

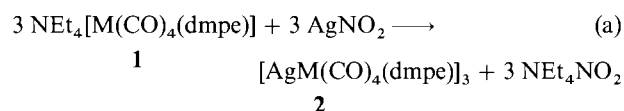
# Stabilisierung von Niob(o) und Tantal(o) in Heterometallclustern, die Silberatome enthalten\*\*

Von Fausto Calderazzo\*, Guido Pampaloni, Ullrich Englert und Joachim Strähle

In der Reihe der Metalle der fünften Gruppe des Periodensystems sind Cluster ohne stabilisierende Brückenliganden sehr selten; bisher ist  $[\text{Cp}_3\text{Nb}_3(\text{CO})_7]^{[1]}$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) das einzige kristallographisch gesicherte Beispiel. Dagegen sind zahlreiche halogeno-, oxo- und sulfido-überbrückte Cluster von Vanadium, Niob und Tantal in Oxidationsstufen größer I bekannt<sup>[2]</sup>. Vanadium(o)-Verbindungen sind leicht zugänglich<sup>[3]</sup>, während Niob(o)- und Tantal(o)-Komplexe zumeist durch Metallverdampfung<sup>[4]</sup> hergestellt werden mußten. Ein strukturell charakterisierter Vanadium(o)-Heterometallcluster ist  $[(\text{PPh}_3)_3\text{Au}]_3\text{V}(\text{CO})_5^{[5]}$ , während von Niob der Heterometallcluster  $[(\text{PPh}_3)_3\text{Au}]_2\text{Nb}(\text{C}_3\text{H}_4\text{R}_2)_2^{\oplus}$  mit Niob in einer positiven Oxidationsstufe bekannt ist<sup>[6]</sup>.

Wir möchten nun über die ersten strukturell charakterisierten Carbonylcluster mit formal nullwertigem Niob und Tantal berichten.

Die Reaktionen von **1** ( $\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ ) mit Silbersalzen schlecht koordinierender Anionen – insbesondere  $\text{AgNO}_2$  und  $\text{AgBF}_4$  – bei Raumtemperatur in THF führen zu **2** [Gl. (a)].



a, M = Nb; b, M = Ta

Die Strukturen von **2** wurden durch Einkristall-Röntgenbeugung ermittelt<sup>[7]</sup>. Wie Gandolfi-Aufnahmen der Einkristalle, die anschließend zur Intensitätsmessung verwendet wurden, zeigten, sind beide Verbindungen isotop. Die Komplexe **2** ähneln strukturell den Osmium-<sup>[12]</sup> und Eisen-Platin-Clustern<sup>[13]</sup> mit Floßstruktur. Sie weisen eine kristallographisch dreizählige Achse und drei zweizählige Achsen auf, d. h. sie haben  $D_3$ -Symmetrie. Die drei Silberatome und die drei Metallatome der fünften Gruppe liegen in der Ebene der zweizähligen Achse (Abb. 1).

Die Anordnung der Metallatome in Form nahezu gleichseitiger Dreiecke entspricht der Anordnung in der (111)-Ebene einer dichtgepackten Metallstruktur. Die in **2a** und **2b** fast identischen Ag-Ag-Abstände von 2.842 Å sind kürzer als die in reinem Silber (2.883 Å)<sup>[14]</sup>. In der kubischen Laves-Phase  $\text{NaAg}_2$ , die ein Netzwerk aus eckenverknüpften  $\text{Ag}_4$ -Tetraedern enthält, betragen die Ag-Ag-Abstände nur 2.810 Å<sup>[15]</sup>, in dem Heterometallcluster  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{2\oplus}$  dagegen wurde ein Ag-Ag-Abstand von 2.994(6) Å gefunden<sup>[16]</sup>. Die Abstände zwischen Ag und Nb oder Ta in **2a** bzw. **2b** sind ebenfalls ziemlich ähnlich (2.888 Å) und mit der Summe der Metallradien (2.91 Å<sup>[14]</sup>) vergleichbar.

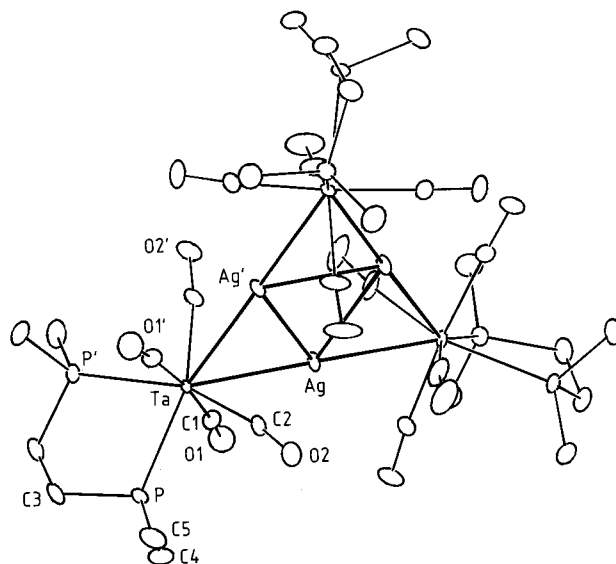


Abb. 1. ORTEP von **2b** (thermische Ellipsoide mit 10% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **2a**: Ag-Nb 2.8879(2), Ag-Ag' 2.8424(5), Nb-C1 2.079(4), Nb-C2 2.103(4), Ag-C1 2.768(4), Ag-C2 2.593(4); Ag-Nb-Ag' 58.96(1), Nb-C1-O1 175.6(3), Nb-C2-O2 169.4(3). – **2b**: Ag-Ta 2.8884(2), Ag-Ag' 2.8418(8), Ta-C1 2.049(4), Ta-C2 2.082(5), Ag-C1 2.784(4), Ag-C2 2.614(5); Ag-Ta-Ag' 58.93(2), Ta-C1-O1 177.6(4), Ta-C2-O2 172.1(4).

Das Koordinationspolyeder der Metallatome der fünften Gruppe in **2**, für die man 84 Clüsterelektronen berechnet, läßt sich als verzerrtes quadratisches Antiprisma beschreiben. Die Bindungsverhältnisse in Floßstrukturen wurden von Mingos und Evans diskutiert<sup>[17]</sup>, und es konnte gezeigt werden, daß die bekannten Komplexe mit axialen und äquatorialen<sup>[12]</sup> oder ausschließlich äquatorialen Liganden<sup>[13]</sup> an dem Metallatom, das sich in der Mitte der Dreiecksseite befindet, 90 bzw. 86 Elektronen enthalten. Das Reaktionsverhalten der Cluster **2** wird derzeit untersucht.

## Experimentelles

Es wird nur die Synthese von **2b** ausführlich beschrieben, da **2a** ganz analog erhalten werden kann.

Eine Lösung von 0.471 g (0.82 mmol) **1b** [18] in 300 mL THF wurde bei Raumtemperatur mit 0.257 g (1.67 mmol)  $\text{AgNO}_2$  [19] unter Argon behandelt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min auf 45 °C erhitzt, wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Die Lösung wurde im Vakuum bis zur beginnenden Bildung eines rot-orangen Feststoffs eingedunstet. Nachdem die Lösung auf 30 mL reduziert war, wurde der Feststoff abgetrennt und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet (0.164 g). Das Filtrat wurde auf –30 °C gekühlt und eine zweite Fraktion **2b** als rot-orange Kristalle erhalten (0.02 g) [20] (40% Gesamtausbeute bezogen auf Ta).  $\chi_m^{\text{kor.}} = +1.1 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  bei 20 °C; diamagnetische Korrektur =  $-1.1 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Verbindung **2b** wurde auch bei der Umsetzung von **1b** mit  $\text{AgBF}_4$  in THF bei –60 °C erhalten (Identifizierung über IR-Spektrum und Elementaranalyse).

Eingegangen am 28. November 1988 [Z 3068]

\* Prof. F. Calderazzo, Dr. G. Pampaloni, Dr. U. Englert  
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale  
Sezione di Chimica Inorganica  
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

Prof. Dr. J. Strähle  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

\*\* Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (C.N.R. Rom) und von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Brüssel; Stipendium für U. Englert im Rahmen des Wissenschaftsprogramms) gefördert.

- W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, R. Siegel, D. Rehder, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1692; andere Fälle liegen möglicherweise bei  $[\text{VCpCo}_3(\text{CO})_9]$  [H. J. Haubein, K. E. Schwarzhan, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 1108] und bei  $[\text{VCp}_4(\text{CO})_4]$  vor [W. A. Herrmann, J. Plank, B. Reiter, *J. Organomet. Chem.* **164** (1979) C25].
- E. L. Muetterties, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980) 177; F. Stollmaier, A. Simon, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 168; C. M. Bolinger, J. Darkwa, G. Gamme, S. D. Gammon, J. W. Lyding, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **5** (1986) 2386; F. Bottomley, D. F. Drummond, D. E. Paez, P. S. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1752; F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, Wiley, New York 1988, S. 802–803.
- F. Calderazzo, G. Pampaloni, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) 111, zit. Lit.; F. Calderazzo, G. Pampaloni, G. Pelizzi, F. Vitali, *Organometallics* **7** (1988) 1083.
- F. G. N. Cloke, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1938; F. G. N. Cloke, P. J. Fyne, V. C. Gibson, M. L. H. Green, M. J. Dedouc, R. M. Perutz, A. Dix, A. Gourdon, K. Prout, *J. Organomet. Chem.* **277** (1984) 61.

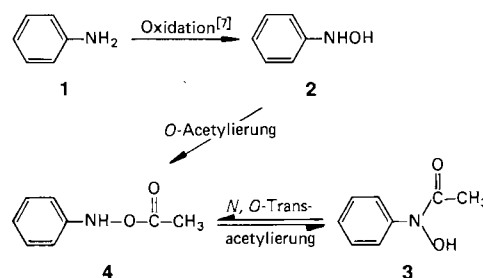
- [5] J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6106; das entsprechende Tantal-Derivat wurde isoliert: G. F. P. Warnock, J. E. Ellis, *ibid.* **106** (1984) 5016.
- [6] M. Fajardo, M. P. Gomez-Sal, P. Royo, S. Martinez Carrera, S. Garcia Blanco, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) C44.
- [7] a) Strukturbestimmung von **2a**: Enraf-Nonius-CAD4, Graphitmonochromator,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ); rote Rhomboeder,  $R\bar{3}c$ , hexagonal Nr. 167 [8];  $a = 14.323(1)$ ,  $c = 44.772(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 7954.6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.739 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 162.93 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 4068$ ,  $20^\circ\text{C}$ . 7946 gemessene, 5091 beobachtete Reflexe,  $\omega$ -Scan,  $\theta_{\text{max}} = 69^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan-Methode [9]); 1211 unabhängige Reflexe [ $I > 3.5 \sigma(I)$ ] in der Strukturlösung [10] (Patterson- und Fourier-Methode) und Verfeinerung (volle Matrix) für 84 Parameter; anisotrope Verfeinerung für Nicht-H-Atome, H-Atome wurden bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt, Korrektur für Sekundärestinktion [11] bei  $F_c$ ;  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.057$  [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ]; b) Strukturbestimmung von **2b**: Enraf-Nonius-CAD4, Graphitmonochromator,  $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ); rote Rhomboeder,  $R\bar{3}c$ , hexagonal, Nr. 167 [8];  $a = 14.274(5)$ ,  $c = 44.55(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 7860.6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.095 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 78.82 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 4644$ ,  $20^\circ\text{C}$ . 6411 gemessene, 3372 beobachtete Reflexe,  $\omega$ -Scan,  $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan-Methode [9]); 984 unabhängige Reflexe [ $I > 3.5 \sigma(I)$ ] in der Strukturlösung [10] (Atomkoordinaten von **2a** als Modell) und Verfeinerung (volle Matrix) für 84 Parameter; anisotrope Verfeinerung für Nicht-H-Atome, H-Atome wurden bei der Berechnung der Strukturfaktoren berücksichtigt, Korrektur für Sekundärestinktion [11] bei  $F_c$ ;  $R = 0.029$ ,  $R_w = 0.037$  [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ]; c) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56631, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] T. Hahn (Hrsg.): *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Reidel, Dordrecht 1983.
- [9] A. C. T. North, D. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24** (1968) 351.
- [10] B. A. Frenz: *The ENRAF-NONIUS CAD4 SDP: a Real Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination* in H. Schenck, R. Olthof-Hazekamp, H. von Koningsveld und G. C. Bassi (Hrsg.): *Computing in Crystallography*, Delft University Press 1978; SDP Plus, Version 1.1, 1984 und VAXSDP, Version 2.2, 1985.
- [11] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 1139.
- [12] R. J. Goudsmid, J. G. Jeffrey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. C. S. McQueen, A. J. Sanders, J. C. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 24.
- [13] G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7973.
- [14] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, Clarendon, Oxford 1984.
- [15] P. Feschotte, E. L. Spitz, *J. Less-Common Met.* **138** (1988) 155.
- [16] R. Usón, J. Fornies, B. Menjón, F. A. Cotton, R. Falvello, M. Tomás, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4651.
- [17] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *Organometallics* **2** (1983) 435.
- [18] Die Verbindungen **1** entstehen als rot-orange mikrokristalline Feststoffe bei der UV-Bestrahlung (Hg-Mitteldrucklampe, 150 W;  $M = \text{Nb}$ : 2 h;  $M = \text{Ta}$ : 3 h, im leichten Argonstrom) von  $\text{NEt}_4[\text{M}(\text{CO})_6]$  und äquimolaren Mengen dmpe in THF. Für sie wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten.
- [19] G. Brauer: *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York 1964, S. 1048.
- [20] Korrekte C, H-Analysen für **2a** und **2b**. – IR-Spektren ( $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): **2a** in Nujol: (1935 (s), 1840 (vs)); in THF: 1930 (s), 1842 (vs); **2b** in Nujol: 1923 (s), 1832 (vs); in THF: 1928 (s), 1843 (vs).

## N-(Desoxyguanosin-8-yl)anilin aus der in-vitro-Umsetzung von N-Acetoxyanilin mit Desoxyguanosin und DNA\*\*

Von Michael Famulok und Gernot Boche\*

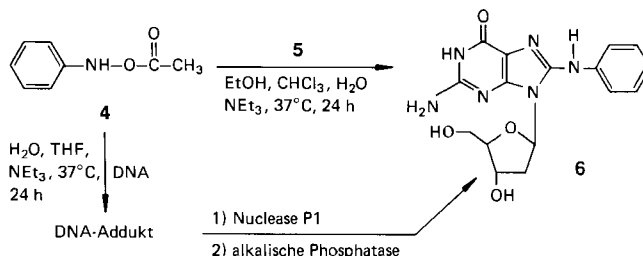
Die akute Toxizität von Anilin **1** ist auf die Bildung von Methämoglobin zurückzuführen, wobei dem Metaboliten Phenylhydroxylamin **2** die entscheidende Rolle zuzukommen scheint<sup>[1, 2]</sup>. Im Ames-Test<sup>[3 a]</sup> zeigten **1** und **2** nur in

Gegenwart von Norharman (9*H*-Pyrido[3,4-*b*]indol) und Rattenleberhomogenisat im Stamm *S. typhimurium* TA 98 Mutagenität<sup>[3 b, c]</sup>. Im Tierversuch beobachtete man nach Verfütterung selbst hoher Dosen Anilinhydrochlorid (6000 und 12000 ppm) über einen längeren Zeitraum (103 Wochen) keine Tumorinduktion bei B6C3F<sub>1</sub>-Mäusen, hingegen bildeten Fischer-344-Ratten mit der halben Anilinhydrochlorid-Menge (3000 bzw. 6000 ppm, 103 Wochen) Sarkome in der Milz<sup>[4]</sup>. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß <sup>14</sup>C-markiertes Anilin an die Nieren-, Dickdarm- und Milz-DNA von Ratten gebunden wird, während bei Mäusen praktisch keine DNA-Bindung nachgewiesen werden konnte<sup>[5]</sup>. Neuere<sup>[6 a]</sup> wie auch frühere Untersuchungen<sup>[6 b]</sup> haben ferner ergeben, daß *N*-Acetoxyaryamine entscheidende Metaboliten bei der Carcinogenese aromatischer Amine sind. Sie werden durch *O*-Acetylierung aus den Arylhydroxylaminen oder *N,O*-Transacetylierung aus den entsprechenden Hydroxamsäuren gebildet<sup>[6]</sup> (Schema 1).



Schema 1.

Wir konnten kürzlich zeigen, daß *O*-Acetyl-*N*-(4-biphenyl)hydroxylamin („*N*-Acetoxy-4-aminobiphenyl“)<sup>[8 a]</sup> und *O*-Acetyl-*N*-(2-naphthyl)hydroxylamin („*N*-Acetoxy-2-naphthylamin“)<sup>[8 b]</sup> mit Desoxyguanosin **5** zu Addukten reagieren, die von anderen Autoren<sup>[9]</sup> aus der DNA des Blasenepitheliums von Hunden isoliert wurden, nachdem die Hunde mit 4-Biphenylamin bzw. 2-Naphthylamin behandelt worden waren. Im folgenden zeigen wir, daß **4**, ein entsprechender Metabolit von **1**, der in vivo aus **2** und **3** entstehen kann<sup>[6]</sup>, mit **5** zu einem Addukt, *N*-(Desoxyguanosin-8-yl)anilin **6**, reagiert. Außerdem konnten wir **6** bei der in-vitro-Umsetzung von **4** mit DNA nachweisen (Schema 2).



Schema 2.

Das Addukt **6** ist neu; bisherige Versuche, mit „aktivierten Anilinderivaten“ ein Addukt aus Anilin **1** und **5** durch elektrophile Substitution in vitro herzustellen, waren fehlgeschlagen<sup>[10]</sup>. Nur Addukte erwiesenermaßen stark carcinogener aromatischer Amine an **5** waren bisher bekannt<sup>[8, 11]</sup>.

Um zu zeigen, daß **4** auch mit DNA reagiert, wurde die DNA nach der Umsetzung hydrolytisch gespalten und das DNA-Hydrolysat HPLC-chromatographisch analysiert. Abbildung 1a zeigt das HPLC-Profil des Adduktes **6**, Abbildung 1b dasjenige des Hydrolysats aus der Umsetzung von

[\*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. M. Famulok  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.