

- 8.0593(9) Å,  $\alpha = 104.091(8)$ ,  $\beta = 95.778(8)$ ,  $\gamma = 92.197(8)^\circ$ ,  $V = 1270.9(2) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.513 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 23.93 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 592.0$ , 3749 unabhängige Reflexe, 3280 Reflexe wurden verwendet, 326 Parameter,  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.066$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-115148 (**1**) und 115149 (**2**) 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).
- [8] a) J. S. Thompson, R. L. Harlow, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3522–3527; b) J. S. Thompson, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2813–2819; c) H. Masuda, N. Yamamoto, T. Taga, K. Machida, S. Kitagawa, M. Munakata, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 121–129.
- [9] a) L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu, J. E. Young, Jr., *J. Chem. Phys.* **1963**, *42*, 2683–2686; b) D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**, S. 1–88.
- [10] C. Chuang, K. Lim, Q. Chen, J. Zubieta, J. W. Canary, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2562–2568.
- [11] H. Masuda, K. Machida, M. Munakata, S. Kitagawa, H. Shimono, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1907–1910.
- [12] a) Y. Omote, N. Fukada, N. Sugiyama, *Nippon Kagaku Zasshi* **1969**, *90*, 1283–1285; b) M. G. Reinecke, J. F. Sebastian, H. W. Johnson, Jr., C. Pyun, *J. Org. Chem.* **1971**, *21*, 3091–3095; c) M. G. Reinecke, J. F. Sebastian, H. W. Johnson, Jr., C. Pyun, *J. Org. Chem.* **1972**, *22*, 3066–3068, zit. Lit.
- [13] O. Yamauchi, M. Takani, K. Toyoda, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1856–1860.
- [14] M. Takani, H. Masuda, O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 367–374.
- [15] R. Robson, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *57*, 71–77.

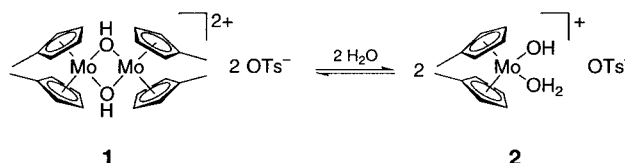
## Molybdocenkatalysierter intra- und intermolekularer H/D-Austausch in wässriger Lösung\*\*

Christoph Balzarek und David R. Tyler\*

Die Durchführung organischer Reaktionen in wässriger Lösung mit Hilfe von Organometallverbindungen ist Gegenstand intensiver Untersuchungen. Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet haben zu hochinteressanten Entwicklungen im Bereich der Homogen- und der Zweiphasenkatalyse geführt.<sup>[1]</sup> Als Teil unserer Arbeiten auf diesem Gebiet<sup>[2]</sup> untersuchen wir gegenwärtig das katalytische Verhalten von Molybdocenen in wässriger Lösung. Es wurde bereits über mehrere ausführliche Untersuchungen mit  $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), das hauptsächlich wegen seines Potentials als

Cytostaticum von Interesse ist, berichtet.<sup>[3]</sup> Die Struktur der in Wasser vorliegenden Molybdocen-Spezies wurde jedoch bislang nicht eindeutig geklärt. Berichte über den dimeren Molybdocenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\mu\text{-OH})_2\text{MoCp}_2](\text{OTs})_2$  ( $\text{OTs} = p\text{-Toluolsulfonat}$ )<sup>[4]</sup> veranlaßten uns, das chemische Verhalten dieser Verbindung in Wasser mit dem von  $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$  zu vergleichen. Dazu stellten wir den Komplex  $[\text{Cp}'_2\text{Mo}(\mu\text{-OH})_2\text{MoCp}'_2](\text{OTs})_2$  (**1**) ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ) her und untersuchten sein Hydrolyseverhalten. Überraschenderweise zeigte sich, daß zwischen den  $\text{Cp}'$ -Methylgruppen des Molybdocens und dem Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$  ein H/D-Austausch erfolgt. Weitere Untersuchungen ergaben, daß auch an Alkoholen in Gegenwart katalytischer Mengen **1** in wässriger Lösung ein H/D-Austausch stattfindet. Die Reaktionen sind somit Beispiele für die Aktivierung von C-H-Bindungen in wässriger Lösung.<sup>[5]</sup>

Das Molybdocen-Dimer **1** wurde aus  $[\text{Cp}'_2\text{MoH}_2]$ <sup>[6]</sup> und HOTs in wasserhaltigem Aceton hergestellt. Der Komplex löst sich bei Raumtemperatur rasch in Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ), wobei laut NMR-Spektrum zwei Haupthydrolyseprodukte entstehen (siehe Abbildung 1). Der pH-Wert einer 5 mm wässrigen Lösung von **1** stabilisiert sich nach 3 h bei 6.7 und bleibt mehrere Tage konstant. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Cp}'_2\text{MoCl}_2]$ <sup>[6]</sup> in  $\text{D}_2\text{O}$  bei einem pD-Wert von 6.7 ist identisch mit dem von **1** in  $\text{D}_2\text{O}$ . Arbeiten von Kuo et al. deuten darauf hin, daß in einer wässrigen Lösung von  $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$  bei diesem pH-Wert ein Aquahydroxokomplex analog **2** vorherrscht.<sup>[3b]</sup> Die Hydrolysereaktion verläuft daher vermutlich gemäß Schema 1. Darüber hinaus stellten wir fest, daß die Konzentrationsabhängigkeit der beiden in wässriger Lösung vorliegenden Verbindungen in Einklang mit einem Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer ist (siehe Hintergrundinformationen).



Schema 1. Mechanismus der Hydrolyse von **1**.

Um die Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse zu untersuchen, wurde eine Lösung von **1** in  $\text{D}_2\text{O}$  auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt und die Reaktion  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 1). Innerhalb von 3 h verschwanden die Signale der  $\text{Cp}'$ -Methylgruppen ( $\delta = 2.43, 2.31$  bei  $75^\circ\text{C}$ ), ohne daß eine wesentliche Änderung der übrigen Signalintensitäten auftrat und ohne daß sich der pD-Wert änderte. Das nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommene  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[7]</sup> dieser Probe zeigte, daß die Protonen der  $\text{Cp}'$ -Methylgruppe einen H/D-Austausch mit dem Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$  eingegangen waren (Einschub in Abbildung 1).<sup>[8]</sup>

Ein möglicher Mechanismus des H/D-Austauschs beruht auf der intramolekularen Insertion des Molybdänzentrums in eine C-H-Bindung der  $\text{Cp}'$ -Methylgruppe (Schema 2). Diese Reaktion verläuft analog zur intramolekularen C-H-Aktivierung in  $[\text{Cp}^*\text{W}]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ), bei der nach Thermolyse oder Photolyse geeigneter Vorstufen der „Tucked-in“-Kom-

[\*] Prof. D. R. Tyler, C. Balzarek  
Department of Chemistry  
University of Oregon  
Eugene, OR 97403 (USA)  
Fax: (+1) 541-346-0487  
E-mail: dtyler@oregon.uoregon.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

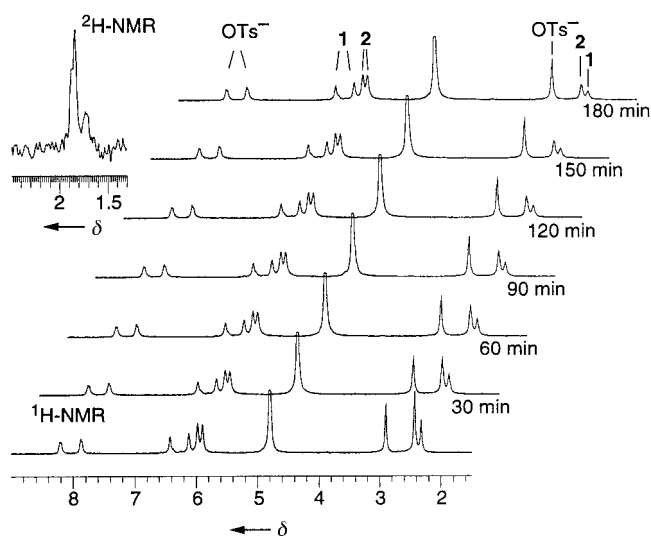
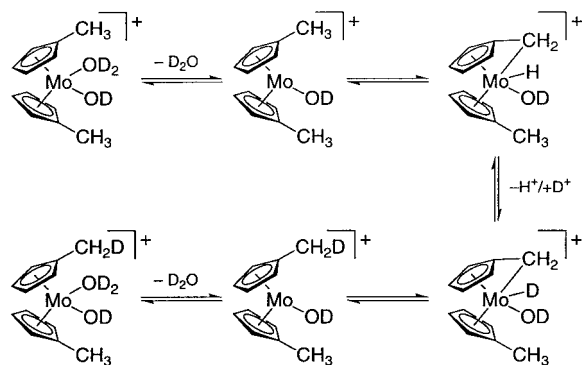


Abbildung 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einer Lösung von **1** in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $75^\circ\text{C}$ , aufgenommen über einen Zeitraum von 3 h. Der Einsatz zeigt das  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach dem Abkühlen auf  $25^\circ\text{C}$ .



Schema 2. Postulierter Mechanismus des intramolekularen H/D-Austauschs.

plex  $[\text{Cp}^*(\eta^5, \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{WH}]$  gebildet wird.<sup>[9]</sup> Der Hydridligand im analogen aktivierten Molybdänkomplex kann anschließend über eine Protonierungs-Deprotonierungs-Reaktion mit den Wassermolekülen gegen Deuterium ausgetauscht werden. Die Umwandlung des Deuteridokomplexes in den Aquahydroxokomplex liefert diesen mit deuterierter  $\text{Cp}'$ -Methylgruppe.

Alternativ könnte der H/D-Austausch über einen einfachen Protonenaustausch ohne Mitwirkung des Metallzentrums erfolgen, falls die  $\text{Cp}'$ -Methylwasserstoffatome ausreichend acid sind. Ein Versuch, bei dem der pD-Wert einer wässrigen Molybdocenlösung auf 12.8 eingestellt und die Lösung auf  $85^\circ\text{C}$  erhitzt wurde, zeigte, daß der H/D-Austausch langsam, mit nur 17 % Umsatz nach 3 h, verläuft. Dieses Ergebnis ist mit einem einfachen Protonenaustausch nicht vereinbar. Ebenso erscheint eine Radikalreaktion als Alternative zur C-H-Aktivierung thermodynamisch unwahrscheinlich, da diese die homolytische Spaltung der sehr starken O-H-Bindung von Wasser im Zuge der Abstraktion des H(D)-Atoms erfordert.

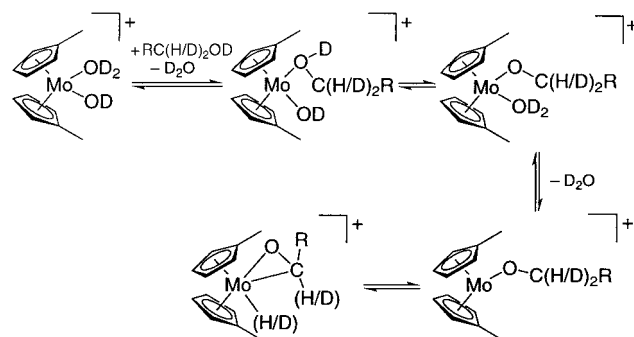
Um die Anwendungsbreite der H/D-Austauschreaktion zu testen, wurden mehrere Alkohole jeweils mit einer katalytischen Menge **1** mehrere Stunden auf  $85$ – $100^\circ\text{C}$  erhitzt und

die Reaktionen  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Bei primären Alkoholen wurde Deuterium am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom eingebaut. Die Ether  $\text{Et}_2\text{O}$  und THF dagegen reagierten

Tabelle 1. Intermolekularer H/D-Austausch an Alkoholen.

$\text{RCH}_2\text{OH}$	$c(\text{RCH}_2\text{OH})$ [mol L $^{-1}$ ]	Mol-% <b>1</b>	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$t$ [h]	H/D-Austausch [%]
MeOH	1.02	0.9	102	39	67
EtOH	0.71	2.6	102	39	30
<i>n</i> PrOH	0.55	3.2	85	68	48
<i>n</i> BuOH	0.45	3.7	85	22	33
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0.38	3.6	88	29	6

nicht. Ein plausibler Mechanismus für die intermolekulare Austauschreaktion macht im ersten Schritt die Koordination des Alkohols an das Metallzentrum erforderlich (Schema 3).



Schema 3. Postulierter Mechanismus des intermolekularen H/D-Austauschs an Alkoholen.

Der nachfolgende, schnelle Protonenaustausch liefert einen Alkoxoaquakomplex. Nach der Dissoziation des Aqualiganden inseriert das Metallzentrum in die  $\alpha$ -C-H-Bindung unter Bildung einer Hydridoverbindung, die zugleich als  $\pi$ -Carbonylkomplex interpretiert werden kann.<sup>[10]</sup> Austausch des Hydridliganden im Molybdänkomplex gegen Deuterium und Rückreaktion entlang desselben Reaktionspfades führen letztendlich zum  $\alpha$ -markierten Alkohol.

Weitere Informationen über die intermolekulare Austauschreaktion lieferte die Umsetzung des difunktionellen Alkohols Ethylenglycol. An dieser Verbindung verläuft der H/D-Austausch deutlich langsamer als an den monofunktionellen Alkoholen (siehe Tabelle 1). Außerdem bildete sich laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein 1:1-Komplex aus dem Molybdocenfragment und Ethylenglycol. Diese Beobachtungen lassen sich mit der chelatisierenden Wirkung von Ethylenglycol erklären, die zu einem Molybdocenkomplex führt, in dem der zweizählige Ligand beide Koordinationsstellen in der äquatorialen Ebene des gewinkelten Metallocens besetzt und so die Insertion in die  $\alpha$ -C-H-Bindung verhindert. Würde der H/D-Austausch als Ergebnis einer geschwächten  $\alpha$ -C-H-Bindung über einen einfachen Protonierungs-Deprotonierungs-Mechanismus verlaufen, dürfte es keinen signifikanten Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten für einzählige und zweizählige Alkohole geben.

Deutliche Hinweise auf die intermediäre Bildung eines  $\pi$ -Carbonylkomplexes (siehe Schema 3) lieferte ein Versuch, in dem eine Mischung aus Isopropylalkohol und 2-Butanon unter H/D-Austauschbedingungen erhitzt wurde. Hierbei wurden als Reaktionsprodukte Aceton und 2-Butanol beobachtet, was vermutlich auf einen Austausch des koordinierten Ketons im Intermediat zurückzuführen ist. Über die Einzelheiten der mechanistischen Untersuchungen des intermolekularen Austauschs werden wir an anderer Stelle berichten.

Unsere Ergebnisse belegen, daß mit dem  $[\text{Cp}'_2\text{Mo}]^{2+}$ -Komplex die Aktivierung von C-H-Bindungen in wäßriger Lösung gelingt. Wir werden unsere Untersuchungen zum Mechanismus des H/D-Austauschs und zur Anwendbarkeit des vorgestellten Systems auf andere Substrate fortsetzen.

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von  $[\text{Cp}'_2\text{MoH}_2]$  (1.04 g, 4.04 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.74 g, 3.90 mmol) in Aceton/Wasser (100 mL/1 mL) wurde 8 h unter  $\text{N}_2$  zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbte sich langsam grün, und ein grauer Niederschlag fiel aus. Filtration und Waschen des Niederschlags mit Benzol und Hexan lieferte ein mikrokristallines, graues Pulver (1.49 g, 86%).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.45$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8$  Hz, 4H; *p*-OTs), 7.10 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8$  Hz, 4H; *p*-OTs), 5.96 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 2$  Hz, 8H; Cp'), 5.73 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 2$  Hz, 8H; Cp'), 2.28 (s, 6H; *p*-OTs-Me), 1.75 (s, 12H; Cp'-Me), 1.27 (s, 2H, OH); C,H-Analyse ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Mo}_2\text{O}_8\text{S}_2$ : C 51.59, H 5.01; gef.: C 51.90, H 5.48; UV/Vis (DMSO):  $\lambda_{\text{max}} = 578$  nm.

Für ein typisches Deuterierungsexperiment wurde unter  $\text{N}_2$  eine Lösung von **1** (5–10 mg) und dem Substrat (20–30  $\mu\text{L}$ ) in  $\text{D}_2\text{O}$  (0.7 mL) hergestellt und in ein NMR-Röhrchen überführt, das anschließend abgeschmolzen wurde. Das Röhrchen wurde im Ölbad auf eine konstante Temperatur erhitzt, und die Reaktionen wurden  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt.

Eingegangen am 24. Februar 1999 [Z13078]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2406–2408

**Stichwörter:** C-H-Aktivierung • Deuterium • Homogene Katalyse • Metallocene • Molybdän

- [1] a) *Aqueous Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**; b) *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: I. T. Horváth, F. Joó), Kluwer, Dordrecht, **1995**.
- [2] a) D. R. Tyler in Lit. [1b], S. 47–60; b) G. T. Baxley, W. K. Miller, D. K. Lyon, B. E. Miller, G. F. Nieckarz, T. J. R. Weakley, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6688–6693; c) A. Avey, D. R. Tyler, *Organometallics* **1992**, 11, 3856–3863.
- [3] a) M. M. Harding, G. Mokdsi, J. P. Mackay, M. Prodigalidad, S. W. Lucas, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2432–2437; b) L. Y. Kuo, M. G. Kanatzidis, M. Sabat, A. L. Tipton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9027–9045.
- [4] a) J.-G. Ren, H. Tomita, M. Minato, T. Ito, *Organometallics* **1996**, 15, 852–859; b) J.-G. Ren, H. Tomita, M. Minato, K. Osakada, T. Ito, *Chem. Lett.* **1994**, 637–640.
- [5] a) S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5961–5967; b) S. L. Regan, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 260–261.
- [6] N. D. Silavwe, M. P. Castellani, D. R. Tyler, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 204–211.
- [7] Die  $^2\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 46.04 MHz mit einem Varian-Unity-NMR-Spektrometer unter Verwendung der Vorsättigungs-Pulssequenz aufgenommen, um die Intensität des  $\text{D}_2\text{O}$ -Signals zu reduzieren.
- [8] Die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der  $\text{CD}_3$ -Signale bei 25 °C und der  $\text{CH}_3$ -Signale bei 75 °C wird durch die

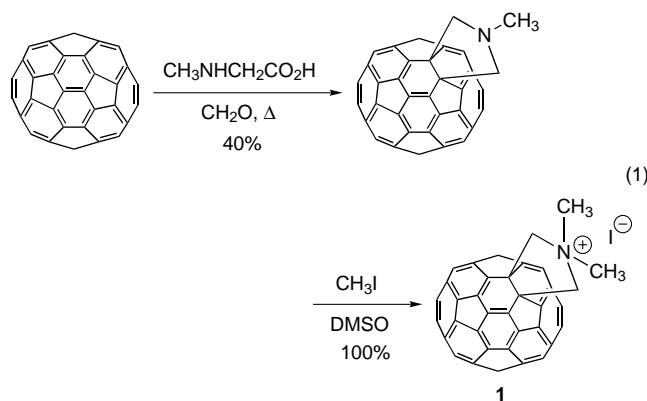
Verschiebung des Referenzsignals von Wasser mit steigender Temperatur verursacht. Bei 25 °C sind die  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen gleich.

- [9] a) G. Parkin, J. E. Bercaw, *Polyhedron* **1988**, 7, 2053–2082; b) G. Parkin, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1989**, 8, 1172–1179; c) M. Yoon, D. R. Tyler, *Chem. Commun.* **1997**, 639–640.
- [10] Ein verwandter Mechanismus wird für die Synthese von Alkoxohydridokomplexen aus Alkoholen und Ir-, Os-, Ru- und Pt-Verbindungen vorgeschlagen: a) L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4989–4990; b) D. P. Arnold, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2110–2116.

## Supramolekulare Nanostrukturen durch Selbstorganisation eines $\text{C}_{60}$ -Derivats: Nanostäbe und Vesikel\*\*

Alan M. Cassell, C. Lee Asplund und James M. Tour\*

Erweiterte Fullerenstrukturen wie die in Kohlenstoff-Nanoröhren fanden bisher beträchtliches Interesse wegen ihrer Strukturen und Anwendungsmöglichkeiten.<sup>[1]</sup> In ähnlicher Weise versprechen auch nicht erweiterte  $\text{C}_{60}$ -Derivate zahlreiche Anwendungen.<sup>[1]</sup> Im Bemühen, die Kluft zwischen Selbstorganisation, erweiterten Strukturen und modifizierten Fullerenen zu überbrücken, beschreiben wir hier die Selbstassoziation eines  $\text{C}_{60}$ -Derivats zu Supramolekülen.  $\text{C}_{60}$ -*N,N*-Dimethylpyrrolidiniumiodid **1**,<sup>[2]</sup> das sich in zwei Stufen aus  $\text{C}_{60}$  herstellen läßt [Gl. (1)], kann sich je nach Behandlung der Lösung zu Nanostäben oder Vesikeln zusammenlagern.



[\*] Prof. J. M. Tour,<sup>[+]</sup> A. M. Cassell, C. L. Asplund  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of South Carolina  
Columbia, SC 29208 (USA)

[+] Gegenwärtige Adresse:  
Rice University  
Department of Chemistry and Center for Nanoscale Science and Technology  
MS-222, 6100 Main Street, Houston, TX 77005 (USA)  
Fax: (+1) 713-737-6250  
E-mail: tour@rice.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research finanziert.