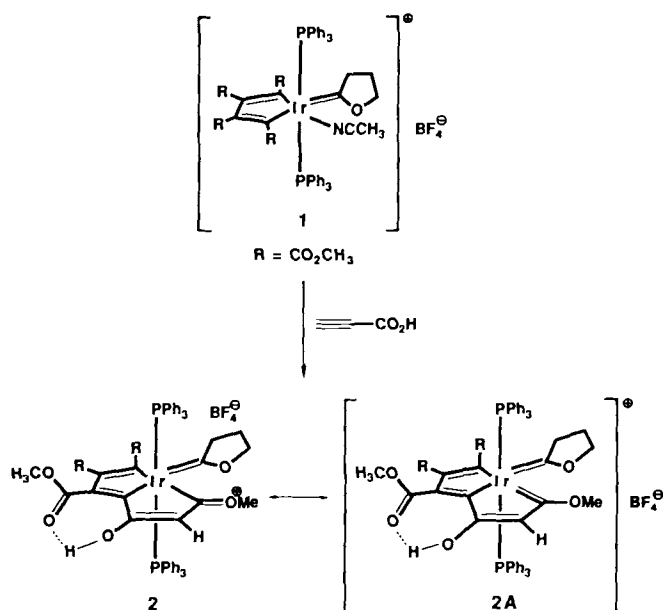


- [8] Eine vergleichbare Ethen-Isomerisierung erfolgt auch bei Einwirkung von C_2H_4 auf den Keten-Komplex $[(\eta^4-Ph_2C=C=O)Fe(CO)_3]$; dabei entsteht unter anderem $[(\eta^4-Ph_2C=CHMe)Fe(CO)_3]$ (Ausb. 24%); W. A. Herrmann, J. Weichmann, B. Balbach, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) C 69.
- [9] M. Schulz, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg 1988.
- [10] H. Werner, A. Höhn, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1505.
- [11] **9** (Herstellung analog der von **5**): Ausbeute 83%; dunkelgrüne, oxidationsempfindliche Kristalle. IR(KBr): $\tilde{\nu}(N_2CPh_2) = 2040(s) cm^{-1}$; 1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.15(m; C_6H_5)$, $2.45(m; PCH)$, $2.03(t, J(PH) = 7.4 Hz; IrCH_3)$, $1.27(dvt, N = 12.9 Hz, J(HH) = 7.1 Hz, PCHCH_3)$; ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.1(s)$; ^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 128.0, 125.9, 125.3, 122.7 (4 \times s; Phenyl-C-Atome)$, $69.1(s; CN_2)$, $23.7(vt, N = 24.0 Hz; PCCH_3)$, $19.9(s; PCCH_3)$, $-7.1(t, J(PC) = 8.1 Hz; IrCH_3)$.
- [12] R. Cramer, *Inorg. Synth.* 15 (1974) 15.
- [13] G. W. Griffin, A. F. Marcantonio, H. Kristinsson, R. C. Petterson, C. S. Irving, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2951.

Synthese und Struktur von anellierten Kohlenstoffringen mit einem Übergangsmetall als Brückenkopfatom**

Von Joseph M. O'Connor*, Lin Pu und Raj Chadha

Struktur und Bindungsverhältnisse metallacyclischer Komplexe werden wegen deren vielfältigen katalytischen wie auch stöchiometrischen Reaktionen weiterhin intensiv untersucht^[1]. Wir berichten hier über die unerwartete Synthese und die strukturelle Charakterisierung von Metallacyclocloctatrien-Komplexen, in denen das Metall eine Brückenkopfposition besetzt. Kürzlich entdeckten wir eine neue Kupplungsreaktion der Carbenliganden in Metallacyclobis(carben)-Komplexen^[2]; entsprechend sollte die Reaktion von Propiolsäure^[3] und dem kationischen Metallacyclus-carben-Komplex **1**^[4] zu einem Carbenvinyliden-Komplex führen.



[*] Prof. Dr. J. M. O'Connor, L. Pu
Department of Chemistry D-006
University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093 (USA)
Dr. R. Chadha
UCSD Crystallographic Laboratory

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (CHE-8721344) gefördert. Wir danken Johnson-Matthey für eine großzügige Spende an Metallen.

Beim Erhitzen von **1** und Propiolsäure in $CDCl_3$ auf $50^\circ C$ zeigt das 1H -NMR-Spektrum eine quantitative Umwandlung zu einem neuen Komplex **2**. Im 1H -NMR-Spektrum von **2** werden Signale bei $\delta = 13.22$ (s, 1 H) und 5.98 (br, 1 H), vier Singulets bei $3.34, 3.48, 3.60$ und 3.67 ($-OCH_3$) sowie die erwarteten Resonanzen der Wasserstoffatome der Triphenylphosphan- und des Carbenliganden^[5] gefunden. Aus dem $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **2** ging hervor, daß der gewünschte Vinylidenligand nicht vorhanden war, da nur ein Tieffeldsignal bei $\delta = 286$ (t, $J_{CP} = 7.6 Hz$) beobachtet wurde. Daneben trat ein Signal bei $\delta = 229.5$ (t, $J_{CP} = 7.5 Hz$) auf, das auf ein Acyl-Kohlenstoffatom hinwies. Elementaranalyse und Massenspektren deuteten auf einen Verlust von CO_2 und den Einbau eines C_2H_2 -Fragments aus der Propiolsäure in den ursprünglichen Iridiumkomplex hin.

Aus der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tabelle 1)^[6] wird deutlich, daß eine neue metallacyclische Einheit über

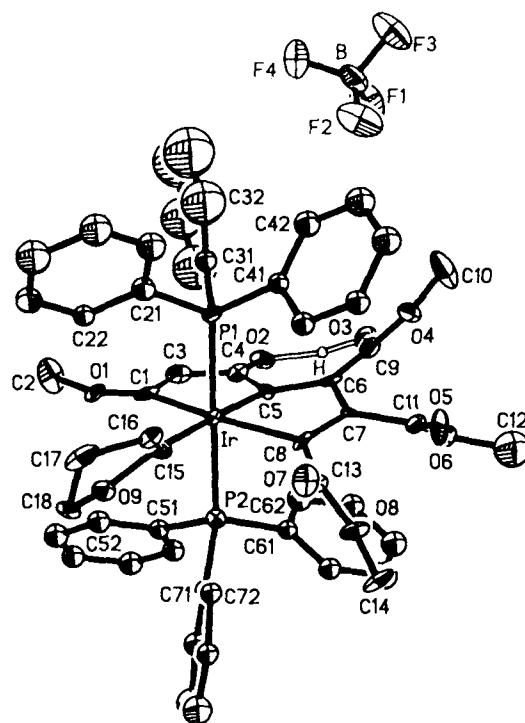


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP).

eine der ursprünglichen Bindungen des Metallacyclus gebildet wurde. Die Kohlenstoffatome C1 und C3 stammen vermutlich aus der Propiolsäure. Die Methoxygruppe eines Methylcarboxylat-Ringsubstituenten ist überraschenderweise jetzt an C1 des neuen Metallacyclus gebunden.

Eine Anzahl weiterer struktureller Besonderheiten verdient eine Erläuterung. Der ungewöhnlichste Aspekt der Struktur ist die Brückenkopfposition des Iridiumatoms im [3.3.0]-verbrückten Ringsystem. Diese Bindungssituation führt zu einer ausgeprägten Verzerrung der idealen oktaedrischen Umgebung des Iridiumatoms. Der Winkel C1-Ir-C8 beträgt $166.6(9)^\circ$, der Winkel C8-Ir-C15 $95.8(10)^\circ$ und der Winkel C1-Ir-C15 $97.4(10)^\circ$. Die C-Ir-C-Winkel von etwa 83° in beiden metallacyclischen Einheiten von **2** sind verglichen mit den Winkeln in entsprechenden Iridacyclopentadien-Strukturen um etwa 6° aufgeweitet^[1, 7].

Ein zweites überraschendes Strukturmerkmal ist ein methyliertes Acyl-Sauerstoffatom, was durch den Abstand

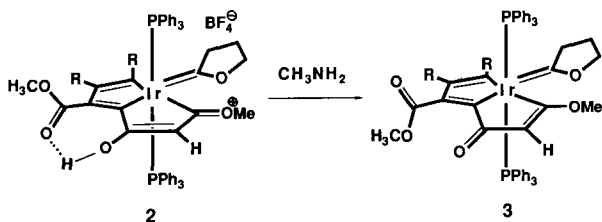
Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 2 und 3.

Bindungslängen			Bindungswinkel		
	2	3		2	3
Ir-C1	2.019(25)	2.084(14)	C1-Ir-C5	83.2(9)	77.2(5)
Ir-C5	2.034(19)	2.053(13)	C1-Ir-C8	166.6(9)	154.6(5)
Ir-C8	2.178(22)	2.100(13)	C5-Ir-C8	83.5(8)	77.8(5)
Ir-C15	1.982(27)	2.029(14)	C1-Ir-C15	97.4(10)	102.6(5)
O1-C1	1.157(31)	1.354(16)	C5-Ir-C15	177.3(14)	178.6(7)
O1-C2	1.520(33)	1.384(18)	C8-Ir-C15	95.8(10)	102.3(5)
O2-C4	1.270(22)	1.206(17)	Ir-C1-C3	105.8(17)	116.5(10)
O3-C9	1.225(31)	1.202(28)	Ir-C1-O1	131.9(18)	121.0(10)
O4-C9	1.389(36)	1.333(29)	O2-C4-C5	127.0(18)	123.4(13)
O4-C10	1.379(38)	1.404(24)			
C1-C3	1.520(32)	1.356(21)			
C3-C4	1.374(31)	1.421(21)			
C4-C5	1.412(26)	1.497(19)			
C5-C6	1.499(29)	1.364(18)			
C6-C7	1.459(28)	1.477(18)			
C6-C9	1.406(31)	1.487(18)			
C7-C8	1.453(27)	1.389(19)			

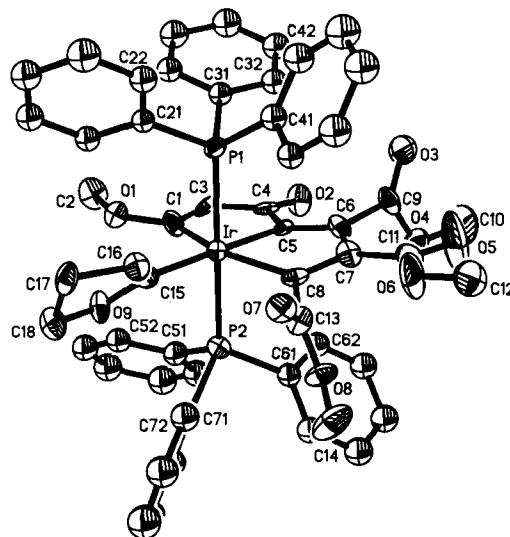
O1-C2 [1.520(33)] und C1-O1 [1.157(31) Å] belegt wird. Die Metallapentalen-Resonanzstruktur **2A** ist zwar aufgrund des Ir-C1-Abstandes von 2.019(25) Å denkbar, jedoch ist die chemische Verschiebung von C1 ($\delta = 230$) typischer für ein Acyl- als für ein Carben-Kohlenstoffatom. Der Abstand Ir-C5 ist mit 2.034(19) Å ungewöhnlich kurz und könnte auf einen gewissen carbenoiden Charakter in dieser Bindung hindeuten. Die C-C-Bindungslängen für C5-C8 zeigen ein hohes Maß an Elektronendelokalisation über diese Atome an.

Das letzte ungewöhnliche Merkmal ist eine Enol-Einheit (C3, C4, O2, H) im neuen Metallacyclus. Das H-Atom wurde röntgenographisch lokalisiert, seine Position ist in Einklang mit den beobachteten C-C- und C-O-Bindungslängen. Wir führen die Bevorzugung des Enol-Tautomers bei **2** sowohl auf eine Wasserstoffbrückenbindung zu O3 als auch auf ein größeres Maß an Konjugation (verglichen mit der Ketoform) zurück.

Um diese ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse weiter aufzuklären, wurde **2** mit Methylamin zum neutralen Metallabicyclooctatrienon-Komplex **3**^[8] deprotoniert, der ebenfalls röntgenstrukturanalytisch untersucht wurde (Abb. 2, Tabelle 1)^[9].



Mit einem C1-Ir-C8-Winkel von 154.6° weicht **3** noch drastischer von der idealen oktaedrischen Anordnung ab als **2**. Das O2 und O3 verbrückende Proton ist nicht mehr vorhanden, entsprechend ist der Abstand C4-O2 in **3** auf 1.206(17) Å verkürzt und die an C6 gebundene Methylcarboxylatgruppe aus der Ebene des Metallacyclus herausgedreht. Zusätzlich ist die C-C-Doppelbindung von C3-C4 nach C1-C3 verschoben und der Abstand C1-O1 auf 1.354(16) Å verlängert. Auch diese letzte Beobachtung ist in Einklang mit einem methylierten Acyl-Sauerstoffatom in **2**. Der Ring aus Ir und C5-C8 weicht sowohl in **2** als auch in **3** signifikant von der Planarität ab: der Winkel zwischen der Ebene durch C5, Ir und C8 und der besten Ebene für C5-C8

Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP).

beträgt 16.9 bzw. 12.6°. Der Mechanismus der Bildung von **2** aus **1** und Propiolsäure wird momentan untersucht.

Eingegangen am 27. Dezember 1989 [Z 3701]

CAS-Registry-Nummern:

1, 126256-50-6; **2**, 126256-52-8; **3**, 126256-53-9; **3** · 2 C₆H₆, 126256-54-0; Propiolsäure, 471-25-0.

- [1] N. E. Schore, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1081; J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987, Kap. 9; E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **39** (1986) 237; K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 539; S. D. Chappell, D. J. Cole-Hamilton, *Polyhedron* **1** (1982) 739.
- [2] J. M. O'Connor, L. Pu, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4129.
- [3] Alkine mit terminaler C≡C-Gruppe sind gute Vorstufen für Vinylidenliganden in Iridium-Systemen: A. Höhn, H. Otto, M. Dziallas, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 852; F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* **97** (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 406; H. Werner, J. Wolf, G. Müller, C. Krüger, *ibid.* **96** (1984) 421 bzw. **23** (1984) 431; *J. Organomet. Chem.* **342** (1988) 381; M. D. Fryzuk, N. T. McManus, S. J. Rettig, G. S. White, *Angew. Chem.* **102** (1990) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 73.
- [4] Der Komplex **1** wurde durch Abspaltung des Halogenliganden aus [Ir(CR=CR=CR)(PPh₃)₂](=C(CH₃)₂O)Cl] hergestellt: J. M. O'Connor, L. Pu, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7578; *ibid.*, im Druck.
- [5] **2**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 13.22 (s, 1H, OH), 7.1–7.4 (m, 30H, C₆H₅), 5.98 (br, 1H, =C(H)-), 4.69 (t, J = 8.0 Hz, 2H, -CH₂O-), 3.67 (s, 3H, OCH₃), 3.60 (s, 3H, OCH₃), 3.48 (s, 3H, OCH₃), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.24 (t, J = 7.8 Hz, =CCH₂-), 1.76 (quint, J = 7.8 Hz, 2H, -CH₂CH₂CH₂-). ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 286.4 (t, J = 7.6 Hz), 229.5 (t, J = 7.5 Hz), 189.4, 182.0 (t, J = 5.4 Hz), 176.0, 168.7, 168.1, 161.1 (t, J = 8.0 Hz), 157.7 (br), 147.1, 134.3 (br), 130.9 (br), 128.0 (br, überlagertes Triplett, J = 51.3 Hz), 87.8, 61.0, 60.3, 52.8, 51.2, 51.1, 21.6. IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 1690, 1720 cm⁻¹. MS(FAB): m/z 1097 (M^+ - BF₄). Korrekte C,H-Analyse.
- [6] **2** (296 K): C₅₄H₅₀BO₉F₄P₂Ir, monoklin, Cc , a = 14.757(7), b = 20.652(5), c = 17.054(4) Å, β = 105.36(3)°, V = 5012(3) Å³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.569 g cm⁻³, μ = 27.84 cm⁻¹. An einem gelben Kristallnadelchen (0.10 × 0.11 × 0.20 mm³) wurden 4678 Reflexe gemessen (Nicolet R3m/V, MoK α , 3.5 < 2θ < 50°), davon 4540 unabhängige (R_{int} = 0.0688), 3230 beobachtete ($F_0 > 6\sigma(F_0)$) Reflexe. Absorptionskorrektur ($T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$ = 1.10), R = 0.0538, R_w = 0.0743. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54398, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Zur strukturellen Charakterisierung von Iridacyclopentadien-Komplexen siehe [2, 4] und J. M. O'Connor, L. Pu, A. L. Rheingold, *Organometallics* **7** (1988) 2060.
- [8] **3**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.3–7.4 (m, 30H, C₆H₅), 4.88 (br, 1H, =C(H)-), 4.10 (t, J = 8.0 Hz, 2H, 2H, -CH₂O-), 3.87 (s, 3H, OCH₃),

3.37 (s, 3H, OCH₃), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 3.12 (s, 3H, OCH₃), 2.98 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, =CCH₂-), 1.37 (quint, $J = 8.0$ Hz, 2H, -CH₂CH₂CH₂-). ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 293.0$ (t, $J = 8.8$ Hz), 200.7, 196.2 (t, $J = 10.2$ Hz), 178.2, 172.9 (t, $J = 7.7$ Hz), 171.9, 166.0 (t, $J = 9.2$ Hz), 164.2, 150.4, 147.7, 134.5(br), 130.0 (t, $J = 50.2$ Hz), 129.7 (br), 127.4 (br), 123.0 (br), 85.4, 59.9, 57.2, 51.3, 50.5, 50.0, 21.3. IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu} = 1700$ (br, s), 1580(m), 1540(w) cm⁻¹. MS(FAB), m/z 1095.2520 (ber. für C₅₄H₄₉O₉P₂Ir + H): 1095.2536).

- [9] 3 · 2C₆H₆ ($T = 298$ K): C₆₆H₆₁O₉P₂Ir, orthorhombisch, $Pna2_1$, $a = 19.226(4)$, $b = 17.120(3)$, $c = 17.240(2)$ Å, $V = 5675(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.466$ g cm⁻³, $\mu = 54.7$ cm⁻¹. An einem schwachgelben Kristall ($0.13 \times 0.14 \times 0.15$ mm³) wurden 3985 Reflexe gemessen (Nicolet R3m/V, CuK α , $3 \leq 2\theta < 110^\circ$), davon 3700 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.00$), 3059 beobachtete ($F_0 > 6\sigma(F_0)$) Reflexe. Absorptionskorrektur ($T_{\text{max}}/T_{\text{min}} = 1.37$). $R = 0.0463$, $R_w = 0.0723$. Weitere Angaben siehe [6].

Schnelle Heterokern-3D-NMR-Spektroskopie**

Von Peter Schmieder, Horst Kessler
und Hartmut Oschkinat*

Die dreidimensionale NMR-Spektroskopie spielt eine wichtige Rolle bei der Strukturbestimmung komplexer Verbindungen^[1, 2]. Da isotoptenmarkierte Proteine gentechnisch heute gut zugänglich sind, können die chemischen Verschiebungen von Heterokernen benutzt werden, um komplizierte zweidimensionale Protonen-NMR-Spektren in einer dritten Dimension aufzulösen. Die Anwendung von 3D-Techniken auf kleinere Moleküle wie Peptide, die weniger als 20 Aminosäuren enthalten, erscheint als „zuviel des Guten“, weil die Acquisitionszeit, die benötigt wird, um ein hinreichend gut aufgelöstes Spektrum zu erhalten, übermäßig lang wird. Andererseits kann es notwendig sein, 3D-NMR-Spektren aufzunehmen, wenn viele Aminosäuren mit langen aliphatischen Seitenketten wie Arginin, Lysin oder Prolin auftreten. Wir möchten in dieser Arbeit zeigen, daß die Zeit, die benötigt wird, um ein 3D-NMR-Spektrum für die Zuordnung der Seitenkettenprotonen dieser Aminosäuren aufzunehmen, tatsächlich sehr kurz sein kann: Die Netto-Aufnahmezeit des 3D-NMR-Spektrums eines cyclischen Hexapeptids ohne Isotopenmarkierung betrug 8.2 h. Die Auflösung ent-

spricht in etwa der eines normalen 2D-NMR-Spektrums. Es gibt etliche Beispiele für die Anwendung der Heterokern-3D-NMR-Spektroskopie^[3, 4]. Meist wird ¹⁵N als Heterokern verwendet, da dessen Signale in einem begrenzten Bereich auftreten, so daß eine gute Auflösung in vertretbarer Meßzeit erreicht werden kann. Schwieriger ist es, 3D-NMR-Spektren mit ¹³C als Heterokern aufzunehmen, weil der spektrale Bereich der Kohlenstoffsignale und der Signale der direkt gebundenen Protonen viel größer ist.

Die Meßzeit zur Aufnahme eines 3D-NMR-Spektrums mit ausreichender Auflösung kann reduziert werden, wenn man den spektralen Bereich in einer oder in beiden virtuellen Dimensionen durch selektive Anregung^[5–8] einschränkt. Man erreicht dadurch aber nicht in jedem Fall die Selektion der gewünschten Signale, außerdem können experimentelle Nachteile auftreten.

Ein anderer Weg, den spektralen Bereich der Kohlenstoffsignale zu reduzieren, besteht darin, nur bestimmte Kohlenstoffatome durch eine DEPT-artige Pulssequenz^[9] anzuregen. Dieses Verfahren sollte besonders geeignet sein, die Seitenkettenprotonen von Aminosäuren zuzuordnen.

Die Selektion der verschiedenen Multiplizitäten durch eine inverse DEPT-Sequenz hängt in anderer Weise vom Flipwinkel des Editingpulses ab^[10] als bei der herkömmlichen Sequenz. Wenn man beispielsweise einen 90°-Puls wählt, werden nur CH₂-Gruppen angeregt. Der besondere Vorteil dieser Art selektiver Anregung ist das praktisch rechteckige Anregungsprofil: Jede CH₂-Gruppe wird mit ihrer vollen Intensität angeregt, andere Gruppen jedoch nicht. Das ist mit „soft-Pulsen“ kaum zu erreichen. Der spektrale Bereich kann damit drastisch reduziert werden, wenn die Unterdrückung gut genug ist, um Störungen durch Restsignale, die in das Spektrum zurückgefaltet werden, zu vermeiden.

Wir haben diese Verfahren in Kombination mit einem BIRD-Puls^[11] zur Sättigung der an ¹³C gebundenen Protonen angewendet, um ein kohlenstoffaufgelöstes TOCSY-Spektrum von 25 mg des cyclischen Hexapeptids *cyclo*(-D-Ala-Phe-Trp-Lys(Z)-Val-Phe-) in 0.5 mL DMSO zu erhalten (Abb. 1). Die Anwendung des BIRD-Pulses zur In-

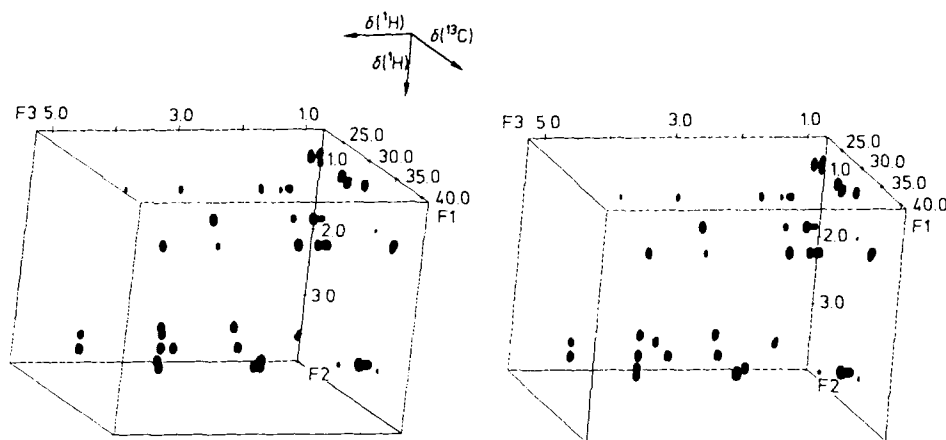


Abb. 1. Stereobild des 3D-DEPT-TOCSY-Spektrums von *cyclo*(-D-Ala-Phe-Trp-Lys(Z)-Val-Phe-). 64 Experimente wurden in t_1 aufgezeichnet, 96 in t_2 . Der Delay Δ betrug 3.57 ms, die Mischzeit 35 ms. Das Spektrum wurde auf einem Bruker-AM-500-Gerät aufgenommen und auf einer CONVEX mit eigener Software [8] prozessiert. Restsignale bei der Frequenz $\omega_1 = 0$ (¹³C-Axialsignale) wurden zur besseren Darstellung mit einer Programmroutine entfernt.

[*] Dr. H. Oschkinat
Max-Planck-Institut für Biochemie
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried
Dipl.-Chem. P. Schmieder, Prof. Dr. H. Kessler
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. M. Kurz für das cyclische Hexapeptid. P. S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

version des zentralen Signals der Protonen vor Durchlaufen der Sequenz ist nicht immer zu empfehlen, da in Molekülen mit einem starken negativen Kern-Overhauser-Effekt eine beträchtliche Signalabschwächung eintreten kann. Im Falle von kleinen oder mittleren Peptiden mit positivem oder schwach negativem NOE ist die Anwendung von BIRD eine sehr wertvolle Methode, um die Meßzeit zu verkürzen. In dieser Arbeit wurde der BIRD-Puls so in den Relaxationsdelay gesetzt, daß der Delay in zwei Teile von 193 und 255 ms