

- [7] Außer der *N*-Arylierung mit Arylhalogeniden sind die nucleophile *N*-Phenylierung des elektronenarmen Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  mit  $\text{PhLi}$  und die Bildung von Anilin durch Reaktion zwischen Titan(IV)-Verbindungen und  $\text{PhLi}$  unter hohem  $\text{N}_2$ -Druck bekannt [8, 9].
- [8] M. E. Vol'pin, V. B. Shur, R. V. Kudryavster, L. A. Prodayko, *Chem. Commun.* 1968, 7038.
- [9] D. Sellman, W. Weiss, *Angew. Chem.* 90 (1978) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 269.
- [10] T. Yoshida, T. Adachi, M. Kaminaka, T. Ueda, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4872.
- [11] Alle neuen Verbindungen gaben zufriedenstellende Elementaranalysen mit Ausnahme von 7, das durch  $^1\text{H-NMR}$ -Daten charakterisiert wurde. Spektroskopische und physikalische Daten: **2**: gelbe Kristalle,  $F_p = 262\text{--}263^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (Nujol):  $\bar{\nu}(\text{N}=\text{N}) = 1560\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.05$  (s, 12H; Me), 1.21 (s, 12H; Me), 2.60 (d,  $J = 11.5\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.92 (d,  $J = 11.5\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 7.0–7.3 (m, 5H; Ph). **3**: gelbe Kristalle,  $F_p = 252\text{--}254^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (Nujol):  $\bar{\nu}(\text{N}=\text{N}) = 1560\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.06$  (s, 12H; Me), 1.20 (s, 12H; Me), 2.61 (d,  $J = 12.0\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.98 (d,  $J = 12.0\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 7.0–7.3 (m, 5H; Ph). **4**: orange Kristalle,  $F_p = 285\text{--}287^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (Nujol):  $\bar{\nu}(\text{N}=\text{N}) = 1540$ ,  $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1702\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.09$  (s, 12H; Me), 1.19 (s, 12H; Me), 2.62 (d,  $J = 11.3\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.96 (d,  $J = 11.3\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.82 (s, 3H;  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 7.17 (d,  $J = 8.8\text{ Hz}$ , 2H; Ar), 7.19 (d,  $J = 8.8\text{ Hz}$ , 2H; Ar). **5**: hellbraune Kristalle,  $F_p = 278\text{--}281^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.20$  (s, 24H; Me), 2.87 (d,  $J = 11.0\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.05 (d,  $J = 11.0\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.81 (s, 3H; NMe), 7.1–7.4 (m, 5H; Ph). **6**: rosa Kristalle,  $F_p = 254^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.17$  (s, 6H; Me), 1.19 (s, 6H; Me), 2.81 (d,  $J = 11.6\text{ Hz}$ , 4H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.93 (d,  $J = 11.6\text{ Hz}$ , 4H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4.56 (s, 2H;  $\text{NCH}_2$ ), 7.2–7.4 (m, 5H; Ph). **7**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.18$  (s, 12H; Me), 1.23 (s, 12H; Me), 2.86 (d,  $J = 11.4\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.98 (d,  $J = 11.4\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.12 (s, 3H; NMe), 4.56 (s, 2H;  $\text{NCH}_2$ ), 7.15–7.40 (m, 5H; Ph). **8**: rosa Kristalle,  $F_p = 297\text{--}299^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.18$  (s, 6H; Me), 1.23 (s, 6H; Me), 2.84 (d,  $J = 11.6\text{ Hz}$ , 4H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.94 (d,  $J = 11.6\text{ Hz}$ , 4H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.24 (s, 3H; NMe). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, daß der Ligand  $\text{Me}_6[16]\text{JanS}_4$  in **2–8** die „all-up“-Konformation einnimmt.
- [12] Kristalldaten für **4**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4\text{ImO} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 964.18$ , orthorhombisch,  $a = 23.353(4)$ ,  $b = 13.055(3)$ ,  $c = 13.985(4)$  Å,  $V = 4264(2)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $Pnam$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.50\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 14.86\text{ cm}^{-1}$ . Kristallgröße:  $0.15 \times 0.15 \times 0.40\text{ mm}^3$ ; Datensammlung im Bereich  $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $2\theta/\omega$ -Scan; Intensitäten bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert. Patterson- (Mo-Atom) und Fourier-Methoden (übrige Atome), Block-Diagonalmatrix-Verfeinerung (Methode der kleinsten Quadrate). Eines der Lösungsmittelmoleküle ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und die Methylgruppe des Esters waren leicht fehlgeordnet, konnten aber erfolgreich modelliert werden. Konvergenz bei  $R(R_w) = 0.062(0.063)$ ,  $S_w = 1.56$  für 2218 Einheitsreflexe ( $|F_0| \geq 3\sigma(F_0)$ ). Restelektronendichte max.  $0.72\text{ eÅ}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53791, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] M. Sato, T. Kodama, M. Hidai, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* 152 (1978) 239.
- [14] T.-C. Hsieh, T. Nicholson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 241.
- [15] J. Chatt, R. A. Head, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1638.
- [16] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1853.
- [17] A. Watanabe, T. Takahashi, D.-M. Jin, I. Yokota, Y. Uchida, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 75.

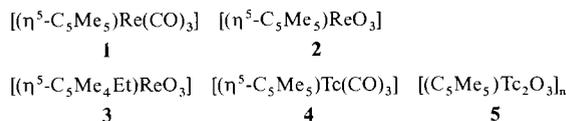
## Eine polymere Technetiumverbindung der Zusammensetzung $[\text{Tc}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)]_n$

Von Basil Kanellakopulos\*, Bernd Nuber, Konstantinos Raptis und Manfred L. Ziegler\*

Frau Professor Margot Becke zum 75. Geburtstag gewidmet

Der Tricarbonylrheniumkomplex **1**<sup>[1]</sup> reagiert mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum Trioxokomplex **2**, der sich als interessante und viel-

seitige Ausgangsverbindung für eine bemerkenswerte Chemie des Rheniums in hohen Oxidationsstufen erwiesen hat<sup>[1]</sup>. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** konnte bisher nicht durchgeführt werden; bekannt ist jedoch die Struktur seines Derivates **3**<sup>[2]</sup>, das diskrete Moleküle bildet. Dies sollte auch für **2** angenommen werden können.



Bei der Umsetzung des Tricarbonyltechnetiumkomplexes **4** mit Perhydrol hat sich nun gezeigt, daß sich die Technetiumspezies **4** anders verhält als ihr Rheniumhomologes **1**. Elementaranalyse, Massenspektren und vor allem eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> ergaben für das Produkt **5** die Bruttozusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Tc}_2\text{O}_3$  bei polymerem Aufbau. Aus Abbildung 1 wird deutlich, daß in **5** zwei Tc-Atome

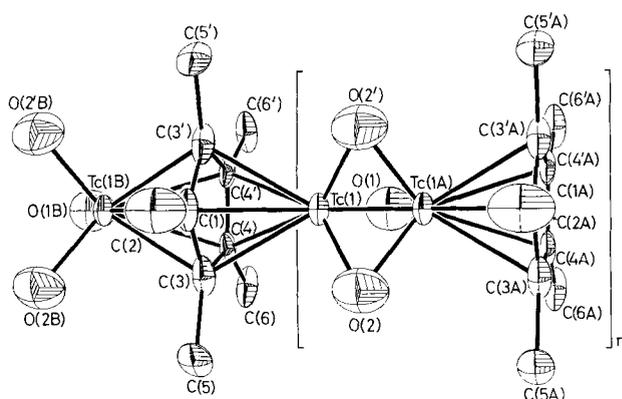


Abb. 1. Darstellung eines Ausschnittes des Polymers **5** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. **5** wird in Blickrichtung einer der Spiegelebenen gezeigt. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [°], soweit im Text nicht enthalten: Tc1-O1 190(2), Tc1-O2 185(2), Tc-C<sub>ring</sub> 238(2); Tc1-O1-Tc1 A 58.8(8), Tc1-O2-Tc1 A 60.7(6), O1-Tc1-O2 97.5(5), O2-Tc1-O2' 96.3(9).

durch drei  $\mu$ -Oxoliganden verbrückt sind und die Koordination der Tc-Atome durch jeweils einen  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ring (= Cp\*) vervollständigt wird. Diese Cp\*-Ringe sind aber zugleich auch Bestandteil der nächsten Einheiten, so daß sich die oben genannte Summenformel ergibt. Die Ebenen der Cp\*-Ringe und der Oxo-Brückenliganden sind kristallographisch bedingt absolut parallel zueinander, d. h. es bildet sich eine Art „Polydeckerstruktur“ (Abstände: Cp\*-Ebenen 594.6(5),  $\text{O}_3$ -Ebenen 594.6(5), Cp\*- $\text{O}_3$ -Ebenen 297.3(3), Tc- $\text{O}_3$ -Ebene 93.4(3), Tc-Cp\*-Ebene 204.0(4) pm). Auffallend ist der mit 186.7(4) pm ungewöhnlich kurze Abstand der beiden durch die drei  $\mu$ -Oxoliganden verknüpften Technetiumatome (Abstand der Cp\*-verbrückten Tc-Atome 407.7(4) pm); der kürze ste bisher nachgewiesene Tc-Tc-Abstand beträgt 213(1) pm<sup>[4]</sup>. Noch kürzere Metall-Metall-Abstände findet man nur in zweikernigen Chromkomplexen<sup>[5]</sup> mit einem Minimum von 182.8(2) pm in  $[\text{Cr}_2(2\text{-MeO-5-MeC}_6\text{H}_3)_4]$ <sup>[6]</sup>.

Formal muß den beiden Technetiumzentren eine Oxidationszahl von +3.5 zugeordnet werden. Dies würde bedeuten, daß der Grundzustand die relativ seltene  $\sigma^2\pi^4\delta^1$ -Konfiguration hat und somit eine Bindungsordnung von 3.5 vorliegt<sup>[7]</sup>. Diese Bindungsordnung zusammen mit den drei  $\mu$ -Oxoliganden macht den äußerst kurzen Tc-Tc-Abstand verständlich.

Die spektroskopischen Daten sind mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse gut vereinbar. So ist im EI-Massenspektrum der Molekülpeak bei  $m/z$  381.6 (18%)

Dr. B. Kanellakopulos, Dipl.-Chem. K. Raptis  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie  
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe

Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

deutlich sichtbar, die Tc-O-Valenzschwingungen treten im IR-Spektrum bei 909 (symmetrisch) und 880  $\text{cm}^{-1}$  (antisymmetrisch) auf. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden die Methylprotonen bei  $\delta = 1.606$  beobachtet.

#### Arbeitsvorschrift

180 mg (0.57 mmol) **4** wurden in 15 mL  $\text{C}_6\text{H}_6$  gelöst und mit 5 mL 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Rühren bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Erst nach 24 h begann die Ausgangskonzentration an **4** abzunehmen. Nach 3 d konnte kein **4** mehr nachgewiesen werden. Nach Trennung der Phasen wurde die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und durch Chromatographie (Kieselgel 60,  $30 \times 2 \text{ cm}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) von öligen Reaktionsprodukten befreit. Anschließend Elution mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ /Diethylether (1/1) ergab eine gelbe Zone. Aus dem Eluat wurde **5** in Form von nadelförmigen gelben Kristallen nach langsamem Verdunsten des Lösungsmittels (ca. 12 h) erhalten. Ausbeute: 25.0 mg (16.0%).  $^{99}\text{Tc}$  51.6% (berechnet: 51.94%). EI-MS: Fragmentierung (in Klammern relative Intensität [%]):  $\text{Cp}^*\text{Tc}^{\oplus}$  (100);  $\text{Cp}^*\text{Tc}^{\oplus}$  (36);  $\text{Cp}^*\text{TcO}_3^{\oplus}$  (0.0);  $\text{Cp}^*\text{Tc}_2\text{O}_3^{\oplus}$  (18). Die entsprechenden relativen Intensitäten für **2** unter ähnlichen Bedingungen betragen 100, 35, 100 und 0.0%.

Eingegangen am 8. März 1989 [Z 3225]

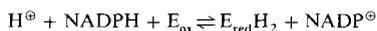
- [1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1297. zit. Lit.; A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* 3 (1984) 1313.
- [2] J. Okuda, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1254.
- [3] Gelber säulenförmiger Kristall ( $0.23 \times 0.26 \times 0.31 \text{ mm}^3$ );  $a = 594.6(5)$ ,  $b = 869.7(4)$ ,  $c = 1063.0(7) \text{ pm}$ ;  $V = 549.70 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z = 4$ ; Raumgruppe  $D_{2h}^{13}-Pmmn$  (Nr. 59). Datensammlung mit einem Siemens-Stoe-Diffraktometer (AED II),  $\theta/\omega$ -Scan ( $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$ );  $h(\text{min}/\text{max}) 0/8$ ,  $k 0/12$ ,  $l 10/15$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ); 969 im vermessenen Bereich mögliche Reflexe, 381 ( $I > 2.0\sigma(I)$ ), unabhängige 348 ( $I > 2.25\sigma(I)$ ); Absorptionskorrektur empirisch ( $\chi$ -Scans, 4 Reflexe  $13^\circ < 2\theta < 42^\circ$ , Transmissionsfaktoren (min/max) 0.74/1.00,  $\mu = 24.41 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.3 \text{ g cm}^{-3}$ ); Strukturlösung durch Patterson-, Fourier-, Differenz-Fourier-Synthesen, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealen Positionen festgehalten),  $R = 0.059$ ,  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.044$ ,  $\text{Goof} = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 2.19$ , Restelektronendichte  $1.47 / -3.13 \text{ e/\AA}^3$ , shift/esd (mean/max) 0.18/1.8. Alle Rechnungen basieren auf dem Computersystem SHELXTL. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53780, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] F. A. Cotton, L. D. Gage, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 441; F. A. Cotton, W. K. Bratton, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 921.
- [5] P. O'Brien in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1987, S. 741 ff.
- [6] F. A. Cotton, S. A. Koch, M. Miller, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2084.
- [7] M. H. Chisholm: *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, ACS Symp. Ser. 155 (1981) 4.

## Das aktive Zentrum der Glutathion-Reduktase, ein Beispiel für Nahezu-Übergangsstrukturen\*\*

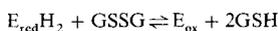
Von Reiner Sustmann\*, Willi Sicking und Georg E. Schulz\*  
Professor Christoph Rüdhardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Das ubiquitäre Flavoenzym Glutathion-Reduktase übt eine wichtige Funktion bei intrazellulären Redoxprozessen aus, indem es freie Thiole in Form von reduziertem Glutathion bereitstellt<sup>[1]</sup>. Die Katalyse verläuft in zwei trennbaren

Schritten. Im hier berechneten ersten Schritt werden zwei Elektronen von NADPH auf das Enzym übertragen:



wobei das reduzierte Enzym als stabiles Intermediat entsteht. Im zweiten Schritt wird dann Glutathiondisulfid reduziert:



Das aktive Zentrum besteht aus einem im Proteininneren verborgenen Verbund aus Isoalloxazin (von FAD) und der Disulfidbrücke Cys58:Cys63, an den sich auf der Isoalloxazinseite das reduzierende NADPH und auf der Disulfidseite das zu reduzierende Glutathion anlagern<sup>[2]</sup>. Die Geometrie dieser Anordnung ist nun durch Röntgenstrukturanalysen mit Auflösungen zwischen 2.0  $\text{\AA}$  und 1.54  $\text{\AA}$  bestimmt worden<sup>[3]</sup>. Da das aktive Zentrum in einem sehr dicht gepackten inneren Bereich des Proteins weit entfernt von allen intermolekularen Kontakten des Enzymkristallverbandes liegt<sup>[3]</sup> und da das Enzym im Kristall aktiv bleibt, darf man annehmen, daß die etablierte Geometrie der mittleren Orte der Nicht-Wasserstoffatome bis auf 0.1–0.2  $\text{\AA}$  mit der Geometrie im zellulären Enzym übereinstimmt. Der Ablauf der Reduktion ist bisher nicht im Detail bekannt; unbeantwortet ist auch die wichtige Frage, ob es sich um eine sukzessive Elektronen- oder eine Hydridübertragung handelt.

Wir haben begonnen, die Wechselwirkungen im aktiven Zentrum des Enzyms zu analysieren, und zwar mit Rechnungen auf dem MNDO-Niveau, wobei dessen neueste PM3-Parametrisierung Anwendung findet<sup>[4]</sup>. Diese Rechnungen werden durch Störungsrechnungen mit dem Programm PERVAL<sup>[5]</sup>, ebenfalls PM3-parametrisiert, ergänzt. Letzteres ermöglicht die direkte Ermittlung der Wechselwirkung zweier Moleküle und die Interpretation der Ergebnisse auf der Basis kovalenter Stabilisierung, sowie polarer und nicht-kovalenter Anteile („closed shell repulsion“). Der Analyse liegen die Koordinaten der Nicht-Wasserstoffatome aus der Röntgenstrukturanalyse, die unter Heranziehung von Standardbindungslängen und -winkeln mit Wasserstoffatomen versehen wurden, zu Grunde. Da auch semiempirische Rechnungen für vollständiges FAD und NADPH zu aufwendig sind, wurden die Moleküle auf die für den Reaktionsablauf wichtigen Substrukturen, d. h. Isoalloxazin mit und auch ohne Ribit bzw. Dihydronicotinsäureamid mit Ribose, reduziert. Die Verknüpfungsstellen mit dem vernachlässigten Teilen wurden mit Wasserstoffatomen abgesättigt. Gleichartig wurde mit der Disulfidbrücke zwischen Cys58 und Cys63 verfahren, wobei die Bindungen zu den nächstfolgenden Atomen des Proteins gelöst und mit Wasserstoffatomen abgesättigt wurden. Die Rechnungen zeigen in der Tat, daß die für die Reaktion wichtigen Grenzorbitale der Reaktanten ausschließlich im Isoalloxazin bzw. im Dihydronicotinsäureamid lokalisiert sind. Auch das für die Reduktion der Disulfidbrücke wichtige LUMO der SS-Bindung findet sich in dieser wieder. Damit wird unterstrichen, daß das umliegende Protein zunächst nur die Funktion hat, die reagierenden Moleküle in einer bestimmten Lage zu fixieren.

Wir berichten hier über zwei Aspekte: 1) Die Wechselwirkung des Dihydronicotinsäureamids von NADPH mit dem Isoalloxazin von FAD (siehe **1**) und 2) die Wechselwirkung des reduzierten Isoalloxazins mit der Proteindisulfidbrücke Cys58:Cys63 (siehe **5**, unten). Ein Vergleich mit durch ab-initio-Rechnungen bestimmten Übergangsstrukturen der Hydridübertragung von Dihydropyridin auf Formaldehyd (siehe **2**)<sup>[6]</sup> und von Methylamin auf das Methyleniminium-Ion (siehe **3**)<sup>[7]</sup> erweist sich als nützlich.

[\*] Prof. Dr. R. Sustmann, Dipl.-Ing. W. Sicking  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Postfach 103 764, D-4300 Essen 1

Prof. Dr. G. E. Schulz  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.