bislang unbekannt; die Angaben des Eisengehalts in den bisherigen Arbeiten schwanken zwischen 3–6 Fe-Atomen pro Molekül.<sup>[5]</sup> Es wird aber ein ähnlicher Aufbau

[\*] Dr. E. Bouwman, V. E. Kaasjager, Dr. R. K. Henderson, Prof. Dr. J. Reedijk  
Leiden Institute of Chemistry, Gorlaeus Laboratories  
Leiden University  
P.O. Box 9502, NL-2300 RA Leiden (Niederlande)  
Fax: (+31) 71-5274451  
E-mail: bouwman@chem.leidenuniv.nl

Dr. M. Lutz, Dr. A. L. Spek  
Laboratory of Crystal and Structural Chemistry  
Bijvoet Centre for Biomolecular Research  
Utrecht University (Niederlande)

[\*\*] Dieses Projekt wurde finanziell durch das BIOTECH-Programm (Nr. BIO2-CT94-2041) der Europäischen Union unterstützt. Die Forschung von E. B. wurde durch ein Stipendium der Königlichen Niederländischen Akademie der Wissenschaften ermöglicht. Zum Teil wurde diese Arbeit auch von der niederländischen Stiftung für chemische Forschung (SON) mit finanzieller Hilfe von der niederländischen Organisation für wissenschaftliche Forschung (NWO) gefördert. Wir danken Dr. A. M. van der Kraan für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren und G. A. van Albada für die Suszeptibilitätsmessungen.

des aktiven Zentrums für die [NiFe]- und die [Fe]-Hydrogenasen diskutiert.<sup>[3, 5]</sup>

Wir berichten hier über eine zweikernige Eisen(II)-Verbindung, die als erste Generation eines vielversprechenden Strukturmodells für [Fe]-Hydrogenasen betrachtet werden kann, und beschreiben die Herstellung und die strukturelle Charakterisierung dieses Komplexes, der Schwefelbrücken und terminale CO-Liganden enthält und dessen Metallzentren in unterschiedlichen Spinzuständen vorliegen. Der Komplex wurde synthetisiert, indem eine Mischung aus  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dsdm})_2]$  ( $\text{H}_2\text{dsdm} = N,N'$ -Dimethyl- $N,N'$ -bis(2-sulfanyl-ethyl)ethylenediamin) und  $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$  in Gegenwart von 2-Bis(sulfanylethyl)sulfid ( $\text{H}_2\text{bmes}$ ) unter Rückfluß erhitzt wurde. Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Produktes  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dsdm})(\text{bmes})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_2]$  **1** konnten sofort nach Zugabe von Diethylether zu einer Lösung des Komplexes in Toluol/Ethanol erhalten werden.

In Abbildung 1 ist die Struktur der zweikernigen Eisen(II)-Verbindung gezeigt. Sie besteht aus zwei oktaedrisch koordinierten Eisen(II)-Atomen mit unterschiedlicher Liganden-

ordnung von 2.35 Å liegen. Diese Unterschiede röhren von den unterschiedlichen Spinzuständen der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Atome her:  $\text{Fe}(1)$  liegt im High-spin- und  $\text{Fe}(2)$  im Low-spin-Zustand vor. Die Bindungslängen sind denen des dreikernigen Komplexes  $[(\text{OC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SPh})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SPh})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_3]$  ähnlich.<sup>[6]</sup> Der Low-spin-Zustand von  $\text{Fe}(2)$  kann auf den Einfluß des CO-Liganden zurückgeführt werden, der als starker Ligand in der Regel zu Low-spin-Komplexen führt. Der  $\text{Fe}(1)\text{-Fe}(2)$ -Abstand von 3.0747(7) Å spricht gegen eine Metall-Metall-Bindung,<sup>[7]</sup> was durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität bestätigt wird.<sup>[8]</sup>

Die Koordinationsgeometrie an  $\text{Fe}(1)$  in **1** hat sich gegenüber der der Ausgangsverbindung, des High-spin-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{dsdm})_2]$ ,<sup>[9]</sup> durch den zusätzlichen verbrückenden Dithiolatliganden von trigonal-bipyramidal zu oktaedrisch erweitert. Die  $\text{Fe}(2)\text{-C}$ -Bindungslängen von 1.771(3) und 1.772(3) Å sowie die C-O-Bindungslängen von 1.145 Å bei Fe-C-O-Winkel von 177.9(3) und 178.7(3)° sind den entsprechenden Parametern des oktaedrischen Komplexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{dttd})]$ <sup>[10]</sup> ähnlich (dttd = 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetra-thiadecan).

Das IR-Spektrum der Verbindung im Festkörper enthält starke Absorptionsbanden der Carbonylliganden bei 2011 und 1957 cm<sup>-1</sup>, die gut mit den Werten für reine [Fe]-Hydrogenasen übereinstimmen. Die angenommenen Spinzustände der Eisen(II)-Atome konnten Mößbauer-spektroskopisch bestätigt werden. Das bei Raumtemperatur aufgenommene Mößbauer-Spektrum enthält zwei Dubletts gleicher Intensität, aber mit unterschiedlichen Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen, die für das Vorliegen von zwei unterschiedlichen Eisen(II)-Atomen sprechen (Abb. 2).

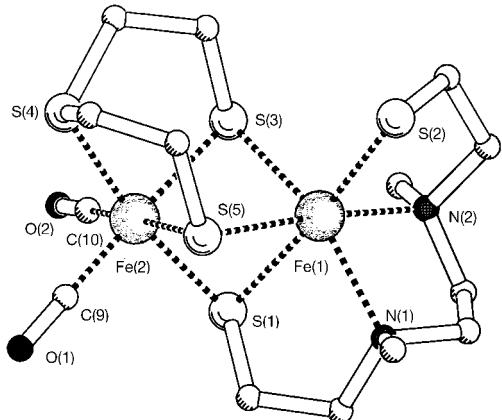


Abb. 1. Schematische Darstellung der Struktur von **1** im Kristall (Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Fe}(1)\text{-S}(1)$  2.5451(8),  $\text{Fe}(1)\text{-S}(2)$  2.3658(8),  $\text{Fe}(1)\text{-S}(3)$  2.5002(8),  $\text{Fe}(1)\text{-S}(5)$  2.5053(8),  $\text{Fe}(1)\text{-N}(1)$  2.279(2),  $\text{Fe}(1)\text{-N}(2)$  2.307(2),  $\text{Fe}(2)\text{-S}(1)$  2.3158(8),  $\text{Fe}(2)\text{-S}(3)$  2.3517(8),  $\text{Fe}(2)\text{-S}(4)$  2.2553(8),  $\text{Fe}(2)\text{-S}(5)$  2.3387(8),  $\text{Fe}(2)\text{-C}(9)$  1.772(3),  $\text{Fe}(2)\text{-C}(10)$  1.771(3),  $\text{O}(1)\text{-C}(9)$  1.145(4),  $\text{O}(2)\text{-C}(10)$  1.145(3);  $\text{S}(1)\text{-Fe}(1)\text{-S}(2)$  174.97(3),  $\text{S}(1)\text{-Fe}(1)\text{-S}(3)$  75.32(3),  $\text{S}(1)\text{-Fe}(1)\text{-S}(5)$  78.22(2),  $\text{S}(2)\text{-Fe}(1)\text{-S}(3)$  100.33(3),  $\text{S}(2)\text{-Fe}(1)\text{-S}(5)$  99.16(3),  $\text{S}(3)\text{-Fe}(1)\text{-S}(5)$  86.60(3),  $\text{S}(1)\text{-Fe}(2)\text{-S}(3)$  82.67(3),  $\text{S}(1)\text{-Fe}(2)\text{-S}(4)$  169.21(3),  $\text{S}(1)\text{-Fe}(2)\text{-S}(5)$  86.40(3),  $\text{S}(3)\text{-Fe}(2)\text{-C}(9)$  175.74(10),  $\text{Fe}(2)\text{-C}(9)\text{-O}(1)$  177.9(3),  $\text{Fe}(2)\text{-C}(10)\text{-O}(2)$  178.7(3).

sphäre. Die Koordination von  $\text{Fe}(1)$  durch den Liganden dsdm und die beiden bmes-Thiolat-Schwefelatome ergibt einen  $\text{FeN}_2\text{S}_4$ -Chromophor.  $\text{Fe}(2)$  ist an den Liganden bmes, an zwei terminal koordinierende CO-Gruppen und an eines der dsdm-Thiolat-Schwefelatome gebunden, somit resultiert ein  $\text{FeC}_2\text{S}_4$ -Chromophor. Die beiden Oktaeder sind über drei asymmetrische  $\mu_2$ -Thiolatbrücken miteinander flächenverknüpft. Das zweikernige Molekül ist elektroneutral, daher wurde angenommen, daß beide Eisenatome zweiwertig sind.

Die Bindungen zwischen den verbrückenden Thiolatliganden und  $\text{Fe}(1)$  sind mit etwa 2.50 Å deutlich länger als die entsprechenden Bindungen an  $\text{Fe}(2)$ , die in der Größen-

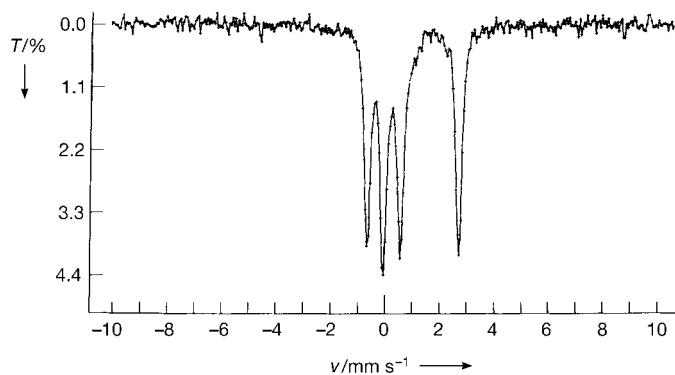


Abb. 2. Nullfeld-Mößbauer-Spektrum von **1** bei Raumtemperatur.

Eine Isomerieverschiebung von 0.308 mm s<sup>-1</sup> ( $\Delta E_{\text{Q}} = 0.637 \text{ mm s}^{-1}$ ) wird für das Low-spin-Eisen(II)-Atom ermittelt, beim High-spin-Eisen(II)-Atom beträgt die Isomerieverschiebung dagegen 1.083 mm s<sup>-1</sup> ( $\Delta E_{\text{Q}} = 3.368 \text{ mm s}^{-1}$ ). Ähnliche Ergebnisse sind für andere Eisenkomplexe mit Eisenatomen in unterschiedlichen Spinzuständen veröffentlicht worden.<sup>[6a, 11]</sup>

Wir fassen zusammen, daß der vorgestellte zweikernige Eisenkomplex die erste biomimetische Eisenverbindung ist, die als erste Generation neuer Modellverbindungen für die Klasse der reinen [Fe]-Hydrogenasen aufgefaßt werden kann. In dem Komplex sind sowohl die beiden relevanten CO-

Liganden als auch drei verbrückende Thiolatliganden vorhanden, die vermutlich im aktiven Zentrum dieser Enzyme auftreten. Weiterhin wird der in der Nähe eines Eisen(II)-Atoms im H-Cluster erwartete Histidinrest der reinen [Fe]-Hydrogenasen im vorgestellten Komplex durch zwei Amin-stickstoffatome des dsdm-Liganden repräsentiert. Die Kombination von zwei zwar unterschiedlichen, aber dennoch verwandten Liganden könnte hilfreich sein als neue Methode bei der Synthese anderer asymmetrischer, zweikerniger aktiver Zentren, z.B. der [NiFe]-Hydrogenasen, Ureasen und Phosphatasen.

### Experimentelles

K[HFe(CO)<sub>4</sub>] wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>[12]</sup> synthetisiert, die Reaktionszeit wurde allerdings von 30 min auf 16 h erhöht.

Zu einer Suspension aus 0.48 mmol [[Fe(dsdm)]<sub>2</sub>] und 0.96 mmol Bis(2-sulfanylethyl)sulfid in 10 mL Toluol<sup>[13]</sup> wurde eine Lösung von 1.92 mmol K[HFe(CO)<sub>4</sub>] in 10 mL EtOH gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde sie zur Entfernung von Verunreinigungen filtriert. Ohne die Lösung aufzuwirbeln, wurde vorsichtig Diethylether zugefügt und das Zweiphasensystem bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach einigen Tagen bildeten sich hexagonale, orange-braune Kristalle (Ausbeute 44%). Zufriedenstellende Elementaranalyse. IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 2011 (C=O), 1957 (C=O) cm<sup>-1</sup>; Vis-NIR (Festkörper; D<sub>2</sub>-Lampe):  $\lambda$  = 308, 347, 764, 1066 nm.

Kristallstrukturanalyse von **1**: C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>5</sub>,  $M_r$  = 526.37, monoklin, P2<sub>1</sub>/c,  $a$  = 12.502(2),  $b$  = 7.8709(5),  $c$  = 22.277(4) Å,  $\beta$  = 108.639(13)°,  $V$  = 2077.1(5) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.684 g cm<sup>-3</sup>,  $T$  = 150(2) K, ( $\sin \theta / \lambda$ )<sub>max</sub> = 0.649 Å<sup>-1</sup>, orange-braune, hexagonale Plättchen (0.25 × 0.5 × 0.5 mm<sup>3</sup>), 8091 gemessene Reflexe, davon 4746 unabhängig ( $R_{\text{int.}}$  = 0.030),  $R$ -Werte ( $I > 2\sigma I$ ):  $R_1$  = 0.0346,  $wR2$  = 0.0640, alle Daten:  $R_1$  = 0.0588,  $wR2$  = 0.0713. Diffraktometer: Enraf-Nonius CAD4T mit rotierender Anode (Mo<sub>Kα</sub>,  $\lambda$  = 0.71073 Å). Strukturlösung mit Patterson-Methoden (DIRDIF-96).<sup>[14]</sup> Verfeinerung mit SHELXL-97 gegen  $F^2$ .<sup>[15]</sup> 330 Parameter, keine Restraints. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Absorptionskorrektur mit Psi-Scans ( $\mu$  = 1.911 mm<sup>-1</sup>, 76–98 % Transmission). Die Struktur wurde mit dem Programm PLATON<sup>[16]</sup> gezeichnet, mit dem auch die Symmetrie überprüft wurde. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101009“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 26. Januar 1998 [Z11405]

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie • Eisen • Kohlenmonoxid • Metalloenzyme • Zweikernkomplexe

- [1] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239–2314.
- [2] a) A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12989–12996; b) R. P. Happe, W. Roseboom, A. J. Pierik, S. P. J. Albracht, *Nature* **1997**, *385*, 126.
- [3] T. M. van der Spek, A. F. Arendsen, R. P. Happe, S. Yun, K. A. Bagley, D. J. Stukens, W. R. Hagen, S. P. J. Albracht, *Eur. J. Biochem.* **1996**, *237*, 629–634.
- [4] a) C. Lai, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2551–2554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2390–2392; b) D. J. Darensbourg, J. H. Reibenspies, C. Lai, W. Lee, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7903–7904; c) D. H.

Nguyen, H. Hsu, M. Millar, S. A. Koch, *ibid.* **1996**, *118*, 8963–8964; d) S. Brooker, P. D. Croucher, *Chem. Commun.* **1997**, 459–460; e) F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *ibid.* **1997**, 979–980.

- [5] P. J. van Dam, E. J. Reijerse, W. R. Hagen, *Eur. J. Biochem.* **1997**, *248*, 355–361.
- [6] a) M. A. Walters, J. C. Dewan, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4889–4893; b) U. Bercher, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *516*, 19–29.
- [7] D. Sellmann, R. Weiss, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4107–4114.
- [8] Den Messungen der magnetischen Suszeptibilität zwischen 4.2 und 285 K zufolge besteht zwischen den beiden Eisen(II)-Atomen keine Kopplung. Bei Raumtemperatur beträgt das magnetische Moment 5.25  $\mu_B$  – in guter Übereinstimmung mit experimentell erhaltenen Werten (5.1–5.7  $\mu_B$ ) für vier ungepaarte Elektronen an einem isolierten High-spin-Eisen(II)-Atom – und nimmt mit sinkender Temperatur allmählich ab.
- [9] W. Hu, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2366–2372.
- [10] D. Sellmann, H. Jonk, H. Pfeil, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 171–179.
- [11] G. Vos, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2905–2910.
- [12] J.-J. Brunet, F. B. Kindela, D. Neibecker, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 151–156.
- [13] K. D. Karlin, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6951–6957.
- [14] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, *Das DIRDIF Programmsystem*, Technischer Bericht des Kristallographielaboratoriums, Universität Nijmegen, Niederlande, **1996**.
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*. Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.
- [16] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.

### Struktur-Reaktivitäts-Beziehung bei der Reaktion von hochreaktivem Zink mit Alkylbromiden\*\*

Albert Guijarro und Reuben D. Rieke\*

Die Reaktion von Organohalogenen mit nullwertigem, metallischem Magnesium oder Lithium ist der direkte und übliche Weg zu organischen Verbindungen dieser Metalle. Diese Umsetzungen verlaufen nicht sehr strukturselektiv, was einmal so ausgedrückt wurde: „the reaction of organic bromides with magnesium is among the least selective of organic reactions“.<sup>[1]</sup> Die Bildung von Organolithiumverbindungen ähnelt der der Organomagnesiumverbindungen.<sup>[2]</sup> In den letzten Jahren hat über diese beiden Metalle hinaus Zink an Bedeutung gewonnen,<sup>[3]</sup> weil es eine große Bandbreite funktioneller Gruppen toleriert. Seit der Einführung hochreaktiven Zinks kann zudem fast jedes Organozinkreagens aus dem entsprechenden Bromid erhalten werden.<sup>[4]</sup> Der

[\*] Prof. Dr. R. D. Rieke, Dr. A. Guijarro  
Department of Chemistry, University of Nebraska – Lincoln  
Lincoln, NE 68508–0304 (USA)  
Fax: (+1) 402-472-9402.  
E-mail: rrieke@unlinfo.unl.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. A.G. dankt dem MEC (Spanien) für ein Postdoktorandenstipendium.  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.