

satz bei 25 °C und doppelter Konzentration von **2** wieder zunächst auf 70 % an und fällt erneut, jedoch langsamer als im ersten Versuch, innerhalb von 20 Verweilzeiten bis auf einen dann stationären Umsatz von 50 % ab. Vor der Einstellung des stationären Zustandes wurde durch eine Verdopplung des Reaktionsvolumens die Verweilzeit verdoppelt. Der Umsatz lag zwischenzeitlich bei 80 %. Die Quantifizierung von NAD⁺ in Substrat- und Produktlösung zeigt, daß die Stoffbilanz während der gesamten Versuchszeit ausgeglichen ist. Die Ursache des Umsatzrückgangs ist noch ungeklärt. Auszuschließen sind aber Verluste von Komplexendgruppen durch Hydrolyse sowie Ausspülen von **2**^[12]. Die Erhöhung des Umsatzes durch vorübergehende Verdoppelung des Reaktionsvolumens im zweiten Versuch zeigt, daß eine irreversible Desaktivierung von **2** nicht zur Erklärung des Umsatzrückgangs in Frage kommt.

Die Versuche ergeben, daß der molekulargewichtsvergrößerte Redoxkatalysator **2** gleiche Eigenschaften wie das niedermolekulare Modell aufweist. Im Durchflußreaktor kann nach der Einstellung eines stationären Zustandes ein kontinuierlicher Umsatz von 45–50 % aufrecht erhalten werden. Dabei erreicht der Redoxkatalysator die Wechselzahl 16.9 h⁻¹. Er durchlief in der gesamten Versuchszeit mehr als 1000 Reaktionsschleifen. Die Raum-Zeit-Ausbeute beträgt 44.4 mmol L⁻¹ d⁻¹. Bei 2.2facher Konzentration von **2** berechnet man unter Berücksichtigung der kinetischen Reaktionsdaten bei analogem Versuchsverlauf für den stationären Zustand vollständigen Umsatz. Dies entspräche einer Raum-Zeit-Ausbeute von 98.4 mmol L⁻¹ d⁻¹. Folglich ist der molekulargewichtsvergrößerte Rhodiumkomplex **2** zur Katalyse der kontinuierlichen Regeneration von NADH und NADPH sowie ihrer molekulargewichtsvergrößerten Formen für angekoppelte enzymatische Umsetzungen sehr gut geeignet. Mit dem hier beschriebenen Verfahren steht eine variabel einsetzbare Alternative zur enzymatischen NAD(P)H-Regeneration zur Verfügung.

Eingegangen am 8. November 1989 [Z 3626]

CAS-Registry-Nummern:

1, 125568-56-1; **2**, 125591-72-2; **3**, 125591-71-1; PEG, 25322-68-3; NAD⁺, 53-84-9; NADP⁺, 53-59-8; PEG-NAD⁺, 53-84-9; NADH, 58-68-4; NADPH, 53-57-6; NaHCOO, 141-53-7; PEG-2,2'-bipyridyl-5-methyl-Derivat, 125591-70-0; 5-Ethoxymethyl-2,2'-bipyridin, 125568-55-0; 5-Brommethyl-2,2'-bipyridin, 98007-15-9.

- [1] G. Braca, *Catalisi* 1988, 23; F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1988, S. 1271.
- [2] R. Ruppert, S. Herrmann, E. Steckhan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1150.
- [3] R. Ruppert, S. Herrmann, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 6583.
- [4] J. B. Jones, J. F. Beck in J. B. Jones, C. J. Sih, D. Perlman (Hrsg.): *Applications of Biochemical Systems in Organic Chemistry, Part I*, Wiley-Interscience, New York 1976, S. 370–376; J. B. Jones in R. Porter, S. Clark (Hrsg.): *Enzymes in Organic Synthesis*, Pitman, London 1985, S. 3; G. M. Whitesides, *ibid.*, S. 76; H. Simon, *GIT Fachz. Lab.* 32 (1988) 458.
- [5] C. Wandrey, R. Wichmann, A. F. Bückmann, M. R. Kula, *Umschau* 84 (1984) 88; C. Wandrey, R. Wichmann, W. Berke, M. Morr, M. R. Kula, *Prepr. Eur. Congr. Biotechnol.*, 3rd 1984, 239; C. Wandrey, R. Wichmann in A. J. Laskin (Hrsg.): *Enzymes and Immobilized Cells in Biotechnology*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1985, S. 177; M. E. Kula, C. Wandrey, *Methods Enzymol.* 136 (1986) 9.
- [6] Polyethenglycol-(20 000)-N⁶-(2-aminoethyl)-NADH und -NAD⁺: A. F. Bückmann, M. R. Kula, R. Wichmann, C. Wandrey, *J. Appl. Biochem.* 3 (1981) 301.
- [7] Arbeitsvorschrift für **2**: Zu einer Lösung von 5 g (0.25 mmol) PEG (M.G. 20 000) in 1 L wasserfreiem THF werden unter Argon-Schutzgas 115 mg (1 mmol) frisch sublimiertes Kalium-*tert*-butylalkoholat gegeben. Nach 20 h Erhitzen unter Rückfluß versetzt man mit 500 mg (2 mmol) 5-Brommethyl-2,2'-bipyridin und erhitzt weitere 28 h unter Rückfluß. Man läßt abkühlen, versetzt mit 200 mL Wasser und entfernt das THF im Vakuum. Nach Dialyse und Gefriertrocknung erhält man 4.7 g farbloses, watteartiges Produkt; UV: $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 242, 303$. Davon werden 4.3 g in 1 L wasserfreiem Methanol gelöst und nach Zugabe von 400 mg

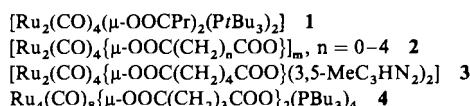
(0.65 mmol) Di- μ -chloro-dichlorobis(pentamethylcyclopentadienyl)dRhodium(II) (Herstellung: B. L. Booth, R. N. Hazeldine, M. Hill, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1299) 1 h gerührt. Anschließend versetzt man mit 1 L Wasser und entfernt das organische Lösungsmittel im Vakuum. Nach Dialyse und Gefriertrocknung erhält man 4.1 g schwach orangefarbenes Produkt; UV (H₂O; pH 7.5; 25 °C): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]) = 233 (12700), 308 (6150), 318 (6300)$.

- [8] Physikalische Daten von 5-Ethoxymethyl-2,2'-bipyridin und von **3**: Darstellung von 5-Ethoxymethyl-2,2'-bipyridin aus 5-Brommethyl-2,2'-bipyridin (Synthese: J. G. Eaves, H. S. Munro, D. Parker, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 644) durch Umsetzung mit EtO². ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS int.): $\delta = 1.26$ (t, 3 H, ³J = 7 Hz), 3.57 (q, 2 H, ³J = 7 Hz), 4.53 (s, 2 H), 7.07–8.73 (m, 7 H); MS (70 eV, 300 μA): *m/z* 214 (M^+ , 42%), 1.85 ($M^+ - Et$, 28), 169 ($M^+ - OEt$, 100), 157 (bpy + H, 55), 141 (22), 115 (5), 78 (py, 13), 51 (8); UV (H₂O; pH 3.0; 25 °C): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]) = 242 (8900), 304 (1680)$. Herstellung des Rhodiumkomplexes analog U. Kölle, M. Grätzel, *Angew. Chem.* 99 (1987) 572; ¹H-NMR (60 MHz, D₂O): $\delta = 1.23$ (t, 3 H, ³J = 7 Hz), 1.58 (s, 15 H), 3.63 (q, 2 H, ³J = 7 Hz), 7.57–8.97 (m, 7 H); UV (H₂O; pH 7.5; 25 °C): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon [\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]) = 233 (31600), 308 (15300), 318 (15700)$; korrekte Elementaranalyse (C, H, N).
- [9] Wechselzahl = (PEG)-NAD(P)H-Konzentration/(Katalysatorkonzentration \times Zeit).
- [10] Die Aktivierungsenergien für die Reaktion von NAD⁺ und (PEG)-NAD⁺ (je 3.8×10^{-4} M) in Natriumformiat (0.5 M) in Gegenwart von **2** bzw. **3** (je 2.6×10^{-5} M) wurden bei 17.3, 25.7, 32.1 und 40.0 °C in Natriumphosphat-Puffer von pH 7.0 bestimmt. Für die Reduktion von NAD⁺ erhält man $E_a = 64.0$ und 68.2 kJ mol⁻¹ für **2** bzw. **3**; für die Reduktion von (PEG)-NAD⁺ erhält man $E_a = 70.3$ und 68.6 kJ mol⁻¹ für **2** bzw. **3**.
- [11] Die Reaktionsordnung null in NAD⁺ konnte durch die Anwendung einer differentiellen Methode zur Bestimmung von Reaktionsordnungen auf zwei NADH-Konzentration-Zeit-Kurven bestätigt werden.
- [12] **2** ist bei Dialyse (sechsmal gegen 9 L H₂O bidest.) und bei Durchfluß von H₂O bidest. (sechs Verweilzeiten in Amicon-Ultrafiltrationseinheit) stabil.

Metallorganische Makrocyclen: Synthese und Molekülstruktur von trimeren Tartrato-Diruthenium-Komplexen **

Von Georg Süss-Fink *, Jean-Luc Wolfender, Frank Neumann und Helen Stoeckli-Evans

Seit 1969 ist bekannt, daß Dodecacarbonyl-triruthenium mit Carbonsäuren zu Carboxylatokomplexen mit dem Ru₂(CO)₄(μ -OOCR)₂-Strukturelement reagiert^[1]. Im Festkörper bilden diese Komplexe polymere Ketten, in denen die zweikernigen Bausteine über Ru-O-Bindungen miteinander verknüpft sind^[2, 3], in Lösung depolymerisieren die Ketten unter Aufnahme von Zwieelektronen-Liganden^[1]. Die Röntgenstrukturanalyse des Bis(*tri-tert*-butylphosphan)-Derivats **1** zeigt ein Molekül mit charakteristischer „Sägebock“-Struktur^[4]. Von Dicarbonsäurederivaten sind die als polymer beschriebenen Komplexe **2**^[5] sowie der Zweikernkomplex **3** bekannt^[6]. Die röntgenographische Untersuchung einer Glutarato-Tributylphosphan-Verbindung der Zusammensetzung **4** ergab, daß zwei Ru₂(CO)₄-Einheiten intramolekular über Glutaratoliganden verknüpft sind^[7].

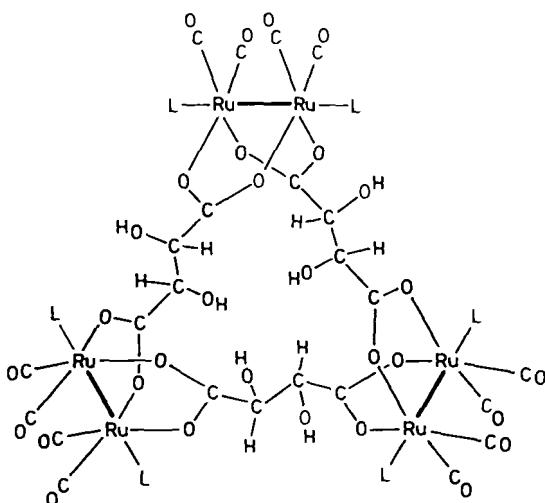


Wir haben jetzt gefunden, daß mit Weinsäure trimere Tartrato-Diruthenium-Komplexe zugänglich sind, die als metallorganische Makrocyclen angesehen werden können. Die

* Prof. Dr. G. Süss-Fink, J.-L. Wolfender, F. Neumann,
Prof. Dr. H. Stoeckli-Evans
Institut de Chimie, Université de Neuchâtel
Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)

** Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique und der Volkswagen-Stiftung gefördert.

Verbindungen **5–7** entstehen bei der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Weinsäure (*R,R*, *S,S* bzw. *R,S*) im Druck-Schlenkrohr und können als Acetonitril-Addukte in Form gelber Kristalle erhalten werden. Diese sind an Luft und im Vakuum nicht stabil und verlieren sowohl eingeschlossenes als auch koordiniertes Acetonitril. Daher sind in den ^1H -NMR-Spektren stets zu kleine Integrale für die CH_3 -Gruppen von **5–7** zu finden. Durch Austausch des Acetonitrils in **6** gegen PPh_3 ist das luftstabile Triphenylphosphan-Derivat **8** zugänglich, das zufriedenstellende elementaranalytische Werte liefert.



5: all-(*R,R*), L = MeCN; **6:** all-(*S,S*), L = MeCN
7: all-(*R,S*), L = MeCN; **8:** all-(*S,S*), L = PPh₃

Eine Festkörperstrukturuntersuchung des Komplexes **5** offenbart die trimere makrocyclische Struktur der Verbindung, in der drei $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -Einheiten über Tartrato-Brückenliganden zu einem Tricyclus verknüpft sind^[8]. **5** bildet aus Acetonitril hexagonale Kristalle, die drei symmetrieeinabhängige Moleküle A, B und C pro asymmetrische Ein-

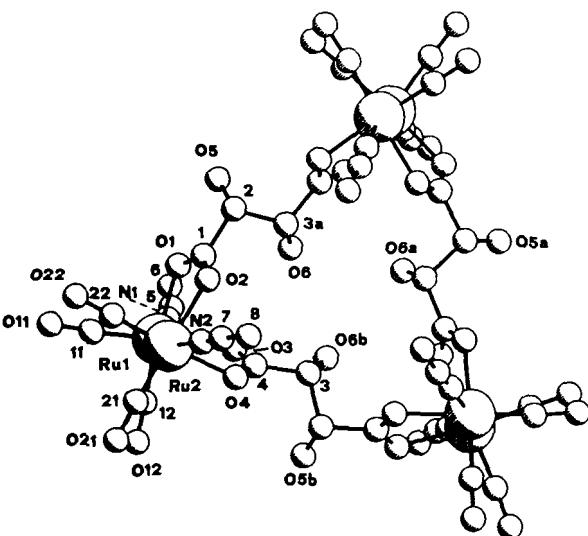
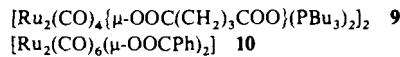


Abb. 1. Struktur von **5**, Molekül A, im Kristall (Pluto-Plot [11]), ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Ru1-Ru2 2.6545(13), Ru1-N1 2.182(12), Ru2-N2 2.202(13), Ru1-O1 2.125(8), Ru1-O3 2.150(13), Ru2-O2 2.143(8), Ru2-O4 2.131(13); Ru2-Ru1-N1 162.8(4), Ru1-Ru2-N2 160.6(4), Ru2-Ru1-O1 84.5(3), Ru2-Ru1-O3 82.1(3), Ru1-Ru2-O2 82.4(2), Ru1-Ru2-O4 83.8(3), N1-Ru1-O1 81.8(4), N2-Ru2-O2 82.3(3), O1-Ru1-O3 82.5(4), O2-Ru2-O4 83.5(4), O1-C1-O2 128.3, O3-C4-O4 126.7.

heit enthalten. Im Kristall sind, statistisch verteilt, unkoordinierte Acetonitrilmoleküle enthalten. Die Molekülstruktur des unabhängigen Moleküls A ist in Abbildung 1 wiedergegeben, die Unterschiede zu B und C sind gering. Als einziges Symmetrieelement der chiralen Verbindung liegt eine C_3 -Achse vor. Jedes Ru-Atom ist annähernd oktaedrisch von seinen Liganden umgeben. Der Ru-Ru-Abstand von 2.6545(13) Å ist nur unwesentlich kürzer als in anderen Carboxylatokomplexen mit Ru-Ru-Einfachbindung wie **1** (2.728(1) Å)^[4] oder **9** (2.734(3) Å)^[7]. Die von den Atomen Ru1, Ru2, C1 und Ru1, Ru2, C4 aufgespannten Ebenen stehen annähernd orthogonal zueinander (80.0°), wobei sich die zugehörigen Sauerstoffatome O1, O2 und O3, O4 im Mittel 0.327 Å oberhalb und unterhalb der jeweiligen Ebenen befinden. Eine derartige Verdrillung der Carboxylatgruppen ist beispielsweise auch von **10** bekannt^[3]. Die Positionen der Carbonylgruppen und der Acetonitrilliganden weisen ebenfalls keinerlei Besonderheiten gegenüber denen von monomeren Carboxylatokomplexen auf. Die sechs OH-Gruppen des Makrocyclus stehen alle auf einer Seite der Ebene durch Ru1, Ru1a und Ru1b und sind abwechselnd zur C_3 -Achse und nach außen hin geneigt.



Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in wasserfreien und mit N_2 gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Synthese von **5–7**: Eine Lösung von 320 mg (0.50 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 50 mL THF wird mit 113 mg (0.75 mmol) (*R,R*)- oder (*S,S*)-Weinsäure (für **5** bzw. **6**) bzw. 126 mg (0.75 mmol) (*R,S*)-Weinsäure-monohydrat (für **7**) im Druck-Schlenkrohr versetzt, auf 120 °C erhitzt und magnetisch gerührt (**5, 6**: 15 h; **7**: 13 h). Um eine Rückreaktion zu vermeiden, müssen die entstehenden Gase (CO und vermutlich H_2) von Zeit zu Zeit abgelassen werden. Nach der Reaktion werden die klaren orangefarbenen Lösungen zur Trockne gebracht und die Rückstände mit Acetonitril im Druck-Schlenkrohr bis zur klaren Lösung erhitzt. Nach mehrätigem Stehen bei 2 °C können **5–7** in kristalliner Form erhalten werden. **5**: (331 mg, 81%); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ = 2045(s), 1995(m), 1963(vs); IR (KBr): $\nu(\text{OCO})$ = 1592(s), 1422(m), $\nu(\text{OH})$ = 3468(cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 200 MHz): δ = 2.06 (s, < 18 H, CH_3), 4.13 (d, 6 H, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, CH), 5.30 (s, 6 H, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, OH). – **6**: (326 mg, 80%); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ = 2043(s), 1992(m), 1963(vs); IR (KBr): $\nu(\text{OCO})$ = 1592(s), 1422(m), $\nu(\text{OH})$ = 3469(m); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 200 MHz): δ = 2.05 (s, < 18 H, CH_3), 4.13 (d, 6 H, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, CH), 5.30 (d, 6 H, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, OH). – **7**: (311 mg, 76%); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ = 2042(s), 1989(m), 1966(vs); IR (KBr): $\nu(\text{OCO})$ = 1597(m), 1420(m), $\nu(\text{OH})$ = 3451(m); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 200 MHz): δ = 2.06 (s, < 18 H, CH_3), 3.81 (d, 6 H, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, CH), 5.54 (d, 6 H, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, OH).

Synthese von **8**: 272 mg (0.17 mmol) **6** werden in 50 mL THF gelöst, mit 262 mg (1.00 mmol) PPh_3 versetzt und 1 h bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Die klare gelbe Lösung wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und dünnenschichtchromatographisch gereinigt (Laufmittel Cyclohexan/Dichlormethan 2/1). Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man **8** als gelben Feststoff (281 mg, 57%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ = 2024(s), 1983(m), 1952(vs); IR (KBr): $\nu(\text{OCO})$ = 1597(m), 1421(m), $\nu(\text{OH})$ = 3524(m); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 2.30 (s, br, 6 H, CH), 3.61 (s, br, 6 H, OH), 7.15 und 7.43 (jeweils m, 90 H, C_6H_5); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 81.03 MHz): δ = 16.8 (s, 6 P, PPh_3).

Eingegangen am 11. Dezember 1989 [Z 3680]

- [1] G. R. Crooks, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams, G. Gamlen, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2761.
- [2] G. Süss-Fink, G. Herrmann, P. Morys, J. Ellermann, A. Veit, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 263.
- [3] M. Spohn, T. Vogt, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1373.
- [4] H. Schumann, J. Opitz, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* 128 (1977) 253.
- [5] M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteloi, G. Menchi, F. Piacenti, G. Petrucci, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 207.
- [6] F. Neumann, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* 367 (1989) 175.
- [7] M. Bianchi, U. Matteloi, P. Frediani, F. Piacenti, U. Nardelli, G. Pelizzi, *Chim. Ind. (Milan)* 63 (1981) 475.

[8] Kristallstrukturdaten: Die Struktur wurde mit einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) unter Verwendung von SHELXS-86 [9] bestimmt und mit SHELX-76 [10] verfeinert. **5**: Raumgruppe $R\bar{3}$, drei unabhängige Moleküle A, B und C pro asymmetrische Einheit; im Kristall sind statistisch verteilte nichtkoordinierte MeCN-Moleküle enthalten. $a = 17.544(1)$, $b = 17.544(1)$, $c = 62.006(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 16528.1 \text{ \AA}^3$, $Z = 9$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.500 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 11.5 \text{ cm}^{-1}$, $\theta_{\text{max.}} = 25^\circ$; 6016 unabhängige Reflexe, nur Lp -Korrektur; Indexgrenzen $h: -18/18$, $k: 0/20$, $l: 0/73$; 4833 Reflexe mit $F_0 > 5 \sigma(F_0)$; Wasserstoffatome der OH-Gruppen konnten nicht bestimmt werden; Verfeinerung mit gewichteten anisotropen Temperaturfaktoren nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate ergab $R = 0.051$, $R_w = 0.050$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0094(F_0^2)$. Restdichte in der letzten Differenzdichtekarte 1.12 (max) in der Nähe des CH_3 -Kohlenstoffatoms eines nichtkoordinierten MeCN-Moleküls, $\sim 0.62 \text{ \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [9] G. M. Sheldrick, „SHELXS-86“. Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen 1986.
[10] G. M. Sheldrick, „SHELX-76“. Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge (UK) 1976.
[11] W. D. S. Motherwell, W. Clegg, „Pluto“. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, University of Cambridge (UK) 1978.

CH-Aktivierung von Acetonitril durch Alkylverbindungen der frühen Lanthanoide: Dimere Cyanmethyl-Lanthanoid-Komplexe mit CH_2CN -Brücken **

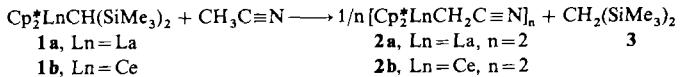
Von Hero J. Heeres, Auke Meetsma und Jan H. Teuben*

Auf dem aktuellen Gebiet der CH-Aktivierung gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch stark elektrophile $d^0(f^n)$ -Organolanthanoide, -actinoide und Komplexe der frühen Übergangsmetalle sind beträchtliche Fortschritte zu verzeichnen^[1]. Besondere Erwähnung verdient die Aktivierung der normalerweise inerten C-H-Bindungen von Methan durch Komplexe des Typs Cp_2^*MMe ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$; M = Lu, Sc und Y)^[2]. Kürzlich haben wir gezeigt, daß die Verbindungen **1a** und **1b** effiziente Katalysatoren für die Cyclodimerisierung von Alkinen $\text{MeC}\equiv\text{CR}$ (R = Me, Et, Pr) zu substituierten 3-Alkyldencyclobutenen sind^[3]. Der erste Schritt in der Reaktionsfolge ist eine Metallierung eines der relativ acidischen Methylprotonen von $\text{MeC}\equiv\text{CR}$. Diese Beobachtung veranlaßte uns zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Cp_2^*Ln -Alkyl-Verbindungen und anderen Substraten mit aktiven C-H-Bindungen. Anfangs konzentrierten wir uns auf Nitrile mit mindestens einer α -C-H-Bindung. Metallierte Nitrile, die man von Elementen der 1. Gruppe des Periodensystems sehr gut kennt^[4], sind hochreaktive und als Intermediate in organischen Synthesen sehr nützliche Spezies^[5]. Im folgenden berichten wir über eine neuartige und einfache Metallierung von Acetonitril durch die Pentamethylcyclopentadienyl-stabilisierten Alkylverbindungen **1a** und **1b** der frühen Lanthanoiden Lanthan und Cer.

Die Behandlung von benzolischen Lösungen der monomeren Verbindungen **1** mit 1 mmol Acetonitril pro mmol Ln führt quantitativ zu **3** (NMR-spektroskopisch nachgewiesen) und zu Cyanmethyllanthanoid-Spezies **2**.

2a und **2b** wurden in Form schöner Kristalle (weißlich bzw. pink) in guten Ausbeuten (65–70%) isoliert. Beide Ver-

bindungen sind in allen von uns untersuchten Solventien (THF, Toluol, Benzol, Pentan) schlecht löslich. Die Verbindungen zeigen nahezu gleiche IR-Spektren mit Cyanmethyl-Absorptionen bei 2140, 2120 und 2050 cm^{-1} (**2a**), die eine etwas herabgesetzte Bindungsordnung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung anzeigen^[6]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der diamagnetischen Verbindung **2a** ($[\text{D}_8]\text{Toluol}, 70^\circ\text{C}$) weist zwei Singulets bei $\delta = 2.03$ und 0.55 für die Cp^* - bzw. die CH_2 -Protonen auf.



Normalerweise reagieren Nitrile mit Alkylverbindungen von Elementen der 3. Gruppe, der Lanthanoide und der Actinoide sowie mit deren Hydriden unter Insertion der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung in die M-C- bzw. M-H- σ -Bindung; dabei entstehen monomere oder dimere Azomethin-Komplexe^[7]. Eine Metallierung von Nitrilen durch diese Elemente wurde bisher noch nie beobachtet. Die Verbindungen **2a** und **2b** sind die ersten Cyanmethyl-Verbindungen der genannten Elemente.

Zur Aufklärung der Bindungsform des CH_2CN -Fragments wurde eine Röntgenstrukturanalyse der Lanthan-Spezies **2a** durchgeführt (Abb. 1)^[8]. **2a** liegt im Kristall als Di-

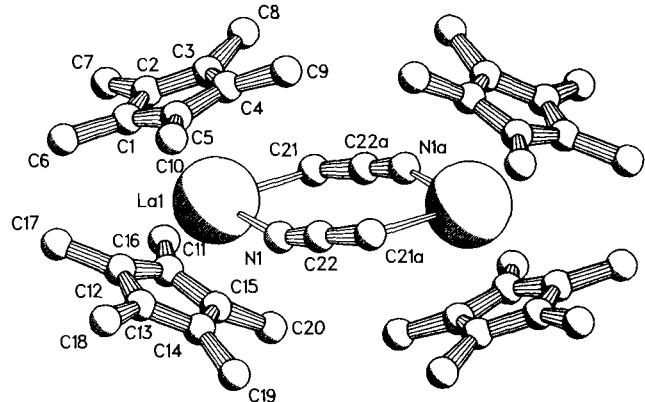


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Cp}_2^*\text{LaCH}_2\text{CN}]_2$, **2a** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: La1-La1a 5.8479(8), La1-C21 2.748(4), La1-C1 2.817(4), La1-C2 2.808(4), La1-C3 2.790(5), La1-C4 2.802(5), La1-C5 2.807(4), La1-N1 2.537(4), N1-C22 1.162(6), C22-C21a 1.393(6); N1-La1-C21 95.7(1), N1-C22-C21a 175.6(5), La1-C21-C22a 105.6(3), La1-N1-C22 157.5(4).

mer vor. Die beiden Cp_2^*La -Gruppierungen sind durch zwei nahezu lineare CCN-Fragmente unter Bildung eines achtgliedrigen, sesselförmigen Rings miteinander verbunden. Besonders interessant ist die Bindungssituation der CH_2CN -Brücken. Die La-C21-Bindung (2.748(4) \AA) ist deutlich länger als eine einfache La-C- σ -Bindung (2.52–2.65 \AA ^[9]), während der La-N1-Abstand (2.537(4) \AA) viel kürzer ist als eine La-N-Donorbindung (ca. 2.77 \AA)^[10]. Außerdem sind die CCN-Einheiten nahezu linear (N1-C22-C21a 175.6(5) $^\circ$) und enthalten eine kurze C22-C21a-Bindung (1.393(6) \AA). Daher läßt sich die Bindung der CCN-Gruppe am besten als Zwischenzustand **C** zwischen einer *C*-metallierten Spezies **A** und einem *N*-metallierten Ketenimin **B** beschreiben. Strukturen vom Typ **B** wurden bereits bei einigen dimeren lithiierten Nitrilen nachgewiesen^[11], während Strukturen vom Typ **A** bei mehreren quadratisch-planaren Komplexen der späten Übergangsmetalle vorliegen^[16b, 12]. Unseres Wissens ist Ver-

[*] Prof. Dr. J. H. Teuben, Drs. H. J. Heeres, Drs. A. Meetsma
Groningen Centre for Catalysis and Synthesis, Department of Chemistry
University of Groningen
Nijenborgh 16, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)

** Diese Arbeit wurde von der Shell Research BV gefördert.