

einiger Stunden, wobei erst ein Stickstoffatom protoniert wird und dann eine HBr-Addition an die Doppelbindung des Silaamidins unter Bildung von **5** stattfindet. Das Chlorsilan **1** reagiert unter diesen Bedingungen nicht. Aus *t*BuOH und **2** entsteht **6**, aus *n*BuLi und **2** (nach Zugabe von Wasser) **7**, wahrscheinlich durch Addition von *n*BuLi an eine Si=N-Bindung unter Bildung eines Dianions, das dann protoniert wird.

Arbeitsvorschriften

1: 2,4,6-Tri-*tert*-butylamin (6.0 g, 23 mmol) wurde in 120 mL Hexan mit *n*BuLi (9.2 mL einer 2.5 M Lösung in Hexan, 23 mmol) versetzt. Die weiße Suspension wurde 1 h gerührt und anschließend 40 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde PhSiCl₃ (2.4 g, 12 mmol) mit einer Spritze zugegeben und erneut unter Rückfluß (48 h) erhitzt. Danach wurde die Lösung filtriert und der Rückstand mehrmals mit Hexan ausgewaschen. Aus dem Filtrat erhielt man nach Abziehen des Lösungsmittels einen klebrigen Feststoff. Umkristallisation aus Hexan ergab 5.30 g (67%) farbloses **1**.

2: Zu einer Lösung von **1** (2.00 g, 3.16 mmol) in 10 mL Ether und 50 mL Hexan wurde bei -78 °C *t*BuLi (3.72 mL einer 1.7 M Lösung in Hexan, 6.32 mmol) gegeben. Nach mehreren Stunden wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Die Salze wurden unter Stickstoff abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen, wobei man einen farblosen Feststoff erhielt. Umkristallisation aus Hexan ergab 1.24 g (56%) farbloses **2**.

Eingegangen am 14. November 1989 [Z3633]

CAS-Registry-Nummern:

1: 126256-41-5; **2:** 126256-46-0; **3:** 126256-42-6; **4:** 126256-48-2; **5:** 126256-43-7; **6:** 126256-44-8; **7:** 126256-45-9; Ph₃SiBr, 6399-81-1; PhSiCl₃, 98-13-5; 2,4,6-Tri-*tert*-butylamin, 961-38-6.

[1] Übersicht: S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Amidines and Imides*, Wiley, London 1975.

[2] In den letzten Jahren sind mehrere Silaamine (Si = N-Verbindungen) beschrieben worden: a) U. Klingebiel, A. Meller, *Angew. Chem.* 88 (1976) 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 313; b) U. Klingebiel, D. Bentmann, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 381; c) S. S. Zigler, L. Johnson, R. West, *ibid.* 341 (1988) 187; d) N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1053; e) U. Klingebiel, M. Hesse, *ibid.* 98 (1986) 638 bzw. 25 (1986) 649.

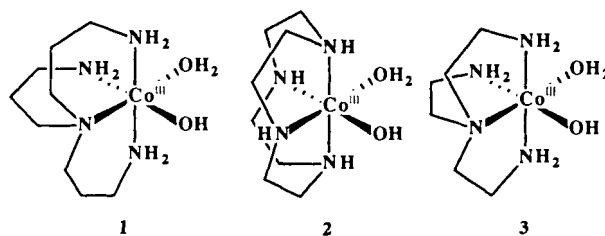
[3] E. Niecke, E. Klein, M. Nieger, *Angew. Chem.* 101 (1989) 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 751.

[4] N. Wiberg, K. Schurz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 581.

[5] J. D. Halliday, E. H. Symons, P. E. Binder, *Can. J. Chem.* 56 (1978) 1470.

[6] A. Hercouret, M. LeCorre, *Synthesis* 1988, 157.

die meisten Untersuchungen auf Modellsysteme mit aktivierte Substraten^[1] oder auf intramolekulare Katalyse^[2]. Wir planten, die aus den ausgedehnten Modellstudien gewonnenen Erkenntnisse zur Entwicklung von Katalysatoren, die nichtaktiviertes Substrate hydrolysieren^[3], zu nutzen. Kürzlich haben wir gezeigt^[4], daß der Co-Komplex **1** hocheffizient die Hydrolyse nichtaktivierter Ester wie Methylacetat katalysiert. Die Hydrolyse von Amiden und Nitrilen ist eine noch größere Herausforderung als die Esterhydrolyse, da Amide und Nitrile erheblich stabiler sind als Ester. So betragen die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Hydroxid-katalysierte Hydrolyse von Methylacetat^[5], Acetonitril^[6] und Acetamid^[7] $1.5 \times 10^{-1} \text{ ms}^{-1}$, $1.6 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ bzw. $7.4 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$. Im folgenden berichten wir über die schonende Hydrolyse von Nitrilen unter Verwendung von **1**, **2** und **3** als Katalysatoren.



In einem typischen kinetisch kontrollierten Versuch wird Acetonitril (0.1–0.5 M) bei einem pH-Wert von 7.0 und 40 °C zu einer Lösung von **2** in D₂O (0.01 M, als Perchlorat) gegeben. Abbildung 1 zeigt, daß das ¹H-NMR-Signal von Acetonitril ($\delta = 2.04$) mit fortschreitender Reaktion ab- und das von Acetamid ($\delta = 1.96$) zunimmt. Die Reaktion verläuft nach einer Kinetik nullter Ordnung in bezug auf Acetonitril und erster Ordnung in bezug auf den Katalysator. Unter den genannten Bedingungen beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse $3.2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$. **3** ist etwa 20mal weniger reaktiv als **2**. **1** ist aktiv, setzt aber nach anfänglicher Acetamidproduktion Tris(3-aminopropyl)amin frei.

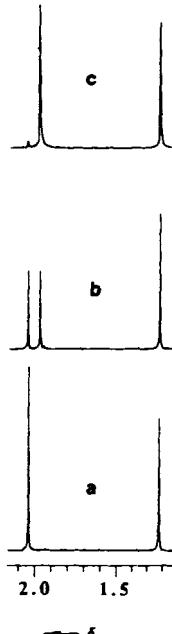


Abb. 1. ¹H-NMR-Signal des α -Protons von Acetonitril (0.1 M) nach Zugabe von **2** (0.01 M) bei pH = 7.0 und 40 °C; *tert*-Butylalkohol als Standard ($\delta = 1.22$). Messungen nach a) 0 h, b) 5.5 h und c) 23 h.

Katalytische Hydrolyse von Acrylnitril zu Acrylamid unter milden Bedingungen**

Von Jik Chin* und J. H. Kim

Über die Entwicklung von Katalysatoren, die Amide, Ester und Nitrile hydrolysieren, gibt es zahlreiche Berichte. Aufgrund der Stabilität dieser Substrate konzentrieren sich

[*] Prof. J. Chin, J. H. Kim

Department of Chemistry, McGill University

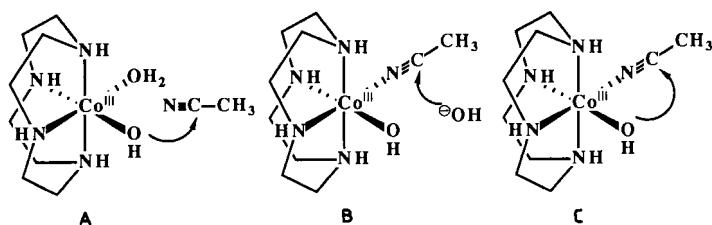
801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec H3A 2K6 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science and Engineering Research Council (Canada) gefördert.

Sowohl Cu^{2+} als auch Ni^{2+} und Zn^{2+} katalysieren die Hydrolyse von Nitrilen, wenn die Nitrilgruppe kovalent an metallkoordinierende funktionelle Gruppen gebunden ist^[8, 9]. Beispielsweise werden 2-Cyanopyridin und 2-Cyano-1,10-phenanthrolin bei Zugabe von Cu^{2+} zu den wäßrigen Reaktionsmischungen schnell und unter milden Bedingungen zu den entsprechenden Amiden hydrolysiert.

Pt^{2+} -Komplexe katalysieren die Hydrolyse einfacher Nitrile ohne weitere Metallkoordinationsstellen bei höheren Temperaturen^[10]. Einfache, direkt an Co^{III} ^[6], Rh^{III} ^[11], Ru^{III} ^[12] und Ir^{III} -Komplexe^[11] koordinierte Nitrile können bei Raumtemperatur leicht zu den entsprechenden Amido-komplexen hydrolysiert werden. Mit den substitutionsinerten Co^{III} -, Rh^{III} -, Ru^{III} - und Ir^{III} -Komplexen wird jedoch kein katalytischer Umsatz beobachtet. Interessanterweise werden für die durch **2** katalysierte Hydrolyse von Acetonitril in Wasser ($\text{pH} = 7$) bei 40°C zehn Katalysecyclen festgestellt (Abb. 1). Die Dauer eines Cyclus beträgt ca. 3×10^3 s. Dies ist das erste Beispiel einer durch einen Co^{III} -Komplex katalysierten Hydrolyse eines Nitrils. Während Co^{III} -Komplexe im allgemeinen substitutionsinert sind, können die koordinier-ten Wassermoleküle in **2** leicht ersetzt werden^[13].

Für die durch **2** katalysierte Hydrolyse von Acetonitril sind drei Mechanismen denkbar: ein intermolekularer Angriff des Metallhydroxids auf Acetonitril (**A**), eine Koordination von Acetonitril mit anschließendem intermolekularem Hydroxid-Angriff (**B**)^[6] und die Koordination von Acetonitril mit anschließendem intramolekularem Metallhydroxid-Angriff (**C**). Mechanismus **A** kann aufgrund der Tatsache,



dass **3** weniger reaktiv ist als **2**, ausgeschlossen werden. Wäre Mechanismus **A** korrekt, sollten **2** und **3** vergleichbar reaktiv sein, da die Basizitäten der Metallhydroxide nahezu gleich sind^[13]. Mechanismus **B** scheidet ebenso aus. Die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Hydrolyse von $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{NCCH}_3)]^{3+}$ in Wasser unter Bildung des Acetamid-gebundenen Co-Komplexes beträgt bei $\text{pH} = 7$ und 25°C $3.4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ^[6]. Wäre Mechanismus **B** korrekt, betrüge die maximal zu erwartende Geschwindigkeitskonstante für die durch **2** (0.01 M) katalysierte Hydrolyse von Acetonitril (0.5 M) $3.4 \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$. Dieser Wert ist jedoch viel niedriger als der beobachtete ($3.2 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$). Ferner ist die Hydroxid-katalysierte Hydrolyse von $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{NCCH}_3)]^{3+}$ von einem Austausch der Methylgruppe gegen ein Proton begleitet^[6]. Im Gegensatz dazu verläuft die durch **2** katalysierte Hydrolyse von Acetonitril ohne einen derartigen Austausch. Mechanismus **C** ist sowohl mit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit als auch mit dem Fehlen eines CH_3/H -Austauschs in Einklang. Ähnliche Mechanismen (intermolekularer Metallhydroxid-Angriff auf metallkoordinierte Substrate) wurden für die durch Co^{III} -Komplexe katalysierte Hydrolyse von Phosphorsäure-estern und Carbonsäureestern vorgeschlagen^[14].

Katalysatoren zur Hydrolyse von Acrylnitril zu Acrylamid ohne gleichzeitige Hydrolyse der C-C-Doppelbindung sind von beträchtlichem Interesse für die Industrie. Ein intramolekularer Angriff des Metallhydroxids auf koordinier-

tes Acrylnitril nach Mechanismus **C** sollte zur Hydrolyse der Cyanogruppe unter Erhalt der C-C-Doppelbindung führen. Tatsächlich wird Acrylnitril durch **2** quantitativ in Acrylamid überführt (Abb. 2).

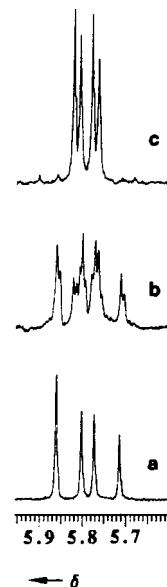


Abb. 2. ^1H -NMR-Signal des α -Protons von Acrylnitril (0.1 M) nach Zugabe von **2** (0.01 M) bei $\text{pD} = 6.3$ und 40°C . Messungen nach a) 0 h , b) 3.5 h und c) 20 h .

Wir haben gezeigt, daß **2** viel leichter als **3** Intermediate mit viergliedrigen Ringen bildet^[14]. Da Mechanismus **C** ein derartiges Intermediat einschließt, ist es nicht überraschend, daß **2** bei der Hydrolyse von Acetonitril viel reaktiver ist als **3**. Zwar katalysiert auch **1** die Hydrolyse von Acetonitril, es zerstetzt sich aber, begünstigt durch gebildetes Acetamid, durch Abspaltung des Tetraaminliganden unmittelbar nach Beginn der Reaktion. Bei **2** ist dagegen der cyclische Tetraaminligand sehr fest an das Co-Atom gebunden.

Die drei wichtigsten Kriterien für einen „perfekten“ Katalysator sind Reaktivität, Selektivität und Wechselzahl. In ihren Eigenschaften werden einfache Katalysatoren von Enzymen weit übertroffen. Dennoch ist **2** ein exzellenter Katalysator für die Hydrolyse von Nitrilen. Der Katalyse-Mechanismus, der einen intramolekularen Angriff der metallgebundenen OH-Gruppe auf das an den Co^{III} -Komplex koordinierte Nitril einschließt, führt zu einer bisher nicht beobachteten Reaktivität und Selektivität. Ferner ermöglicht die schnelle Dissoziation des Produkts vom Metallkomplex erstmals bei Verwendung eines Co^{III} -Komplexes eine katalytische Umsetzung.

Eingegangen am 24. November 1989 [Z 3644]

- [1] a) R. Breslow, G. Trainor, A. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2739; b) D. J. Cram, P. Y. Lam, S. P. Ho, *ibid.* **108** (1986) 839; c) J. M. Lehn, C. Sirlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 949; d) J. Chin, X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3687.
- [2] a) H. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 2036; b) M. L. Bender, B. W. Turnquist, *ibid.* **79** (1957) 1889; c) P. A. Sutton, D. A. Buckingham, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 357, zit. Lit.; d) P. Nanjappan, T. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1826; e) A. J. Kirby, P. W. Lancaster, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 1206; f) R. Kluger, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2891.
- [3] a) D. Kahn, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7529; b) F. M. Menager, M. Ladika, *ibid.* **109** (1987) 3145.
- [4] J. Chin, M. Banaszczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2724.

- [5] J. P. Guthrie, P. A. Cullimore, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 1281.
[6] D. A. Buckingham, F. R. Keene, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5649.
[7] T. Yamana, Y. Mizukami, A. Tsuji, Y. Yasuda, K. Masuda, *Chem. Pharm. Bull.* 20 (1972) 881–891.
[8] P. F. B. Barnard, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2140.
[9] R. Breslow, R. Fairweather, J. Keana, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1969) 2135.
[10] a) M. A. Bennett, G. B. Robertson, P. O. Whimp, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5649; b) C. M. Jensen, W. C. Troglar, *ibid.* 108 (1986) 723.
[11] N. J. Curtis, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 625.
[12] a) A. W. Zanella, P. C. Ford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 795; b) *Inorg. Chem.* 14 (1975) 42.
[13] J. Chin, M. Banaszczyk, V. Jubian, X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 186.
[14] a) J. Chin, M. Banaszczyk, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4103; b) J. Chin, V. Jubian, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 839.

Zn^{II}Fe^{III}- und Fe^{II}Fe^{III}-Komplexe mit einer neuartigen (μ -Phenoxy)bis(μ -diphenylphosphato)-dimettall(II,III)-Einheit als Modellkomplexe für aktive Zentren von violetten Phosphatasen**

Von Klaus Schepers, Bernd Bremer, Bernt Krebs*, Gerald Henkel, Erika Althaus, Bernd Mosel und Werner Müller-Warmuth

Violette, saure Phosphatasen sind wichtige eisenhaltige Nicht-Häm-Proteine, die die Hydrolyse von aktivierte Phosphorsäureestern katalysieren^[1]. Das aktive Zentrum des Uteroferrins (VP1^[1b]) und der Phosphatase aus Rindermilz^[1d, e, f] besteht in der inaktiven violetten Form aus einer Fe^{III}Fe^{III}-Einheit, in der die Eisen-Ionen in high-spin-Konfiguration vorliegen und stark antiferromagnetisch gekoppelt sind ($-J > 150 \text{ cm}^{-1}$ ^[1d]). Die enzymatisch aktive rosafarbene Form von VP1 enthält ein gemischvalentes Fe^{II}Fe^{III}-Zentrum mit einer schwächeren antiferromagnetischen Kopplung der high-spin-Ionen ($J = -19.8(5) \text{ cm}^{-1}$ ^[2]). In der oxidierten Form von VP1 wurde eine fest gebundene Phosphatgruppe nachgewiesen, jedoch ist bislang umstritten, ob diese Phosphatgruppe verbrückend oder terminal koordiniert^[3]. Spektroskopisch und kinetisch wurde ein violetter, gemischvalenter Uteroferrin(red.)-Phosphat-Komplex charakterisiert, der ein pH-abhängiges Absorptionsmaximum zwischen 530 und 561 nm zeigt^[4]. Die antiferromagnetischen Spinwechselwirkungen sind nur schwach ($J = -6.0(5) \text{ cm}^{-1}$ ^[2]).

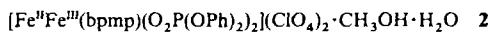
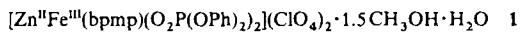
In einer aus Kidneybohnen isolierten Phosphatase (VP2) liegt dagegen ein gemischtkerniges Zn^{II}Fe^{III}-Zentrum vor, dessen Struktur der der Fe^{II}Fe^{III}-Einheit in der reduzierten Form von VP1 vermutlich sehr ähnlich ist^[5]. VP2 zeigt eine Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 560 \text{ nm}$, die einem Charge-Transfer-Übergang von einem Tyrosin-Liganden zum Fe^{III}-Zentrum zugeordnet werden kann. Ein weiteres enzymatisch

aktives Fe^{II}Fe^{III}-Derivat von VP2 hat ein nahezu gleiches ESR-Spektrum wie die gemischvalente Form von VP1^[6].

Dieisen(III)-Modellkomplexe mit (μ -Oxo)bis(μ -phosphato)-, (μ -Oxo)bis(μ -phenylphosphato)-, Tris(μ -phosphato)-oder Tris(μ -phenylphosphato)-Gruppen konnten mit dem Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazaacyclonanon erhalten werden; eine verbrückende Koordination von Diphenylphosphat liegt im zweikernigen Fe^{III}-Komplex $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2)_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{Hydrotris}(1\text{-pyrazolyl})\text{borat}$) vor^[7].

Bisher war es nicht gelungen, gemischvalente phosphatverbrückte Modellverbindungen für die aktive Form der violetten Phosphatasen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Wir berichten hier erstmals über Modellkomplexe für die aktiven Zentren von VP1 und VP2, in denen Phosphorsäureester an die zweikernigen Einheiten Fe^{II}Fe^{III} und Zn^{II}Fe^{III} koordiniert sind. Als Ligand wurde 2,6-Bis[2-(2-pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methylphenol (Hbpmp) eingesetzt, das sich für die Synthese zweikerniger gemischvalenter Eisenkomplexe als geeignet erwiesen hat^[8].

Die Reaktion äquimolarer Mengen von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und ZnBr_2 in Methanol mit Hbpmp führt nach Zusatz von Diphenylphosphat zu blauschwarzen Kristallen von **1**. Die analoge Reaktion mit zwei Äquivalenten $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ergibt dunkelgrüne Kristalle von **2**.



Die Struktur von **1** ist in Abbildung 1 dargestellt^[9]. Das Molekül enthält eine μ -phenoxyverbrückte Zn^{II}Fe^{III}-Einheit, bei der die Metallzentren zusätzlich durch zwei μ -Diphenylphosphato-Brücken verknüpft sind. Die Stickstoffdonoren

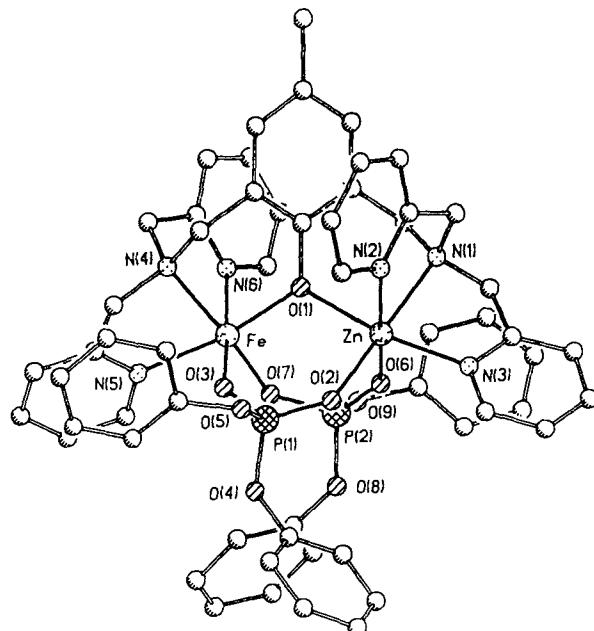


Abb. 1. Struktur des Kations $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpmp})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]^{2+}$ im Kristall von **1**. Wichtige Abstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe···Zn 3.695(1), Fe···P1 3.281(1), Zn···P1 3.212(1), Fe···P2 3.183(1), Zn···P2 3.325(1), Fe-O1 2.031(2), Zn-O1 2.176(2), Fe-O3 1.984(3), Zn-O6 2.065(3), Fe-O7 1.966(2), Zn-O2 2.026(3), Fe-N4 2.177(3), Zn-N1 2.180(3), Fe-N5 2.104(3), Zn-N3 2.119(3), Fe-N6 2.125(3), Zn-N2 2.127(3), P1-O2 1.490(3), P1-O3 1.492(3), P2-O6 1.475(3), P2-O7 1.505(2); Fe-O1-Zn 122.8(1).

des Liganden bpmp[⊖] vervollständigen durch faciale Koordination eine oktaedrische Umgebung beider Metallzentren. Der Zn···Fe-Abstand von 3.695 Å in **1** (und der ähnliche

* Prof. Dr. B. Krebs, Dipl.-Chem. K. Schepers, Dipl.-Chem. B. Bremer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

Prof. Dr. G. Henkel
Fachgebiet Anorganische Chemie/Festkörperchemie der Universität
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg

Prof. Dr. W. Müller-Warmuth, Dipl.-Chem. E. Althaus, Dr. B. Mosel
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Schloßplatz 7, D-4400 Münster

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesminister für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. W. Haase, Dipl.-Ing. H.-P. Fleischhauer und Dipl.-Ing. S. Gehring für die Durchführung und Auswertung der magnetischen Messungen. Prof. Dr. H. Witzel gilt unser Dank für anregende Diskussionen.