

cm^{-1} absorbieren sollte, ist eine Wechselwirkung ihrer Oberschwingung mit der PN-Streckschwingung denkbar. Eine solche Beeinflussung, die häufig beobachtet wird (siehe z. B. [2, 21]), müßte dazu führen, daß die Isotopenverschiebung, die für die PN-Schwingung experimentell ermittelt wird, kleiner ist als die berechnete. Dies wird beobachtet.

- [13] H. Siebert: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin 1966; E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross: *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955.
- [14] Hierbei wurde die „Karlsruhe-Version“ des Columbus-Programmsystems verwendet: R. Ahlrichs, H. J. Böhm, C. Ehrhardt, P. Scharf, H. Schiffer, H. Lischka, M. Schindler, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 200.
- [15] R. Ahlrichs, P. Scharf, C. Ehrhardt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 890; mit einer größeren Basis [P(11,7,2,1) [6,4,2,1], N und O (9,5,2,1) [5,3,2,1] sowie $\eta(\text{d},\text{f})$ 0,7, 0,23, 0,5 (P); 1,78, 0,49, 1,085 (N); 2,47, 0,68, 1,5 (O) wurden die in Tabelle 3 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten. Für die

Tabelle 3. Ergebnisse von CI-Rechnungen für NPO und PNO.

XYZ	$d(\text{XY})$ [pm]	$d(\text{YZ})$ [pm]	$E(\text{CPF})$ [a.u.]	$f(\text{XY})$ [mdyn Å ⁻¹]	$f(\text{YZ})$ [mdyn Å ⁻¹]	$f(\text{XY/YZ})$ [mdyn Å ⁻¹]
NPO	149.8	147.3	-470.565219	12.1	11.1	0.2
PNO	152.3	119.4	-470.573433	10.4	13.7	1.2

XY- und die YZ-Schwingung ergeben sich daraus folgende Frequenzen: NPO 1604/1150 cm^{-1} ; PNO 1922/945 cm^{-1} . Die gegenüber den experimentellen Werten ca. 10% höheren Frequenzen entsprechen der Erwartung. Sie bestätigen ebenfalls die größere Stabilität des Isomers PNO.

- [16] Die elektronische Struktur wird hier durch eine Populationsanalyse auf der Grundlage von Besetzungszahlen verdeutlicht: Zahl der gemeinsamen Elektronen (Shared Electron Number, SEN) und Ladung am betreffenden Atom (q). Für Hinweise auf weiterführende Literatur siehe z. B. [3], für eine Einführung in die Problematik siehe R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Unserer Zeit* 19 (1985) 120. Danach ist die SEN ein zuverlässiges Maß für die Stärke einer kovalenten Bindung. Zur Verdeutlichung seien einige typische Werte angegeben: starke σ -Bindungen (CC, CH) 1.4; Doppelbindungen (CC) 2.2; Dreifachbindungen (CC, NN) ca. 3; niedrigere SEN-Werte werden für polare (NaF 0.3) und schwache Bindungen (F_2 0.6) gefunden.
- [17] Den Rechnungen für N_2O liegt die experimentell ermittelte Struktur zugrunde: $d(\text{NN}) = 112.6$, $d(\text{NO}) = 118.6$ pm; A. E. Douglas, C. K. Møller, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 275.
- [18] a) Die für PN auf dem SCF-Niveau berechnete Energie beträgt -395.121777 a.u.; $d(\text{PN})$ (ber.) = 146.2, $d(\text{PN})$ (exp.) = 149 pm. b) Für NPF_2 und NPCl_2 werden auf dem SCF-Niveau (Singulett-Zustand, C_{2v} -Symmetrie) folgende PN-Abstände erhalten: in NPF_2 146.2, in NPCl_2 147.6 pm; H. Plitt, S. Schunck, H. Schnöckel, unveröffentlicht.
- [19] Siehe beispielsweise R. Ahlrichs, R. Becherer, M. Binnewies, H. Borrmann, M. Lakenbrink, S. Schunck, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7905.
- [20] Bei kritischer Beurteilung der heute zur Verfügung stehenden Rechenverfahren würden auch Berechnungen, die für PNO und NPO vergleichbare Energien lieferten, unsere experimentellen Befunde stützen.
- [21] Ähnlich ungewöhnliche Bindungsverhältnisse liegen in SNO vor, das in einer Ar-Matrix hergestellt werden konnte: M. Hawkins, A. J. Downs, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 3042.

Methylrheniumoxide: Synthese aus Re_2O_7 und Katalyseaktivität in der Olefin-Metathese**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Josef G. Kuchler, Josef K. Felixberger, Eberhardt Herdtweck und Werner Wagner

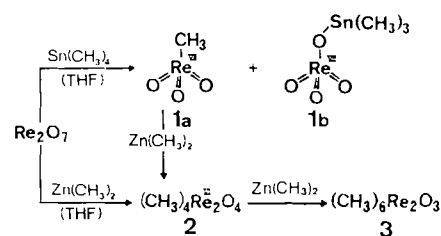
Das System $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist ein unter milden Bedingungen wirksamer Heterogenkatalysator für die Olefin-Metathese. Seine Aktivität kann durch Zusatz von Alkylzinnverbindungen SnR_4 noch gesteigert werden, und für die industriell besonders interessante Metathese funktionalisierter

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, Dr. E. Herdtweck, W. Wagner
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 50. Mitteilung. - 49. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) C1.

Olefine (z. B. ungesättigter Carbonsäureester und Nitrile) sind die zinnhaltigen Cokatalysatoren eine notwendige Voraussetzung^[1]. Obwohl seit der Synthese von Hexamethylrhenium(vi) und einigen Alkylrheniumoxiden durch Wilkinson et al.^[2] unstrittig ist, daß grundsätzlich Alkylkomplexe von Rhenium in höheren Oxidationsstufen zugänglich sind, hat man diese Substanzklasse in der Folgezeit vergleichsweise wenig bearbeitet und weiß daher auch praktisch nichts über die Chemie rheniumhaltiger Metathesekatalysatoren^[1]. Wir fanden nun in der Methylierung von Dirheniumheptoxid einen besseren Zugang zu diesen Metathesekatalysatoren.

Die Katalysatorkomponenten Dirheniumheptoxid und Tetramethylzinn reagieren in siedendem THF zügig und quantitativ zu den einkernigen Verbindungen Trioxomethylrhenium(vii) **1a** und Trioxo(trimethylstannoxy)rhenium(vii) **1b** (Schema 1). Das luft- und feuchtigkeitsbestän-



Schema 1.

dige Organorheniumoxid **1a** kann – wie auch sein CD_3 -Derivat **1a'** – aus dem Rohprodukt durch Vakuumsublimation (50–70°C/10⁻² Torr) isoliert werden und fällt dabei in farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln an (Tabelle 1). Der Perrheniumsäureester **1b** läßt sich aus dem Subli-

Tabelle 1. Daten der Rheniumoxide **1**, **2** und **3** [a].

1a: Farblose, luftbeständige Nadeln oder Würfel, $\text{Fp} = 106^\circ\text{C}$. - IR (cm^{-1} , KBr): $\bar{\nu} = 2984$ (m), 2899 (m, $\nu(\text{CH})$), 953 (vs, br), 1002 (s, Schulter, $\nu(\text{Re}=\text{O})$). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 2.61$ (s). - $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 19.03$ [$J(\text{C},\text{H}) = 138$ Hz]. - EI-MS: m/z 250 (M^\oplus)

1a': Aus Re_2O_7 und $\text{Sn}(\text{CD}_3)_4$; Eigenschaften wie **1a**. - IR (cm^{-1}): $\bar{\nu} = 2238$ (m), 2100 (m, $\nu(\text{CD})$), $\nu(\text{ReO})$ vgl. **1a**. - EI-MS: m/z 253 (M^\oplus)

1b: Farbloses, an Luft lagerfähiges Pulver, $\text{Fp} = 213^\circ\text{C}$ (Zers.). - IR (cm^{-1} , KBr): $\bar{\nu} = 946$ (vs), 909 (vs, $\nu(\text{ReO})$). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta(\text{CH}_3) = 0.69$ (s, $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 64.0$, $^2J(^1\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 66.9$, $^1J(\text{H},\text{C}) = 132.0$ Hz). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta(\text{CH}_3) = -0.86$ ($^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 459.3$, $^1J(^{13}\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 480.7$ Hz). - $^{119}\text{Sn-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, Standard SnMe_4): $\delta(\text{Sn}) = 91.8$. - EI-MS: m/z 399 ($[\text{M} - \text{CH}_3]^\oplus$, Basispeak; schwacher Molekülpeak m/z 414 bei 12 eV)

2: Gelbe, luftbeständige Nadeln, $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$. - IR (cm^{-1} , KBr): $\bar{\nu} = 1017/1007$ (vs, $\nu(\text{Re}=\text{O})$). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 2.81$ (s). - $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 30.36$. - EI-MS: m/z 498 (M^\oplus), 249 (Basispeak, $1/2 M^\oplus$)

3: Rote, luftbeständige Nadeln, $\text{Fp} = 88^\circ\text{C}$. - IR (cm^{-1} , KBr): $\bar{\nu} = 1005$ (vs, $\nu(\text{Re}=\text{O})$), 850 (m, $\nu(\text{ReORe})$). - $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 2.45$, 2.52 (2 s; rel. Int. 2:1). - $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 30.70$, 40.46 ($^1J(\text{H},\text{C}) = 131$ Hz). - EI-MS (12 eV): m/z 512 (M^\oplus), 248 ($[\text{ReMe}_3\text{O}]^\oplus$)

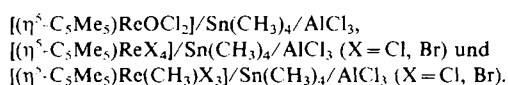
[a] Korrekte C,H,O,Re-Analysen liegen vor. Falls nicht anders vermerkt: NMR-Spektren bei 28°C in CDCl_3 , JEOL JNM GX-270 und JNM GX-400 (die NMR-Spektren verändern sich bei Temperaturerniedrigung (-80°C) nicht); Massenspektren bei 70 eV, $T_0 = 30\text{--}70^\circ\text{C}$, Varian MAT 311-A.

mationsrückstand mit THF extrahieren. Die Stufe der (redoxneutralen) Monomethylierung wird auch bei der Verwendung von Tetramethylzinn im Überschuß nicht überschritten. Re_2O_7 reagiert auch mit anderen Alkylzinnverbindungen. Enthalten deren Alkylgruppen β -Wasserstoffatome, so entstehen wie im Falle von Tetra(*n*-butyl)zinn niederwertige Rheniumoxide unter Alkan-/Alken-Freisetzung (hier: $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{cis- und trans-C}_4\text{H}_8$). Eine analoge Reaktion war bei der Einwirkung von $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ auf $[\eta^5\text{-}$

$C_5Me_5ReCl_2$] beobachtet worden^[3]. Entsprechende Alkylsilane, z. B. $Si(CH_3)_4$, reagieren mit Dirheniumheptoxid nicht.

1a war bisher nur umständlich, langwierig und nicht immer reproduzierbar durch Oxidation von paramagnetischem $[(CH_3)_4ReO]$ mit O_2 erhältlich gewesen^[4a]; wegen dieser schlechten Zugänglichkeit war über die Chemie von **1a** im Gegensatz zu der des strukturanalogen π -Komplexes $[(\eta^5-C_5Me_5)ReO_3]$ ^[5] nichts bekannt. Auch der Perrheniumsäureester **1b**^[4b] ist erst jetzt einfach und analysenrein zugänglich geworden.

Das Methylrheniumoxid **1a** bewirkt in Gegenwart von $AlCl_3$ und weiterem Tetramethylzinn bereits bei Raumtemperatur die Metathese offenkettiger Olefine. Beispielfhaft sei die Umwandlung von 2-Penten in 2-Buten und 3-Hexen genannt (*cis/trans*-Gemische). Darüber hinaus eignet sich das System **1a**/ $Sn(CH_3)_4$ / $AlCl_3$ auch für katalytische Ringöffnungspolymerisationen von Cycloolefinen zu Polyalkenen mit Elastomereigenschaften. Ebenso katalysieren der π -Komplex $[(\eta^5-C_5Me_5)ReO_3]$ und seine Derivate die metathetische Ringöffnung, so etwa die Systeme



Weiter methyliert wird der Komplex **1a** erst bei der Behandlung mit Dimethylzink (Schema 1). Dabei bildet sich im Temperaturbereich von -78 bis $30^\circ C$ bei kurzen Reaktionszeiten unter Reduktion und Dimerisierung das neue, ebenfalls sublimierbare, zitronengelbe Methylrheniumoxid **2**. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[6] beweist den zweikernigen Aufbau dieser Re^{VI} -Verbindung, die wegen einer Metall-Metall-Einfachbindung ($259.3(<1)$ pm) spin-gepaart und deshalb diamagnetisch ist. Es zeigte sich weiterhin, daß die vier Methylgruppen *cis* bezüglich des Re_2O_2 -Rings, der entlang der Re-Re-Bindung gefaltet ist, angeordnet sind (Abb. 1); dieselbe Gerüstgeometrie hatte man in dem auf anderem Weg unübersichtlich zugänglichen Komplex $[R_2Re_2O_4]$ ($R = CH_2C(CH_3)_2C_6H_5$) gefunden^[7]. Die Feststoffthermolyse von **2** ($T = 200^\circ C$) liefert neben 90% Methan höhere Kohlenwasserstoffe bis C_4 (GC/MS-Analyse). **1a** dagegen spaltet selbst bei $200^\circ C$ nur spurenweise Methan und Ethan ab.

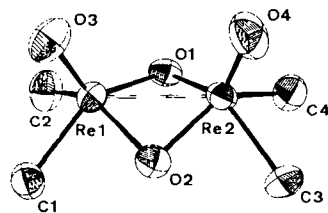
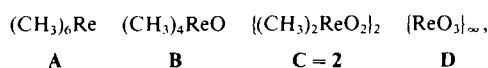


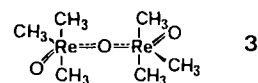
Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP, ohne Wasserstoffatome, thermische Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Re1-Re2 259.3(<1), Re1-C1 210.8(6), Re1-C2 210.2(6), Re2-C3 213.9(6), Re2-C4 210.3(7), Re1-O1 193.4(4), Re1-O2 197.5(4), Re1-O3 165.2(4), Re2-O1 193.0(4), Re2-O2 193.2(4), Re2-O4 165.9(5), Re1-O1-Re2 84.3(1), Re1-O2-Re2 83.1(2), Ebenenwinkel zwischen Re1/O2/Re2 und Re1/O1/Re2 139.0. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52591, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Auch der zweikernige Komplex **2** katalysiert in Gegenwart von $Sn(CH_3)_4/AlCl_3$ die metathetische Ringöffnungspolymerisation von Cyclopenten. Er ist das bisher fehlende Zwischenglied der Reihe



in der der Aggregationsgrad infolge abnehmenden Ligand/Metall-Verhältnisses zunimmt (KZ 5 bzw. 6). Mit Ausnahme von **2** sind die Re^{VI} -Komplexe der Reihe $Re_{6-2n}ReO_n$ entweder paramagnetisch (**A** und **B**) oder metallisch leitend (**D**, Lücken-Perowskit).

Dimethylzink im Überschuß bewirkt bei $30-60^\circ C$ innerhalb 1 h die weitere Methylierung von **2** (Schema 1). Dabei wird ein Oxoligand von **2** unter Erhaltung der zweikernigen Struktur durch zwei Methylgruppen ersetzt und die leuchtend rote Verbindung **3** erhalten (Tabelle 1). Die Verbindung, die bisher nur in einer Zweistufenreaktion über das Siloxyderivat $[(Me_3SiO)ReO_3]$ zugänglich gewesen war^[8], ist trotz der d^1 -Konfiguration von Rhenium diamagnetisch („Spin-Superaustausch“ im linearen $ReORe$ -Gerüst). Nach Schema 1 erhält man **3**, jetzt quantitativ,



unmittelbar aus Dirheniumheptoxid und Dimethylzink im Molverhältnis 1:3 (in siedendem THF). **3** katalysiert die Ringöffnungspolymerisation (Cyclopenten), auch wenn der bei **1a** und **2** noch notwendige Cokatalysator $Sn(CH_3)_4$ fehlt.

Die Feststoffthermolyse von **3** ergibt bei $200^\circ C$ hauptsächlich Methan und Isobuten sowie geringe Anteile an anderen C_2-C_4 -Kohlenwasserstoffen.

Die Methylrheniumoxide **1a** und **3** sind zwar keine neuen Verbindungen, aber sie wurden erst durch die hier vorgestellten Umsetzungen von Re_2O_7 mit Alkylzinn- bzw. -zinkreagentien selektiv und in hohen Ausbeuten zugänglich. Wichtig für künftige Katalysestudien ist die Beobachtung, daß eine Methylgruppe in der rheniumhaltigen Katalysatorkomponente für die katalytische Aktivität nicht notwendig, aber auch nicht ausreichend ist, denn zum einen katalysiert auch **1b** die Olefin-Metathese in Gegenwart von $Sn(CH_3)_4/AlCl_3$, zum anderen benötigt erst **3** den weiteren Methylgruppen liefernden Cokatalysator $Sn(CH_3)_4$ nicht mehr.

Aufgrund der hier mitgeteilten Befunde kann kein Zweifel mehr daran bestehen, daß die Komplexe **1a** und **1b** die eigentlichen Katalysatorvorstufen im System $Re_2O_7/Sn(CH_3)_4$ sind. Lewis-Säuren wie $AlCl_3$ oder Al_2O_3 sind nach gängiger Auffassung zur Katalysatorgenerierung notwendig, weil sie weitere Koordinationsstellen für die konsequente Alkylierung durch die Alkylzinn-Cokatalysatoren öffnen^[1a-c, 9]. Diese Frage prüfen wir derzeit unter präparativen Gesichtspunkten.

Eingegangen am 13. August,
veränderte Fassung am 9. Oktober 1987 [Z 2417]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 70197-13-6 / **1b**: 60624-63-7 / **2**: 112440-05-8 / **3**: 100894-27-7 / Re_2O_7 : 1314-68-7 / $Sn(CH_3)_4$: 594-27-4 / $Zn(CH_3)_2$: 544-97-8 / $(CD_3)_3ReO_3$: 112440-06-9.

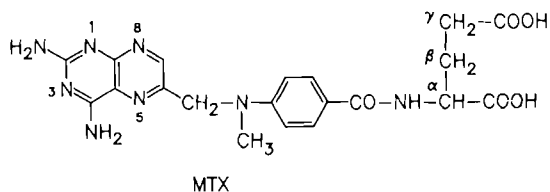
- [1] a) Aktuelle Monographien über die Olefin-Metathese: V. Drăgutan, A. T. Balaban, M. Dimonie: *Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins*. Wiley, New York 1985; K. J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983; b) industrielle Anwendungen der Olefin-Metathese: R. Streck, *Chem. Ztg.* 99 (1975) 397; c) neuere Originalarbeit: R. H. A. Bosma, G. C. N. van den Aardweg, J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 159; d) X. Xiaoding, J. C. Mol, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 631 (Metathese ungesättigter Carbonsäureester); e) G. C. N. van den Aardweg, R. H. A. Bosma, J. C. Mol, *ibid.* 1983, 262

- (Metathese ungesättigter Nitrile mit $C \geq 5$); f) aus katalyseaktiven $WCla/SnR_4$ - und $Re_2O_7/SnR_4/Al_2O_3$ -Systemen hat man bis heute keinen einzigen Organometallkomplex isoliert; vgl. die Beiträge zum *VIIth International Symposium on Olefin Metathesis* (26.-30. 8. 1985, Hamburg) in *J. Mol. Catal.* 36 (1986).
- [2] K. Mertis, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 93; J. F. Gibson, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1093; K. Mertis, D. H. Williamson, G. Wilkinson, *ibid.* 1975, 607; K. Mertis, G. Wilkinson, *ibid.* 1976, 1488.
- [3] W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer, J. Okuda, *Angew. Chem.* 99 (1987) 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 466.
- [4] a) Vier Wochen Reaktionszeit; vgl. I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2318; b) H. Schmidbaur, D. Koth, *Chem. Ztg.* 100 (1976) 290.
- [5] Zusammenfassungen: a) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 111; b) W. A. Herrmann, J. Okuda, *J. Mol. Catal.* 41 (1987) 109; c) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* 6 (1987) 1165.
- [6] Durch Vakuumsublimation gezüchtete gelbe Nadeln, $0.70 \times 0.15 \times 0.05$ mm; monoklin, Pn (Int. Tabelle Nr. 7); $a = 608.6(1)$, $b = 856.4(1)$, $c = 923.4(2)$ pm, $\beta = 95.08(2)^\circ$; $V = 479 \times 10^6$ pm³; $Z = 2$; $F(000) = 436$; $\rho_{\text{ber}} = 3.440$ g cm⁻³; $\lambda = 71.073$ pm (Mo K_{α} -Strahlung); systematische Auslöschungen: $h0l$ ($h + l = 2n + 1$); $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$; Enraf-Nonius-CAD-4; Meßbereich: $2.0^\circ \leq \theta \leq 30.0^\circ$; ω -Scan: Scan-Breite: $(0.75 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; t_{max} : 90 sec; 2927 gemessene Reflexe, 2668 unabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$; $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0.033$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.044$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$, $GOF = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 7.004$. Strukturlösung nach Patterson-Methode; numerische Absorptionskorrektur: $\mu = 255.5$ cm⁻¹; Korrektur auf Extinktion: $\epsilon = 0.3425 \times 10^{-6}$. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet ($d(C-H) = 95$ pm) und mit kollektivem isotropem Temperaturfaktor in die Berechnung der Strukturformeln einbezogen, aber nicht verfeinert. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Err < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+3.99$ e $_h$ Å⁻³, 68 pm neben dem Schweratom Rhenium. Bei Verfeinerung in der enantiomorphen Aufstellung änderten sich die R -Werte nicht signifikant.
- [7] J. M. Huggins, D. R. Whitt, L. Lebioda, *J. Organomet. Chem.* 312 (1986) C15.
- [8] P. Stavropoulos, P. G. Edwards, G. Wilkinson, M. Motevalli, K. M. Abdul Malik, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2167.
- [9] Vgl. beispielsweise J. Kress, A. Agüero, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* 36 (1986) 1.

Nachweis einer gefalteten Konformation von Methotrexat in Lösung

Von Peter Faupel und Volker Buß*

Methotrexat (MTX) ist ein wirkungsvolles Antimetabolikum, das durch Komplexbildung der Dihydrofolat-Reduktase (DHFR) die Reduktion von Dihydrofolat zu Tetrahydrofolat hemmt und damit einen wichtigen Schritt bei der Biosynthese von Nucleobasen blockiert. Während die Bindung dieses breit angewendeten Chemotherapeutikums an DHFR in *E. coli* durch Röntgenstrukturanalyse bereits gut untersucht wurde^[1], ist die Kristallstruktur von MTX erst seit kurzem bekannt^[2]. Das Molekül ist an der CH₂-Gruppe zwischen den Ringen etwa rechtwinklig abgelenkt.



Die Frage nach der Struktur in Lösung ist noch ungeklärt. Wir fanden nun durch Tieftemperatur-UV- und -CD-Spektroskopie in unpolarem Lösungsmittel, daß MTX in

einer gefalteten Konformation vorliegt, die durch intramolekulare H-Brückenbindungen stabilisiert wird.

Das UV-Spektrum von MTX in THF/CH₂Cl₂ (10:1) zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit (Abb. 1, links). Bei Abkühlung auf -130°C verschiebt sich die Hauptabsorptionsbande bei 290 nm um ca. 13 nm langwellig, während zwei Banden bei 265 und 380 nm verschwinden und zwei neue Banden bei 253 und 350 nm entstehen. Ähnlich verändert sich das UV-Spektrum von MTX in Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert; dabei entspricht das Tieftemperaturspektrum in THF/CH₂Cl₂ der aciden Form in Wasser (Abb. 1, rechts)^[3]. Man beobachtet mehrere isosbestische Punkte und weiterhin einen hypsochromen Effekt im Temperaturintervall von -40 bis -60°C .

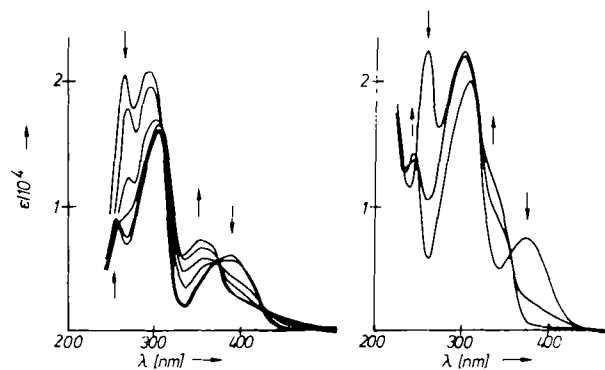


Abb. 1. Links: Temperaturabhängiges UV-Spektrum von MTX in THF/CH₂Cl₂ (10:1), $c = 7.7 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹; die abgebildeten Kurven entsprechen Messungen bei $+10$, -40 , -60 , -80 , -110 und -130°C . Pfeile kennzeichnen die spektralen Veränderungen mit abnehmender Temperatur an den Maxima bei 254, 265, 350 und 383 nm. Rechts: pH-abhängiges UV-Spektrum: die abgebildeten Kurven entsprechen den pH-Werten 1 und 5.6 ($c = 8.0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹) sowie > 10 ($c = 5.0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹). Pfeile kennzeichnen die spektralen Veränderungen mit zunehmender Acidität an den Maxima bei 244, 259, 335 und 373 nm.

Die unter nahezu gleichen Bedingungen aufgenommenen CD-Spektren spiegeln die Veränderungen der UV-Absorption wider (Abb. 2, links). Bei Raumtemperatur findet man drei breite, diffuse Banden geringer Intensität bei 260, 290 und 350 nm; beim Abkühlen entwickeln sich stattdessen drei intensive Banden mit alternierenden Vorzeichen und Extremwerten bei 280, 307 und 345 nm.

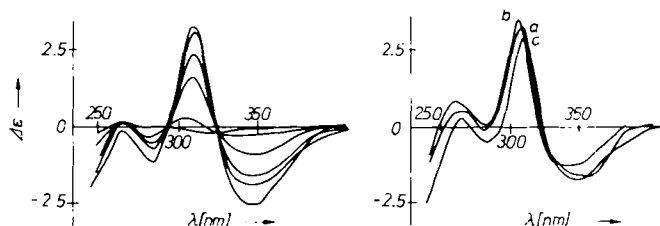


Abb. 2. CD-Spektren von MTX in THF/CH₂Cl₂ (10:1), korrigiert für Volumenkontraktion. Links: Temperaturabhängigkeit; die abgebildeten Kurven entsprechen den Messungen bei $+10$, -40 , -60 , -80 , -100 und -115°C , $c = 8 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. Rechts: Konzentrationsabhängigkeit: $c = 10 \cdot 10^{-5}$ (a), $8 \cdot 10^{-5}$ (b), $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ (c), $T = -120^\circ\text{C}$.

Innerhalb der durch Löslichkeit und Meßgenauigkeit gesetzten Grenzen sind die Tieftemperaturspektren konzentrationsunabhängig (Abb. 2, rechts). Dies schließt eine intermolekulare Wechselwirkung, z. B. Dimerisierung oder Stackingprozesse, aus und weist auf eine bei tiefen Temperaturen bevorzugte Molekülkonformation hin.

[*] Prof. Dr. V. Buß, Dipl.-Chem. P. Faupel
Fachgebiet Theoretische Chemie der Universität
Lotharplatz 1, D-4100 Duisburg