

tion der Kristallstruktur in **5** zeigt. C-4a des Isoalloxazins und die S-Atome der Disulfidbrücke liegen linear übereinander, und die energetisch fast entarteten Grenzorbitale ( $\text{HO-MO}_{(\text{FADH}_2)}\text{-LUMO}_{(\text{Cys58:Cys63})}$ ) ergeben eine kräftige kovalente Wechselwirkung zwischen C-4a und dem Schwefelatom von Cys63. **5** unterstreicht zudem die günstige Ausrichtung der Orbitale für einen Rückseitenangriff von C-4a auf die Disulfidbindung. Der Ablauf läßt sich als nucleophile Spaltung der SS-Brücke unter Bildung einer kovalenten Bindung zwischen C-4a des Isoalloxazins und dem S-Atom von Cys63 beschreiben. Es sollten Übertragung des Protons von N-5 auf das S-Atom von Cys58<sup>⊖</sup> und Fragmentierung durch intramolekulare nucleophile Substitution zu Cys63<sup>⊖</sup> und Isoalloxazin folgen. Es ist interessant anzumerken, daß die MNDO-PM 3-Rechnung für die Wechselwirkung von FAD mit Cys63<sup>⊖</sup>, deren relative Lage aus Röntgendiffrakten bekannt ist, eine Stabilisierung von  $-2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  und keine Abstoßung – wie zwischen Molekülen mit abgeschlossener Valenzschale üblich –, ergibt. Die Rechnung bestätigt hier offensichtlich die spektroskopisch nachgewiesene Bildung eines CT-Komplexes<sup>[1, 2]</sup> zwischen FAD und Cys63<sup>⊖</sup>.

Die MNDO-PM 3-Rechnungen und die störungstheoretische Analyse der Struktur des aktiven Zentrums der Glutathion-Reduktase zeigen, daß im Enzym die Reaktionspartner NADPH und FAD sowie FADH<sup>⊖</sup> und Cys58:Cys63 so positioniert sind, daß sie auf der Reaktionskoordinate der Hydridübertragung bzw. der nucleophilen Spaltung der Disulfidbrücke bereits nahe am Übergangszustand lokalisiert sind. Damit entfällt der Entropiebeitrag für die Reaktionen, was wiederum in Einklang mit Vorstellungen über enzymkatalysierte Reaktionen ist. Darüber hinaus werden andere Reaktionsabläufe wie beispielsweise über Einelektronenschritte unwahrscheinlich. – Weitere Untersuchungen, die auch die Reduktion des Glutathions und einige wichtige Aminosäuren im Bereich des aktiven Zentrums einschließen, werden zur Zeit durchgeführt.

Eingegangen am 3. März,  
ergänzte Fassung am 11. Mai 1989 [Z 3213]

- [1] C. H. Williams, Jr. in P. D. Boyer (Hrsg.): *The Enzymes*, Vol. 13, Academic Press, New York 1976, S. 89.
- [2] E. F. Pai, G. E. Schulz, *J. Biol. Chem.* 258 (1983) 1752; E. F. Pai, P. A. Karplus, G. E. Schulz, *Biochemistry* 27 (1988) 4465; P. A. Karplus, E. F. Pai, G. E. Schulz, *Eur. J. Biochem.* 178 (1989) 693.
- [3] P. A. Karplus, G. E. Schulz, *J. Mol. Biol.* 195 (1987) 701; P. A. Karplus, G. E. Schulz, *ibid.*, im Druck.
- [4] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, im Druck. Wir danken Herrn Dr. T. Clark, Universität Erlangen-Nürnberg, für die Überlassung eines Programms mit den MNDO-PM 3-Parametern.
- [5] R. Sustmann, W. Sicking, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1323; R. Sustmann, P. Daute, R. Sauer, W. Sicking, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 4699, zit. Lit.
- [6] O. Tapia, R. Cardenas, J. Andres, P. Colonna-Cesari, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4046.
- [7] Y.-D. Wu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 906.
- [8] J. W. Verhoeven, W. van Gerresheim, F. M. Martens, S. M. van der Kerk, *Tetrahedron* 42 (1986) 975.
- [9] C. Walsh, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 148.

## Erste heterodinucleare Komplexe mit Bis(cyclopentadienyl)methan-Brücken\*\*

Von Peter Härter\*, Günther Boguth, Eberhardt Herdtweck und Jürgen Riede

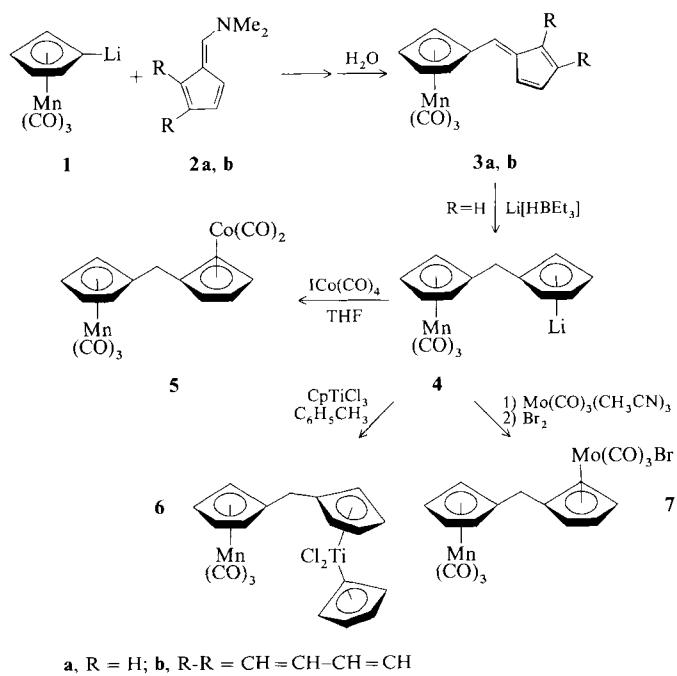
Zweikernige Komplexe haben zunehmendes Interesse gefunden<sup>[1]</sup>, weil die Möglichkeit besteht, daß die Eigenschaf-

[\*] Dr. P. Härter, G. Boguth, Dr. E. Herdtweck, J. Riede  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Stiftung Volkswagenwerk und die Leonhardt-Lorenz-Stiftung gefördert.

ten der beiden Fragmente sich ergänzen und zu neuartigen Reaktionen führen. In neuerer Zeit werden Komplexe mit  $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{X}$ -Brücken ( $\text{X} = \text{SiMe}_2$  und  $(\text{CH}_2)_n$ ,  $n = 0, 1, 2$ ) unter anderem wegen ihrer Robustheit bevorzugt. Über die besonders interessante heterodinucleare Variante dieser Verbindungsklasse ist in Ermangelung geeigneter Syntheserouten bisher jedoch nur wenig bekannt. So wurde lediglich die mehrstufige Synthese von heterodinuclearen Fulvalen-Komplexen<sup>[2]</sup> und 1,2-Bis(cyclopentadienyl)ethan-verbrückten Komplexen<sup>[3]</sup> beschrieben. Dagegen gibt es bisher keine Beispiele von heterodinuclearen Komplexen der Bis(cyclopentadienyl)methan-Reihe. Wir berichten nun über einen einfachen Zugang zu dieser Substanzklasse.

Wir haben gefunden, daß die von *Mueller-Westhoff* et al.<sup>[4]</sup> beschriebene Reaktion von Dilithioferrocen mit 6-Dimethylaminofulven zu Bis(6-fulvenyl)ferrocen auf andere Komplexe mit lithiiertem Cyclopentadienylring übertragbar ist. Läßt man Tricarbonyl(lithiocyclopentadienyl)mangan **1**<sup>[5]</sup> mit 6-Dimethylaminofulven **2a** oder 1-(Dimethylamino-methylen)-1*H*-inden **2b**<sup>[6]</sup> in THF-Lösung reagieren, so erhält man nach Hydrolyse und chromatographischer Aufarbeitung die neuen Fulvenyl-Komplexe **3a** bzw. **3b**.



Die spektroskopischen Daten dieser Verbindungen sind mit dem dargestellten Strukturvorschlag im Einklang. Eine röntgenographische Strukturbestimmung von **3a** bestätigt diese Formulierung; die Bindungslängen und -winkel sind typisch für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Derivate<sup>[7]</sup> (Abb. 1). Der Fulvenylrest hat die für Fulvene charakteristische, ausgeprägte Alternanz der Doppelbindungen. Der Abstand C6-C7 (146.6 pm) sowie der Diederwinkel von  $16.4^\circ$  zwischen den beiden Ringen deuten auf keine bemerkenswerte  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Manganteil und dem Fulvenylrest hin.

Durch Reaktion von Verbindung **3a** mit „Superhydrid“ ( $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ ) in THF-Lösung erhält man nahezu quantitativ den anionischen Komplex **4**, der mit Hexan als schwach gelbes Pulver fällbar ist. Zur weiteren Umsetzung wird **4** zunächst mit frisch bereittem Tetracarbonyl(iodo)cobalt<sup>[8]</sup> bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Extraktion mit Hexan wird der Komplex **5** in 63% Ausbeute als rotbraunes Öl erhalten.

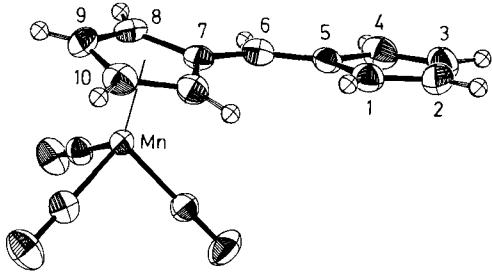


Abb. 1. Molekülstruktur des 6-Fulvenylkomplexes **3a** im Kristall (ORTEP). Der Komplex kristallisiert aus *n*-Hexan in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: Mn-Cp: 177.1 (Zentrum des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rings), Mn-CO (Mittelwert) 179.4(2), C1-C2 132.5(3), C1-C5 147.4(3), C2-C3 145.8(3), C3-C4 133.3(3), C4-C5 145.8(3), C5-C6 135.2(3), C6-C7 146.6(3), C7-C8 142.8(3), C8-C9 140.3(3), C9-C10 140.5(3); C5-C6-C7 128.4(2), Diederwinkel Cp-Fulv 16.4. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53895, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das IR-Spektrum von **5** zeigt die für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>-Derivate typischen CO-Absorptionen bei 1944 (E, vs) und 2025 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub>, s). Die CO-Schwingungen des Cobaltteils liegen bei 1970 und 2033 cm<sup>-1</sup> (s). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhärtet mit seinen drei Signalgruppen ebenfalls den Strukturvorschlag. In einer zweiten Reaktion wird **4** mit einer äquivalenten Menge Trichloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan in Toluol-Lösung behandelt. Der Komplex **6** wird nach Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als pfirsichfarbenes, mikrokristallines Pulver erhalten. Das IR-Spektrum zeigt das für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>-Derivate typische Bandenmuster. Der Strukturvorschlag wird weiterhin durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gestützt. Schließlich kommt man ausgehend von Komplex **4** mit Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän und anschließender Oxidation mit Brom übersichtlich zu Verbindung **7**.

Der leichte Zugang zu **3a** eröffnet den Weg zu weiteren interessanten manganhaltigen Zweikernkomplexen. Ferner sollte die hier beschriebene Synthesestrategie auch auf andere Halbsandwich-Komplexe übertragbar sein, zumal mittlerweile zahlreiche Vorstufen vom Typ der Verbindung **1** bekannt sind<sup>[9]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften

**3a:** 2.04 g (10 mmol) **1** werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in 30 mL THF mit 4 mL *n*BuLi (2.5 M in Hexan) und 1.5 mL TMEDA 1 h gerührt. Man gibt 1.21 g (10 mmol) **2a** zu und läßt auf Raumtemperatur aufwärmen. Die Reaktionsmischung wird noch 5 h gerührt und anschließend mit 50 mL Wasser hydrolysiert. Nach Extraktion mit Diethylether und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel 60 (Akt. 2–3) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert (orange Zone). Das Produkt wird mit Hexan/Ether (10:1) in 57% Ausbeute (1.50 g) erhalten. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v(CO)[cm<sup>-1</sup>]): 1942 (E, vs), 2024 (A<sub>1</sub>, s); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.83, 5.18 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn), 6.2 (1 H, m), 6.55 (1 H, m), 6.60 (1 H, m), 6.63 (2 H, m); <sup>13</sup>C-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 83.15, 85.85, 95.73 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn), 119.07, 126.72, 130.01, 131.24, 135.52, 145.02 (Fulvenyl), 224 (CO).

**3b** wird analog zu **3a** in 42% Ausbeute (1.40 g) erhalten. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v(CO)[cm<sup>-1</sup>]): 1941 (E, vs), 2024 (A<sub>1</sub>, s); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.28 (1 H), 7.11 (2 H), 7.10 (1 H), 6.69 (1 H), 6.54 (2 H), 4.39 ("t", 2 H), 3.93 ("t", 2 H).

**5:** 280 mg (1 mmol) **3a** werden mit 1 mL "Superhydrid" Li[HB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (1 M in THF) versetzt. Die Lösung wird zunächst rot. Nachdem die Farbe wieder nach gelb umgeschlagen ist, fällt man mit 10 mL *n*-Hexan, filtriert und wäscht den Rückstand (4) zweimal mit *n*-Hexan. Anschließend wird mit 20 mL THF aufgenommen. Die Lösung wird sodann bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in 10 mL einer THF-Lösung von 330 mg (1.1 mmol) frisch bereitetem Co(CO)<sub>4</sub>I transferiert. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt wurde, röhrt man noch 1 h, zieht das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand mit *n*-Hexan. Nach Filtration und Einengen der *n*-Hexan-Lösung bleibt **5** als rotbraunes Öl zurück; Ausbeute 250 mg (63%). IR (v(CO)[cm<sup>-1</sup>]): 1944 (vs), 1970 (s), 2025 (s), 2033 (s); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.51 (s, CH<sub>2</sub>), 3.92, 3.84 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn), 4.35, 4.30 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co).

**6:** Zu der wie bei der Synthese von **5** bereiteten Lösung von **4** in 20 mL Toluol werden 220 mg (1 mmol) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)TiCl<sub>3</sub> gegeben. Die Reaktionslösung wird nach

zweistündigem Röhren bei Raumtemperatur bis zur Trockne eingeengt, anschließend dreimal mit je 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und zur Kristallisation des Produktes auf  $-34^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Das mikrokristalline pfirsichfarbene Produkt sammelt man auf einer Fritte und trocknet es ca. 12 h unter Vakuum; Ausbeute 270 mg (69%). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v(CO)[cm<sup>-1</sup>]): 1933 (E, vs), 2020 (A<sub>1</sub>, s); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 3.71 (s, CH<sub>2</sub>), 6.65 (s, Cp), 4.85, 4.97 ("t", C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn), 6.44, 6.72 ("t", C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ti); <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 30.6, 83.2, 84.6, 105.6, 116.6, 121.0, 124.4, 123.8, 226.

**7:** Zu der wie bei der Synthese von **5** bereiteten Lösung von **4** in 20 mL THF werden 300 mg (1 mmol) (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man kühlst auf  $0^{\circ}\text{C}$  und tropft eine Lösung von 50 μL Brom in 10 mL THF zu. Nach 1 h Röhren der roten Lösung bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen, auf Kieselgel aufgebracht und mit Ether eluiert. Nach Abziehen des Ethers erhält man **7** als mikrokristallines rotes Pulver (325 mg, 60%). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v(CO)[cm<sup>-1</sup>]): 1936 (vs), 1966 (vs), 2022 (s), 2042 (s); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.80 (s, CH<sub>2</sub>), 4.61 ("t", C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo), 4.35 ("t", C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo), 3.95 ("t", C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn), 3.87 ("t", C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn); <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.02, 82.03, 83.44, 91.39, 95.05, 102.62, 115.95, 224.2, 227.0, 241.2.

Eingegangen am 27. Dezember 1988,  
ergänzte Fassung am 3. Mai 1989 [Z 3106]

- [1] a) T. E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) 197; b) H. E. Bryndza, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4766; c) H. Werner, H. J. Scholz, R. Zolk, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4531; d) K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1676; e) *Organometallics* **3** (1984) 82; f) J. S. Drage, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **4** (1985) 191.
- [2] M. A. Huffman, D. A. Newman, M. Tilset, W. B. Tolman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **5** (1986) 1926.
- [3] J. F. Buzinkai, R. R. Schrock, *Organometallics* **6** (1987) 1447.
- [4] A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prössdorf, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6367.
- [5] A. N. Nesmeyanov, N. N. Sedova, Y. V. Volgin, V. A. Sazonova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **10** (1977) 2352.
- [6] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Org. Synth.* **47** (1967) 52.
- [7] a) R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck, STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendiffrakten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87). **3a** bildet aus Hexan orangefarbene Prismen. Die beobachteten Auslöschen (0 *k*: *k* = 2*n* + 1, *h*0*l*: *l* = 2*n* + 1, 0*k**l*: *l* = 2*n* + 1) sind konsistent mit der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61); *a* = 1465.0(1), *b* = 1604.1(1), *c* = 1036.7(1) pm; *V* = 2436  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>; C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>MnO<sub>3</sub>; *Z* = 8;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.528 g cm<sup>-3</sup>; Syntex P2<sub>1</sub>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 71.073 pm). Graphit-Monochromator; *T* =  $-50 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ;  $1.0^{\circ} \leq \theta \leq 26.0^{\circ}$ ;  $\omega$ -Scan; variable Scan-Breite und Meßzeit *t* (max) = 70 s, 2983 gemessene Reflexe, 2039 (NO) unabhängige Reflexe mit *I* > 1.0  $\sigma$  (*I*) und 192 (NV) Parameter "full matrix least squares"-verfeinert.  $R = \sum (|F_0| - |F_c|)/\sum |F_0| = 0.037$ ;  $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2} = 0.033$ ; GOF =  $[\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 2.047$  mit  $w = 1/\sigma^2(F_0)$ . Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Technik; empirische Absorptionskorrektur  $\mu = 10.4 \text{ cm}^{-1}$ . Die Wasserstoffatome sind Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit einem kollektiven isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Anomale Dispersion ist berücksichtigt. Nach dem letzten Verfeinerungscyclus beträgt die Restelektronendichte  $+0.32 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  bzw.  $-0.38 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  bei einem shift/err < 0.00. b) M. Tasi, T. Ranga, G. Palyi in R. B. King, J. J. Eisch (Hrsg.): *Organometallic Syntheses*, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 262.
- [8] A. F. Berndt, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 118.
- [9] G. L. Croco, J. A. Gladysz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 375, zit. Lit.

## 2-Isocyanato-2-alkensäureester – Synthese und Reaktionen \*\*

Von Franz Effenberger\*, Christian Baumgartner und Jürgen Kühlwein

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Literatur sind nur wenige Angaben über 2-Isocyanato-2-alkensäureester zu finden; sie konnten als Reaktionszwischenstufen spektroskopisch nachgewiesen<sup>[1a, b]</sup> und in

[\*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dr. C. Baumgartner, Dr. J. Kühlwein  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

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