

Experimentelles

9: Unter Luft- und Feuchtigkeitsschutz werden 3.36 g (10 mmol) **6** in 250 mL Benzol suspendiert. Dazu gibt man 100 mL einer 2 M-Lösung von Phenyllithium in Diethylether/Cyclohexan und erwärmt 12 h auf 40 °C. Nach Hydrolyse wird die organische Phase getrocknet, eingengt und entstandenes Biphenyl durch Kugelrohr-Destillation abgetrennt. Das so gewonnene Triol **8** wird in 250 mL Xylol gelöst, mit 5 mL Orthophosphorsäure versetzt und 24 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Abkühlen wird die organische Phase abdekantiert, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der braune Rückstand wird durch Kieselgel filtriert (CHCl₃) und aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Man erhält 2.07 g (40%) reines **9** (MS, NMR [5]) als farblose Nadeln.

11a und **11b:** Zu einer auf -90 °C gekühlten Lösung von 1.06 g (33.0 mmol) Lithiumacetylid [23] in 200 mL THF tropft man innerhalb von 30 min eine Suspension von 3.36 g (10.0 mmol) **6** in 200 mL THF. Die Temperatur darf dabei -80 °C nicht übersteigen. Nach beendeter Zugabe wird die rotbraune Lösung noch 60 min gerührt, bevor man auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Nach Zugabe von 80 mL Wasser gibt man festes Na₂CO₃ hinzu, bis die wäßrige Phase breiig wird, und führt noch weitere 12 h. Die organische Phase wird abdekantiert und der Rückstand zweimal mit 200 mL CHCl₃ gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Nach Säulenchromatographie (CHCl₃/Hexan) an Kieselgel erhält man 1.04 g (25%) **11a**. Bei Verwendung von Lithium(phenyl)acetylid (3.57 g, 33.0 mmol) und Reaktionsführung bei Raumtemperatur erhält man nach analoger Aufarbeitung 1.73 g (27%) **11b**.

13a und **13b:** Eine Mischung aus **11a** (200 mg, 480 µmol) oder **11b** (200 mg, 310 µmol), 8 mg Hydrochinon und 10 mL wasserfreiem Decalin wird unter Stickstoff in eine starkwandige Glasampulle eingeschmolzen und im Bombenrohrföfen 24 h auf 300 °C erhitzt. Aus der erkalteten hellbraunen Reaktionslösung wird das Produkt mit Pentan als beiges Pulver gefällt, mit Pentan gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel, CH₂Cl₂/Essigester 60:1) gereinigt. Man erhält 60 mg (30%) **13a** bzw. 120 mg (60%) **13b**.

14: Das Triketon **13a** (16.0 mg, 38.6 µmol) wird mit 5 mL Diethylenglycol, 1 mL Hydrazinhydrat und 50 mg KOH 3 h auf 140 °C, dann 4 h auf 210 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 5 mL Wasser hinzu und extrahiert zweimal mit 10 mL CHCl₃. Nach Filtration durch Kieselgel (CHCl₃) erhält man 3.0 mg (21%) **14**.

Eingegangen am 26. Januar 1994 [Z 6645]

- [1] P. Gund, T. M. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4458–4465.
- [2] Topologisch nicht planar bedeutet graphentheoretisch nichtplanar. a) D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3161–3212; b) F. Harary in *Chemical Applications of Graph Theory* (Hrsg.: A. T. Balaban), Academic Press, London, **1976**, Kap. 2; c) J. Simon in *Graph Theory and Topology in Chemistry* (Hrsg.: R. B. King, D. H. Rouvray), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 43.
- [3] a) O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur, München, **1981**, Kap. 4.6.3; b) W. Luef, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 543–553.
- [4] L. A. Paquette, R. A. Snow, J. L. Muthard, T. Cynkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1600–1602.
- [5] a) D. Kuck, A. Schuster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1222–1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1192–1194; b) D. Kuck, A. Schuster, B. Paisdor, D. Gestmann, unveröffentlicht.
- [6] R. Eckrich, D. Kuck, *Synlett* **1993**, *4*, 344–347.
- [7] a) D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3472–3475; b) D. Kuck, A. Schuster, D. Gestmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 609–610.
- [8] a) H. E. Simmons III, J. E. Maggio, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 287–290; b) H. E. Simmons III, PhD Thesis, Harvard University, **1980**; c) S. A. Benner, J. E. Maggio, H. E. Simmons III, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1581–1582; d) J. E. Maggio, H. E. Simmons III, *ibid.* **1981**, *103*, 1579–1581.
- [9] a) L. A. Paquette, M. Vazeux, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 291–294; b) L. A. Paquette, R. V. Williams, M. Vazeux, A. R. Browne, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2194–2197.
- [10] B. Paisdor, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4753–4759.
- [11] Eine dritte Synthese von **9** wurde von uns erst kürzlich entwickelt; siehe Lit. [5b, 7b].
- [12] Triketon **6** addiert in guten Ausbeuten drei Äquivalente 2-(Trimethylsilyl)vinylmagnesiumbromid; Versuche, das so erhaltene Triptindantriol unter Eliminierung zu cyclisieren, blieben jedoch ohne Erfolg; B. Paisdor, Dissertation, Universität Bielefeld, **1989**.
- [13] Versuche, mehrere Benzolringe von **9** mit dem Ziel der Umwandlung **9** → **2** (oder **3**) oxidativ abzubauen, sind bisher gescheitert; siehe Lit. [5b].
- [14] Für ähnliche intramolekulare Additionen siehe: J. S. Swenton, A. Callinan, S. Wang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 78–85.
- [15] a) P. A. Grieco, *Aldrichimica Acta* **1991**, *24*, 59–66; b) P. A. Grieco, J. D. Clark, C. T. Jagoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5488–5489.
- [16] a) Beispiele für die thermische Umlagerung von Enolettern zu Ketonen: S. Wang, G. W. Morrow, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5364–5371, zit. Lit.; b) β -Phenyl-Substitution der Enolether erleichtert die [1,3]-Umlagerung, siehe Lit. [16a].

- [17] Die erhebliche Verschiebung dreier *ortho*-Protonen des Triptindan-Gerüsts zu höherem Feld (auf $\delta = 6.34$) von **13b** neben der der sechs *ortho*-Protonen der Phenylgruppen (auf $\delta = 6.50$) belegt eindeutig deren „*exo*“-Orientierung in bezug auf die Perhydrotriquinacen-Einheit.
- [18] Centrosubstituierte Triquinacene: a) A. K. Gupta, G. S. Lannoye, G. Kubiak, J. Schkeryantz, S. Wehrli, J. M. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2169–2179; b) A. K. Gupta, U. Weiss, J. M. Cook, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2535–2538; c) X. Fu, J. M. Cook, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5121–5128; d) X. Fu, J. M. Cook, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3409–3412; e) B. Bengtson, Dissertation, Universität Hamburg, **1986**; f) siehe auch Lit. [6]; g) X. Fu, J. M. Cook, *Aldrichimica Acta* **1992**, *25*, 43–54.
- [19] Centrosubstituierte Tribenzotriquinacene: a) A. Schuster, D. Kuck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1717–1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1699–1702; b) D. Kuck, T. Lindenthal, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1449–1460, zit. Lit.
- [20] a) D. M. Müller, *Chem. Weekbl.* **1963**, *59*, 334; b) R. B. Woodward, T. Fukunaga, R. C. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3162–3164; c) I. T. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2235–2246.
- [21] E. Carceller, M. L. Garcia, A. Moyano, M. A. Pericás, F. Serratos, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1831–1839.
- [22] Übersichten: a) *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, **1990**; b) L. A. Paquette in [22a], Kap. 9, S. 331–335; c) W. D. Fessner, H. Prinzbach in [22a], Kap. 10, S. 355–357; d) L. A. Paquette, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1051–1065; e) P. E. Eaton, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2189–2223.
- [23] M. M. Midland, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2250–2252.

Die Bindungsfähigkeit von Imidokomplexfragmenten der 5.–7. Gruppe im Hinblick auf Isolobalbeziehungen**

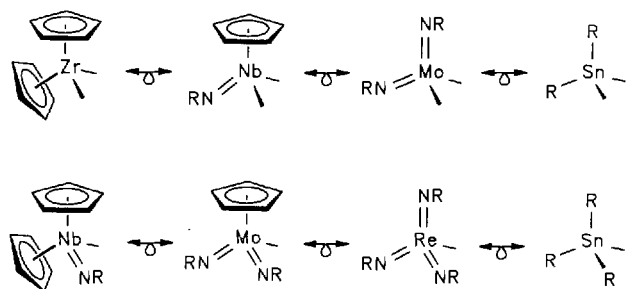
Jörg Sundermeyer* und Diane Runge

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

Bindungstheoretisch zeigen Organoimido- und Cyclopentadienylliganden überraschende Parallelen^[1]. Betrachtet man diese als anionische Liganden, so stellen beide maximal sechs Elektronen für Bindungen mit einem Metall-Kation zur Verfügung^[3]. Beide sind $\sigma, 2\pi$ -bindende Liganden^[4], wobei Metallorbitale der gleichen Symmetrie zu σ - und π -Bindungen herangezogen werden^[5]. Koordiniert das Anion $C_5R_5^-$ an ein Metallzentrum d^n -M (z.B. d^0 -W⁶⁺) und das Dianion NR^{2-} an ein isovalenzelektronisches Metallzentrum d^n -M' aus der im Periodensystem folgenden Gruppe (z.B. d^0 -Re⁷⁺), so resultieren zwei Baueinheiten mit gleicher Elektronenbilanz und vergleichbaren Grenzorbitale (beispielsweise $[W(\eta^5-C_5R_5)]^{5+}$ bzw. $[Re(NR)]^{5+}$). Von Schrock et al.^[6] wurde bereits auf Parallelen in der Chemie von Komplexen mit der Baueinheit $[M(NR)_2]$ (M = Mo, W; Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) und solchen mit der Metalloceneinheit $[Cp_2M]$ (M = Ti, Zr, Hf; Cp = η^5 -C₅H₅) hingewiesen. Gibson et al. erweiterten diese Beziehung um die Bindeglieder $[CpM(NR)]$ (M = Nb, Ta) und belegten durch quantenmechanische Rechnungen^[7] und Reaktivitätsstudien^[8] den isolobalen Charakter dieser drei Komplexfragmente (Schema 1 oben). Kürzlich berichteten wir über M-M'-Kupplungsreaktionen der beiden homoleptischen Imido-Kationen $[Re(NR)_3]^+$ und $[Mo(NR)_2]^{2+}$ (R = *t*Bu) mit Carbonylmetallaten $[Cp_nM(CO)_m]^-$ der 6.–8. Gruppe^[9]. Es wurde gezeigt, daß zwi-

[*] Dr. J. Sundermeyer, Dipl.-Chem. D. Runge
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605

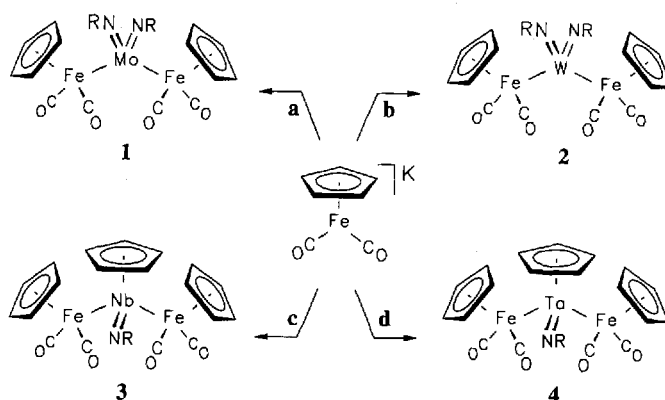
[**] Höhervalente Derivate der d-Metall-Säuren, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) gefördert. Professor Helmut Werner danken wir für seine Unterstützung, der Firma H. C. Starck, Goslar, für eine Spende hochreiner Metalloxide und -chloride. – 10. Mitteilung: Lit. [1].



Schema 1. Isolobalbeziehungen unter Imidokomplexfragmenten.

schen höher- und niedervalenten Metallzentren eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung möglich ist. Diese Ergebnisse führten uns zu der Frage, ob sich auf dem Wege selektiver M-M'-Kupplungsreaktionen die Bindungsfähigkeit (bonding capability nach R. Hoffmann^{[10a])} von Imidokomplexfragmenten $[\text{Cp}_n\text{M}'(\text{NR})_m]$ der 5.-7. Gruppe bestimmen ließe, indem repräsentative Komplexfragmente dieses Typs mit dem klassischen 17-Valenzelektronen(VE)-Baustein $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ verknüpft werden. Durch Untersuchungen auf breiter Basis sollten sich neue Isolobalbeziehungen zwischen Carbonyl- und Imidokomplexfragmenten $[\text{Cp}_n\text{M}(\text{CO})_m]$ bzw. $[\text{Cp}_n\text{M}'(\text{NR})_m]$ ableiten lassen.

Gemäß der Cyclopentadienyl-Imido-Analogie lassen sich nicht nur die homoleptischen Imidokomplexfragmente $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2]^{2+}$ und $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2]^{2+}$ als Bausteine für die Synthese von Dreikernkomplexen $[\text{Fe}] - [\text{M}'] - [\text{Fe}]$ ($[\text{Fe}] = [\text{CpFe}(\text{CO})_2]$) einsetzen, sondern auch die Metall-Lewis-Säuren der 5. Gruppe $[\text{CpNb}(\text{N}t\text{Bu})]^{2+}$ und $[\text{CpTa}(\text{N}t\text{Bu})]^{2+}$ (Schema 2). Damit ist die elektronische Verwandtschaft dieser d-Metallsäuren dokumentiert und eine Isolobalbeziehung zu Carbonylkomplexfragmenten hergestellt. Aufgrund spektroskopischer Daten von 1–4 (Tabelle 1) läßt sich das Vorliegen von Brückenliganden ausschließen. Im Sinne des Isolobalkonzepts^[10] ist mit der Charakterisierung von 1–4 dagegen eine gedankliche Brücke geschlagen zwischen dem von Casey et al. beschriebenen, zweifach metallierten Zirconocen $[\text{Ru}] - [\text{Cp}_2\text{Zr}] - [\text{Ru}]$ ($[\text{Ru}] = [\text{CpRu}(\text{CO})_2]^{[11]}$) und Stannylene-verbrückten Komplexen vom Typ $[\text{M}] - [\text{SnR}_2] - [\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Mo}$ etc.)^[12].

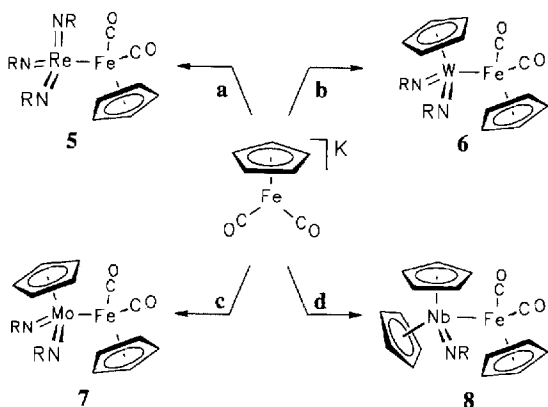
Schema 2. Die Bindungsfähigkeit elektronisch verwandter Imidoylkomplexfragmente $[\text{Cp}_n\text{M}'(\text{NR})_m]$ der 5. und 6. Gruppe. a) $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$, b) $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2]$, c) $[\text{CpNb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$, d) $[\text{CpTa}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$. R = *t*Bu, py = Pyridin.

Dieser Reihe im weitesten Sinne carbenartiger^[13] Imidokomplexfragmente stellen wir nun eine Serie radikalischer Komplexfragmente gegenüber (Schema 1 unten). Als monomere d^1 -Spezies konnten letztere noch nicht isoliert werden, jedoch bilden sie, ähnlich wie 17VE-Metallcarbonyl-Komplexfragmente, homonucleare, diamagnetische Dimere unter direkter M-M-Kupplung^[1, 14]. Durch Kreuzdimerisierung dieser Metallradikale mit dem 17VE-Komplexfragment $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ konnte nun eine Reihe diamagnetischer, gemischtvalenter Imidokomplexe charakterisiert werden, deren Systematik sich auf die Cyclopentadienyl-Imido-Analogie stützt. Ähnlich wie die Stammverbindung 5^[9] lassen sich auch 6–8 durch Reaktion des Metall-Nucleophils $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ mit metallorganischen Lewis-Säuren $[\text{CpW}(\text{N}t\text{Bu})_2]^+^{[15]}$, $[\text{CpMo}(\text{N}t\text{Bu})_2]^+^{[15]}$ und $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})]^+^{[11]}$ synthetisieren (Schema 3). Die spektroskopischen Daten von 6–8 sprechen eindeutig für nicht-überbrückte Metall-Metall-Bindungen, wie sie auch in $[(t\text{BuN})_3\text{Re} - \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]^{[9]}$ und $[\text{Cp}^*(\text{O})_2\text{W} - \text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}^*]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) vorliegen (Tabelle 1)^[16]. Die Ergebnisse lassen es plausibel erscheinen, daß die in Schema 1 unten aufgeführten Imidokomplexfragmente nicht nur untereinander isolobal sind. Sie sollten darüber hinaus ähnliche Grenzorbitale

Tabelle 1. Experimentelle Daten von 1–8.

Verb. (R = <i>t</i> Bu)	$\nu(\text{CO})$ [a]	$\nu(\text{M}=\text{NC})$ [b]	$\delta(\text{C}_\alpha)$	$\delta(\text{C}_\beta)$	$\Delta\delta$ [c]	M^+ [d]	Farbe, Ausb., Schmp.
$[(\text{RN})_2\text{Mo}\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ 1	1978 s, 1969 vs, 1926 vs	1247 vs 1204 s	68.78	31.83	36.95	593.8	orange, 71 %, 144 °C [f]
$[(\text{RN})_2\text{W}\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ 2	1983 s, 1976 vs, 1930 vs	1281 s 1241 s	67.60	32.45	35.15	681.3	gelb, 79 %, 226 °C [f]
$[\text{Cp}(\text{RN})\text{Nb}\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ 3	1952 vs, 1916 vs, 1900 s	1235 s	70.02	32.20	37.82	584.0	orange-rot, 71 %, 120 °C [f]
$[\text{Cp}(\text{RN})\text{Ta}\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ 4	1950 vs, 1915 vs, 1901 s	1253 s	68.24	32.20	36.04	671.6	orange-gelb, 21 %, 170 °C [f]
$[(\text{RN})_3\text{Re} - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ 5	1994 vs 1949 vs	1229 s 1211 s	67.63	31.34	36.29	577.2	gelb, 83 %, 105 °C
$[\text{Cp}(\text{RN})_2\text{W} - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ 6	1977 vs 1927 vs	1282 s 1244 s	66.95	31.89	35.06	568.0	gelb, 56 %, 74 °C
$[\text{Cp}(\text{RN})_2\text{Mo} - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ 7	1972 vs 1925 vs	1246 s 1219 s	68.43	31.07	37.36	481.8	orange-gelb, 66 %, 53 °C [f]
$[\text{Cp}_2(\text{RN})\text{Nb} - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ 8	1956 vs 1908 vs	1231 s	69.72	31.05	38.67	470.7	orange-gelb, 35 %, 102 °C [f]

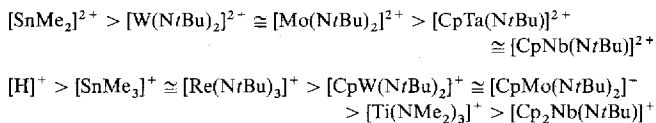
[a] In cm^{-1} ; 1, 5 und 7 in *n*-Hexan, alle anderen in Methylcyclohexan; zum Vergleich: $[\text{Me}_2\text{Sn}\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ 1989, 1978, 1946, 1935 in Cyclohexan [12a]; $[\text{H} - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ 2013, 1949 in MeCN [18]; $[\text{Me}_2\text{Sn} - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ 1994, 1943 in Hexan [17b]; $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ti} - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ 1948, 1898 in Octan [19]. [b] In cm^{-1} ; Nujol-Verreibung. [c] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz); 1, 5 und 7 in CDCl_3 , alle anderen in C_6D_6 . $\text{C}_\alpha = \text{CMe}_3$, $\text{C}_\beta = \text{CMe}_2$, $\Delta\delta = \delta(\text{C}_\alpha) - \delta(\text{C}_\beta)$; relatives Maß für den $\text{M}=\text{N}$ -Charakter [24]. [d] EI-MS (70 eV); intensivstes Signal angegeben, korrekte Isotopenverteilung. [f] Zersetzung.



Schema 3. Die Bindungsfähigkeit elektronisch verwandter Imido-komplexfragmente $[\text{Cp}_n\text{M}(\text{NR})_m]$ der 5–7. Gruppe. a) $[\text{Re}(\text{NBu})_3\text{Cl}]$, b) $[\text{CpW}(\text{NBu})_2\text{Cl}]$, c) $[\text{CpMo}(\text{NBu})_2\text{Cl}]$, d) $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{NBu})\text{Cl}]$. R = *n*Bu.

aufweisen wie eine (R_3E) -Gruppe (E = Si, Ge, Sn) oder die 17VE-Carbonylkomplexfragmente^[17].

Tabelle 1 faßt ausgewählte spektroskopische Daten der auch elementaranalytisch charakterisierten Komplexe 1–8 zusammen. Ein Lagevergleich der Valenzschwingungen $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ und $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ in den IR-Spektren von Komplexen des Typs $[\text{M}']\text{--}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ läßt Rückschlüsse auf die durch die Metallsäure $[\text{M}']$ induzierte Verringerung der Elektronendichte am benachbarten Metallzentrum zu. Über das Ausmaß der Rückbindungen zu den CO-Liganden läßt sich folgende qualitative Abstufung des Acceptor-Charakters der kationischen Lewis-Säuren $[\text{M}']^{n+}$ ableiten (Schema 4, Tabelle 1, vgl. Anmerkung [a]).



Schema 4. Der Acceptorcharakter nimmt von links nach rechts ab.

Eine vergleichende Betrachtung der CO-Valenzschwingungen zeigt, daß die Oxidationsstufe trotz ihres formalen Charakters einen höheren Beitrag zur Lewis-Acidität kationischer Metallsäuren, beispielsweise $[(\text{tBuN})_3\text{Re}]^+$ im Vergleich zu $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Ti}]^+$ ^[19], leistet als die Stellung des Zentralatoms im Periodensystem. Letztlich sind es die Liganden, die durch ihr π -Donorvermögen den Acceptorcharakter eines Metallzentrums entscheidend prägen, wobei der Amido- (NMe_2) und Cyclopentadienylligand ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) stärkere Donoren sind als der Imidoligand (*Nt*Bu).

Es ist erwähnenswert, daß die Reaktivität des Anions $[\text{Re}(\text{NAr})_3]^-$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) derjenigen der Carbonylmetallate $[\text{Cp}_n\text{M}(\text{CO})_m]^-$ ähnelt^[20]. So liefert die Protonierung einen Hydridkomplex mit recht acidem Wasserstoffatom. Auch in dieser Hinsicht liegt ein Vergleich mit Stannanen $[\text{R}_3\text{Sn-H}]$ auf der Hand. Die zu $[(\text{ArN})_3\text{Re-H}]$ im Sinne der hier vertretenen These isoelektronischen Hydridkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{PhN})\text{Ta-H}]$ ^[21], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{tBuN})\text{Nb-H}]$ ^[22] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{ArN})_2\text{W-H}]$ ^[23] wurden vor kurzem ebenfalls beschrieben.

Die recherchierten und die eigenen Ergebnisse sprechen für die in Schema 1 formulierten Isolobalbeziehungen, die sich aus folgender Regel ableiten: Wird in einem Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}]$ der Ligand $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ gegen NR ausgetauscht und das

Zentralatom $d^n\text{-M}$ ($n = 0, 1, 2$) durch ein isovalenzelektronisches Metallzentrum $d^n\text{-M'}$ aus der nächsthöheren Gruppe des Periodensystems ersetzt, so resultiert ein Komplexfragment $[(\text{NR})\text{M}']$ mit Grenzoritalen gleicher Anzahl, gleicher Valenzelektronenzahl sowie ähnlicher Symmetrie und Energie.

Eingegangen am 9. Dezember 1993,
veränderte Fassung am 28. Januar 1994 [Z 6549]

- [1] S. Schmidt, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] D. S. Glueck, J. C. Green, R. I. Michelman, I. N. Wright, *Organometallics* **1992**, *11*, 4221–4225.
- [3] Das „Closed-shell-Anion“ RN^{2-} wird als Sechs-Elektronen-Donor an einem d^n -Metall-Kation betrachtet, das „Nitren“ RN als Vier-Elektronen-Ligand an einem Metallatom. Unabhängig davon, ob die hetero- oder homolytische Betrachtungsweise bevorzugt wird, sind maximal eine σ - und zwei π -Bindungen zum Metallzentrum möglich. Vergleichbares gilt für den Sechs- und Fünf-Elektronen-Donor $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^-$ bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^+$. In Komplexen mit mehreren in Konkurrenz zueinander stehenden π -Donorliganden weicht die Bindungsordnung in Abhängigkeit von der Molekülsymmetrie vom Maximalwert 3 ab. Die in dieser Arbeit einheitlich gewählte Bindungsformulierung $\text{M}=\text{NR}$ schließt den hohen, für d -elektronenarme Komplexe charakteristischen Dreifachbindungsanteil $\text{M}=\text{NR}$ ein: W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.
- [4] a) T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7879–7888; b) K. A. Jørgensen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1521–1522; c) T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10 557–10 563; d) M. H. Schofield, T. P. Kee, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, K. H. Johnson, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3595–3640; e) vgl. auch Lit. [6], [7] und [20].
- [5] Nähern sich die beiden Liganden dem Metallzentrum entlang der z -Achse, so treten Orbitale der gleichen Symmetrie in Wechselwirkung: $\sigma, 2 \pi$ -Donor RN^{2-} : $\text{N}(\text{sp-Hybrid}, p_x, s) \rightarrow \text{M}(d_{z^2}, p_z, s)$; $\text{N}(p_x) \rightarrow \text{M}(d_{xz}, p_x)$; $\text{N}(p_y) \rightarrow \text{M}(d_{yz}, p_y)$. $\sigma, 2 \pi$ -Donor C_5H_5^- : $\text{C}_5(a_1, a_2) \rightarrow \text{M}(d_{z^2}, p_z, s)$; $\text{C}_5(e_1) \rightarrow \text{M}(d_{xz}, p_x)$; $\text{C}_5(e_2) \rightarrow \text{M}(d_{yz}, p_y)$. Einer δ -Rückbindung $\text{M}(d_{xy}, d_{x^2-y^2}) \rightarrow \text{C}_5(e_2)$ kommt bei d -elektronenarmen Komplexen der Konfiguration d^n ($n = 0, 1, 2$) keine (d^0) oder eine vergleichsweise geringe Bedeutung zu.
- [6] a) D. S. Williams, M. H. Schofield, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6728–6729; b) D. S. Williams, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *Organometallics* **1993**, *12*, 4560–4571.
- [7] D. N. Williams, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. O'Neil, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 739–751.
- [8] a) A. D. Poole, V. C. Gibson, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 237–239; b) P. W. Dyer, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, B. Whittle, C. Wilson, *ibid.* **1992**, 1666–1668; c) J. K. Cockcroft, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, A. D. Poole, U. Siemeling, C. Wilson, *ibid.* **1992**, 1668–1670.
- [9] J. Sundermeyer, D. Runge, J. S. Field, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 679–682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 678–681.
- [10] a) M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1058–1076; b) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711–725; c) F. G. A. Stone, *ibid.* **1984**, *23*, 85–96 bzw. **1984**, *24*, 89–100.
- [11] P. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1984**, *3*, 504–506; der direkt vergleichbare Eisenkomplex $[\text{M}] = [\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ zersetzt sich thermisch bereits bei -20°C .
- [12] a) N. Flitcroft, D. A. Halbourne, U. Paul, P. M. Tucker, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1130–1133; b) K. Triplett, D. Curtis, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 431–433, zit. Lit.
- [13] Der carbenartige Charakter von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]$ wurde durch EMO-Rechnungen untermauert: H. H. Brininger, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1105–1107. Im Gegensatz zu einem Carben haben die anorganischen Carben-Analoga in Schema 1 ein drittes, energetisch tiefliegendes Orbital (a_1 im Fall von Titanocen), das für eine zusätzliche Wechselwirkung unter Erweiterung der Koordinationszahl am Metallzentrum (Ti, Nb, Mo, Sn etc.) zur Verfügung stehen kann: J. W. Lauher, R. Hoffmann, *ibid.* **1976**, *98*, 1729–1742; vgl. auch [7].
- [14] a) K. Burrell, J. C. Bryan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 85–86, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 94–95; b) A. A. Danopoulos, C. J. Longley, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2657–2670; c) J. Sundermeyer, U. Radius, P. Mountford, unveröffentlicht.
- [15] a) J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1977–1979; b) U. Radius, J. Sundermeyer, *ibid.* **1992**, *125*, 2183–2186; c) J. Sundermeyer, U. Radius, C. Burschka, *ibid.* **1992**, *125*, 2379–2384.
- [16] H. G. Alt, H. I. Hayen, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1795–1796.
- [17] Repräsentative Beispiele für vergleichbare $[\text{M}]\text{--ER}_3$ Komplexe (E = Si, Ge, Sn): a) W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 979–995; b) J. W. Faller, B. V. Johnson, C. D. Schaeffer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1395–1400, zit. Lit.

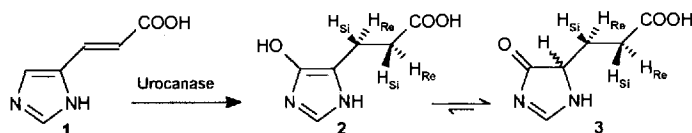
- [18] E. J. Moore, J. M. Sullivan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2257–2263.
- [19] W. J. Sartain, J. P. Selegue, *Organometallics* **1987**, *6*, 1812–1815. Die Metall-Acidität von $[(R_2N)_3Ti]^+$ läßt sich steigern, beispielsweise durch Verwendung von *N*-Silyl- und *N*-Arylamidoliganden: S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 705–708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 676–678.
- [20] D. S. Williams, R. R. Schrock, *Organometallics* **1993**, *12*, 1148–1160.
- [21] G. Parkin, A. van Asselt, D. J. Leahy, L. Winnery, N. G. Hua, R. W. Quan, L. M. Henling, W. P. Schaefer, B. D. Santarsiero, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 82–85.
- [22] A. N. Chernega, M. L. H. Green, A. G. Suárez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3031–3034.
- [23] S. R. Huber, T. C. Baldwin, D. E. Wigley, *Organometallics* **1993**, *12*, 91–97.
- [24] W. A. Nugent, R. J. McKinney, R. V. Kasdovski, F. A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L91–L93.

Zum Mechanismus der Urocanase-Reaktion: Bestätigung der Struktur des NAD^+ -Inhibitor-Adduktes durch direkte ^{13}C - ^{13}C -Kopplung**

Carsten Schubert, Ymin Zhao, Jung-Hyn Shin und János Rétey*

Professor Joachim Knappe zum 65. Geburtstag gewidmet

In Oxidoreduktasen fungiert das Nicotinamadeninindinucleotid (NAD^+) als Redoxreagens. Eine andere, bis jetzt einzigartige Rolle als Elektrophil übernimmt es in der Urocanase-Reaktion (Schema 1). Urocanase (E.C. 4.2.1.49) kommt in den meisten



Schema 1. Sterischer Verlauf der Urocanase-Reaktion. Die Protonen aus dem Lösungsmittel werden an die *Re*-Positionen der Seitenkette addiert.

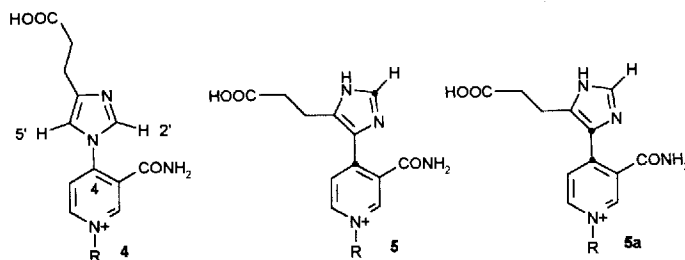
Zellen vor und katalysiert den zweiten Schritt im Abbau des Histidins. Dabei wird ein Wassermolekül auf eine ungewöhnliche Art an Urocaninsäure **1** addiert. Insbesondere die Anknüpfung eines OH^- -Ions an den elektronenreichen Imidazolring scheint chemisch unplausibel zu sein. Bei diesem Schritt spielt das fest an das Enzym gebundene NAD^+ eine entscheidende Rolle. Unter Einsatz des kompetitiven Inhibitors Imidazolpropionsäure **6** konnte nach Rearomatisierung ein NAD^+ -Inhibitor-Addukt isoliert werden, dem zunächst Struktur **4**^[1] zugeschrieben wurde. Die Bindung des NAD^+ an den Inhibitor sollte hierbei über das $N1'$ -Atom der Imidazoleinheit erfolgen (Schema 2).

[*] Prof. Dr. J. Rétey, Dipl.-Chem. C. Schubert, Dr. Y. Zhao¹⁺¹, Prof. Dr. J.-H. Shin¹⁺¹
Lehrstuhl für Biochemie im Institut für Organische Chemie der Universität Richard-Willstätter-Allee, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/608-4823

[†] Gegenwärtige Adresse: Xiao-qu-deng-long 6, Dong-cheng-qu, 100010 Beijing (Volksrepublik China)

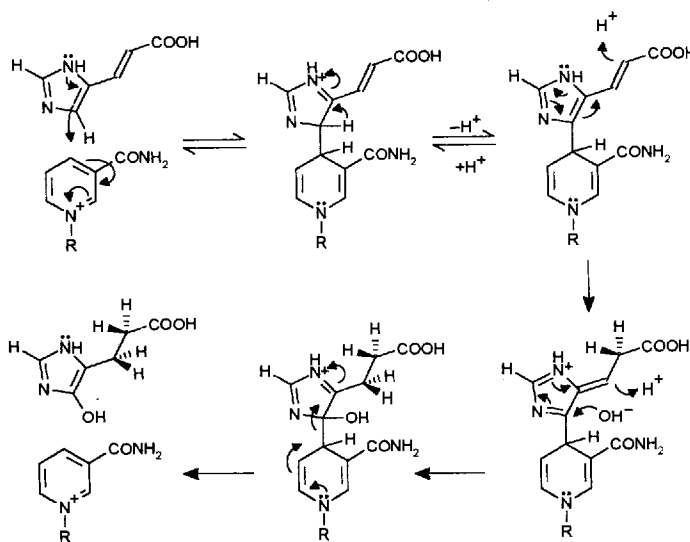
[+] Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Seoul National University Seoul 151-742 (Korea)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für das 600 MHz- 1H -NMR-Spektrum danken wir Dr. M. Spraul, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Rheinstetten/Karlsruhe. Dr. H. Röttele danken wir für das ^{13}C -NMR-Spektrum des Addukts, Frau J. Herman für die Hilfe bei der Enzymisolierung und Dr. M. Lenz für den überexprimierenden Urocanase-Klon aus *E. coli*.



Schema 2. Strukturvorschläge für das NAD^+ -Imidazolpropionsäure-Addukt (^{13}C -Markierung durch Punkte angedeutet). R = ADP-Ribosyl.

In der durch UV-Spektroskopie gestützten Annahme^[1, 2], daß Urocaninsäure in den Anfangsschritten der Reaktion das analoge kovalente Addukt bildet, wurde für die Reaktion ein Mechanismus vorgeschlagen^[3], der aber das erwähnte chemische Problem nicht löste. Weiterhin fehlte in dem 1H -NMR-Spektrum des Adduktes ein Signal für die Imidazolprotonen, was die Autoren mit einem spontanen Austausch des $2'$ -H-Atoms mit Deuterium aus dem Lösungsmittel erklärten^[1]. Klepp et al.^[4] postulierten daraufhin Struktur **5** und belegten diese mit den experimentellen Befunden des in den Positionen $2'$ (Imidazol) und 4 (Nicotinamid) spezifisch ^{13}C -markierten Addukts. Somit konnte ein plausibler Mechanismus für die Urocanase-Reaktion formuliert werden (Schema 3).



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus für die Urocanase-Reaktion. R = ADP-Ribosyl.

Einen endgültigen Beweis für Struktur **5** würde ein Nachweis der direkten ^{13}C - ^{13}C -Kopplung im doppelt ^{13}C -markierten Addukt **5a** liefern. Hier beschreiben wir die Synthese der $[5'-^{13}C]$ -Imidazolpropionsäure **6a** sowie die Isolierung und die NMR-spektroskopische Charakterisierung des daraus enzymatisch gebildeten Adduktes **5a**. Die bereits bekannte 5-Amino- $[5-^{13}C]$ -lävulinsäure · HCl **7** wurde als ein geeigneter Vorläufer von **6a**

