

plexes **B**<sup>[3]</sup>, die eine kleine, aber merkliche „wannen“artige Faltung des Rings zeigen; die Pt-C-Abstände (2.183(7) und 2.293(9) Å) sind kürzer als der Pd-C7-Abstand in **1**<sup>[13]</sup>.

Hinsichtlich der Bindung zwischen dem Ring und dem Pd-Zentrum ist anzumerken: a) Die Werte für die Winkel C13-C7-C12 (118.9(7)°), C8-C7-C12 (117.7(8)°) und C13-C7-C8 (123.1(8)°) zeigen, daß das C7-Atom  $sp^2$ -hybridisiert ist; b) C7 liegt praktisch in der Ebene A; c) die Pd-C7-Bindung ist fast senkrecht zur Ebene des Phenylrings (die Abweichung vom rechten Winkel beträgt nur 3.72(29)°)<sup>[11]</sup>. Folglich muß das  $p(\pi)$ -Orbital von C7, das rechtwinklig zur Ebene des Phenylrings liegt, für die Wechselwirkung mit dem Palladiumzentrum verantwortlich sein.

Gegenwärtig untersuchen wir die Reaktivität von **1** einschließlich seiner Rolle als potentielles Intermediat in einem Orthometallierungsprozeß.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von *cis*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (0.30 g, 0.51 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (20 mL) wurde bei Raumtemperatur C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (77 μL, 0.51 mmol) gegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Eindampfen zur Trockne und Zusatz von *n*-Hexan (30 mL) wurde ein blaßgelber Feststoff isoliert und als **1** identifiziert. Korrekte C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N-Analyse, 74% Ausbeute. IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>: 1495 vs, 1054 vs, 795 s, 784 s; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>: 1374 s, 1362 s, 1352 s, 840 s, 746 vs, 700 s. NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (200-MHz):  $\delta$  = 7.79 (d, 2 H, *o*-Phenyl-H) 7.42 (t, 2 H, *m*-Phenyl-H), 7.18 (t, 1 H, *p*-Phenyl-H), 4.04 (s, 2 H, -CH<sub>2</sub>-), 2.61 (s, 6 H, NMe<sub>2</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (188 MHz, Standard CFCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -117.2, -118.2 (o-F); -160.5, -161.2 (p-F); -163.8, -164.7 (m-F). Eine Acetonlösung von **1** ist nicht leitfähig ( $c \approx 5 \times 10^{-4}$  M).

Eingegangen am 6. März 1990 [Z 3839]

- [1] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York 1988, S. 1177; b) E. L. Muettteries, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* 82 (1982) 499.
- [2] A. Keasey, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 142.
- [3] a) G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 250; b) D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, A. L. Spek, H. J. C. Ubbels, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6609; c) J. Terheijden, G. van Koten, I. C. Vinke, A. L. Spek, *ibid.* 107 (1985) 2891.
- [4] K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5955.
- [5] R. A. Barlett, H. Chen, P. P. Power, *Angew. Chem.* 101 (1989) 325, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 316.
- [6] a) J. Forniés, R. Navarro, V. Sicilia, *Polyhedron* 7 (1988) 2659; b) J. Forniés, R. Navarro, V. Sicilia, M. Tomás, *Inorg. Chim. Acta* 168 (1990) 201.
- [7] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, B. Menjón, *Organometallics* 4 (1985) 1912.
- [8] J. Maslowsky, Jr.: *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, Wiley, New York 1977, S. 438, zit. Lit.
- [9] Für Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine Lösung von **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 5 °C erhalten. Kristalldaten: PdF<sub>10</sub>NC<sub>21</sub>H<sub>13</sub>; monoklin,  $a$  = 21.0836(23),  $b$  = 8.0959(10),  $c$  = 13.6030(20) Å,  $\beta$  = 114.690(8)°,  $V$  = 2109.65 Å<sup>3</sup>. Größe: 0.25 × 0.75 × 0.35 mm,  $\mu$ (Mo<sub>K</sub>) = 9.12 cm<sup>-1</sup>. Datenreduktion mit Absorptionskorrektur (maximaler und minimaler Transmissionsfaktor 0.7211 bzw 0.5471). Siemens-STOE-AED-2-Vierkreisdiffraktometer,  $\omega$ -2θ-Scan bei Raumtemperatur, Scansbereich: 4 ≤ 2θ ≤ 50°. 4000 Reflexe, davon 2660 unabhängig mit  $F_0 \geq 6\sigma(F_0)$ , die für alle Berechnungen verwendet wurden.  $Z$  = 4. Systematische Auslöschungen: (hkl):  $h + k \neq 2n$ , und (h0l):  $l \neq 2n$ , was sowohl mit Raumgruppe C2/c als auch mit Cc in Einklang ist. Verfeinerung und detaillierte Analyse der Struktur ergaben die Raumgruppe Cc. Die Lagen des zentralen Pd-Atoms und der direkt koordinierenden Atome wurden mit direkten Methoden<sup>[14]</sup> ermittelt, wobei als Raumgruppe C2/c angenommen wurde. Eine weitere Entwicklung war nur in der azentrischen Gruppe Cc möglich. Die Struktur hat eine pseudo-Symmetrie, wobei ein C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ligand mit dem anderen durch lokale, annähernd zweizählige Symmetrie verknüpft ist. Der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-Ligand ist jedoch eindeutig nicht mit einer zweizähligen Gesamtsymmetrie vereinbar. Da die Halbierung des R-Pd-R-Winkels annähernd parallel zur kristallographischen *b*-Achse verläuft, erwarteten und beobachteten wir eine Korrelation der Lageparameter entsprechender Paare der beiden C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen in der abschließenden Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Daher wurden „loose observational restraints“<sup>[15]</sup> auf die Abstände zwischen den Atomen in den C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen angewendet. Die Korrelation reichte nicht aus,

um eine volle anisotrope Verfeinerung der Struktur (296 Variable, Vollmatrix, Methode der kleinsten Quadrate) zu umgehen. Die *R*-Werte für die korrekte enantiomorphe Form sind  $R = 0.0451$ ,  $R_w = 0.0477$  und  $R_g = 0.0590$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [10] R. Usón, J. Forniés, M. A. Usón, J. F. Yagüe, P. G. Jones, K. Meyer-Base, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 947.
- [11] H. Ossor, M. Pfeffer, J. T. B. H. Jastrzebski, C. H. Stam, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1169.
- [12] M. Nardelli, *Comput. Chem.* 7 (1983) 95.
- [13] Die kovalenten Radien für Pt<sup>II</sup> und Pd<sup>II</sup> in einer quadratisch-planaren Umgebung sind praktisch gleich. F. R. Hartley: *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science, London 1973, S. 8.
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Universität Göttingen 1986.
- [15] a) G. M. Sheldrick, *SHELX-76, „Program of Crystal Structure Determination“*, University of Cambridge, Cambridge (England) 1976; b) J. Waser, *Acta. Crystallogr.* 16 (1963) 1091.

### Biomimetische Katalyse einer S<sub>N</sub>2-Reaktion als Folge einer neuartigen Übergangszustandsstabilisierung \*\*

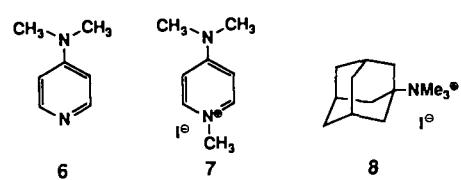
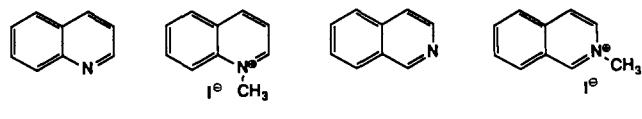
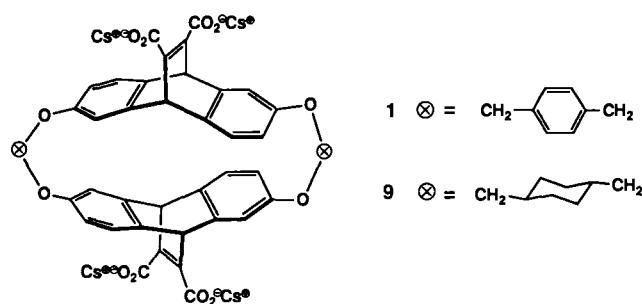
Von David A. Stauffer, Richard E. Barrans, Jr., und Dennis A. Dougherty \*

Das Cyclophan **1** eignet sich als Wirt/Rezeptor ganz allgemein für quartäre und andere Ammonium-Verbindungen<sup>[1]</sup>. Die Ursache der Komplexierung ist, zumindest zum Teil, eine „Kation- $\pi$ “-Wechselwirkung<sup>[1–3]</sup> zwischen dem positiv geladenen Gastmolekül und den polarisierbaren elektronenreichen  $\pi$ -Elektronensystemen des Wirtmoleküls. Wir berichten nun darüber, daß Wirtverbindungen wie **1** in wässrigem Medium als biomimetische Katalysatoren in S<sub>N</sub>2-Reaktionen wirken können, deren Übergangszustand eine partielle positive Ladung aufweist<sup>[4]</sup>. Besonders die Menschutkin-Reaktion<sup>[5]</sup> von Methyliodid mit Nucleophilen wie Cholin 2 kann durch **1** erheblich beschleunigt werden. Wir nehmen an, daß auch bei der Katalyse die Kation- $\pi$ -Wechselwirkung eine zentrale Rolle spielt und daß unsere Ergebnisse für das Verständnis einer Vielzahl biologischer Methylierungsreaktionen von Bedeutung sind.

Nucleophile wie **2**, **4** und **6** werden mit Methyliodid in D<sub>2</sub>O/Boratpuffer<sup>[1]</sup> (pD = 9) langsam zu **3**, **5** bzw. **7** alkyliert. Die Reaktionen werden durch **1** erheblich beschleunigt. Verwendet man einen Überschuß an Methyliodid (Reaktionsbedingungen für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung), so können die Ergebnisse mit dem in Abbildung 1 wiedergegebenen System von Reaktionsgleichungen beschrieben werden. Dieses Modell entspricht im wesentlichen einer Michaelis-Menten-Kinetik mit einigen kleinen, aber wichtigen Unterschieden. Da die Bindungskonstanten für Substrat (S) und Produkt (P) ( $K_s$  bzw.  $K_p$ ) bekannt sind<sup>[1]</sup>, entfallen alle Unklarheiten bezüglich Deutung und Wechselbeziehungen der gebräuchlichen Michaelis-Parameter ( $k_{cat}$  und  $K_M$ )<sup>[6]</sup>. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich dadurch, daß alle Alkylierungsreaktionen unter den gegebenen Bedingungen irreversibel verlaufen. Die einzige Unbekannte in

[\*] Prof. Dr. D. A. Dougherty, Dr. D. A. Stauffer, R. E. Barrans, Jr.  
Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis  
California Institute of Technology, Mail Code: 164–30  
Pasadena, CA 91125 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit (Contribution No. 8010) wurde vom Office of Naval Research und von den National Institutes of Health gefördert. R. E. B. erhielt 1989 ein Stipendium des Department of Education (Graduate Assistance in Areas of National Need). Über Teile dieser Arbeit wurde beim 187. National Meeting der American Chemical Society (Dallas, 9.–12. April 1989) referiert.



dem Gleichungssystem von Abbildung 1 ist somit  $k_{\text{cat}}$ . Die Auftragung der Konzentrationen gegen die Zeit besitzt als einzige Variable  $k_{\text{cat}}$ , so daß diese Geschwindigkeitskonstante auf einfache Weise ermittelt werden kann.

Eine Vielzahl von Beobachtungen stützen das Reaktionsschema von Abbildung 1. Die Gesamtreaktion ist erster Ord-

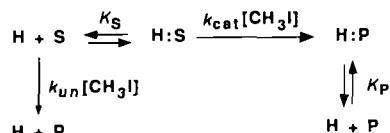


Abb. 1. System von Reaktionsgleichungen, die bei den betrachteten Alkylierungen zu berücksichtigen sind. H = Wirt (host), S = Substrat, P = Produkt.  $k_{\text{un}}$  ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der unkatalysierten Reaktion.

nung bezüglich Methyliodid, und in Gegenwart eines nicht-makrocyclischen Analogons von 1 (Dibenzylxy-Derivat des 9,10-Dihydro-9,10-ethenoanthracen-Bausteins von 1<sup>[1]</sup>) wird die Reaktion nicht beschleunigt. Ferner findet eine kompetitive Hemmung durch Adamantyltrimethylammonium-Ionen 8<sup>[1]</sup> statt. Setzt man 8 in einer solchen Konzentration zu, daß 40 % der Wirtmoleküle gebunden werden, so sinkt auch der  $k_{\text{cat}}$ -Wert um 40 %. Eine Produkthemmung wird ebenfalls beobachtet, da die kationischen Produkte immer fester gebunden sind als die Substrate<sup>[1]</sup>. Dennoch finden in optimalen Fällen bis zu fünf Cyclen pro Wirtmolekül statt, bevor das System durch Produkthemmung blockiert ist. Das Verhältnis von  $k_{\text{cat}}$  zu  $k_{\text{un}}$  kann Werte bis zu 100

Tabelle 1. Parameter der katalysierten S<sub>N</sub>2-Reaktion [a].

S	P	H	$k_{\text{cat}}/k_{\text{un}}[\text{b}]$	$-\Delta G_{\text{S}}^{\circ}[\text{c, d}]$	$-\Delta G_{\text{T}}^{\circ}[\text{c}]$	$-\Delta G_{\text{P}}^{\circ}[\text{c, d}]$
2	3	1	100	5.4	8.1	7.6
4	5	1	10	6.3	7.8	7.2
6	7	1	5	5.8[e]	6.7	6.5[e]
2	3	9	20	5.9	7.7	6.3

[a] Die Symbole sind in den Abbildungen 1 und 3 definiert. [b]  $\pm 10\%$ . [c] kcal mol<sup>-1</sup> bei 300 K. [d] Lit. [1]. [e] Diese Arbeit.

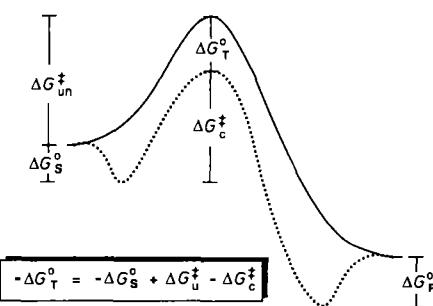


Abb. 2. Diagramm für die Freien Enthalpien katalysierter und unkatalysierter Alkylierungsreaktionen. Man beachte, daß Aktivierungsenergien positive Zahlen sind, günstige Freie Bindungsenergien dagegen negative Zahlen. — unkatalysierte Reaktion, .... katalysierte Reaktion.

einnehmen (Tabelle 1), was auf eine effektive Katalyse dieser einfachen Reaktionen hinweist.

Abbildung 2 gibt alle Freie-Enthalpie-Größen wieder. Es ist trivial,  $\Delta G_{\text{S}}^{\circ}$ , die Freie Enthalpie der Bindung des Übergangszustands, zu bestimmen (Tabelle 1). Die Bedeutung von  $\Delta G_{\text{T}}^{\circ}$  ist eindeutig: Diese Größe entspricht genau der Energieänderung, die auftritt, wenn man den Übergangszustand aus Wasser in den Rezeptor verlegt. In Abbildung 3 ist

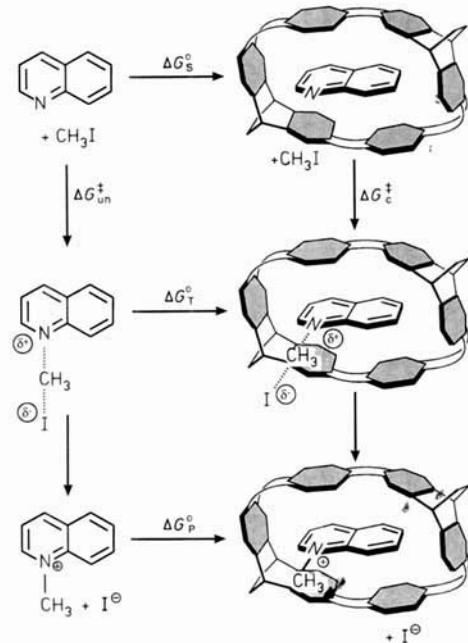


Abb. 3. Schematische Darstellung der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion von Methyliodid mit Chinolin.

unser Modell für die katalysierte Reaktion schematisch wiedergegeben. Für den Rezeptor wird dabei – aufgrund der Ergebnisse früherer Untersuchungen über die Bindung flacher aromatischer Gastmoleküle – eine „rhomboide“ Konformation angenommen.

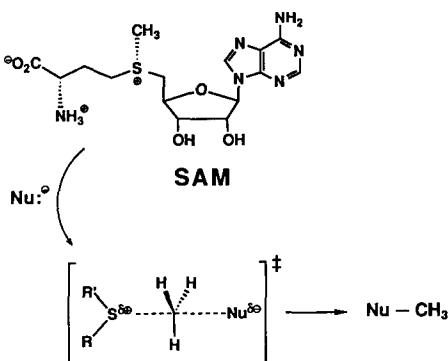
Es gibt mehrere Interpretationsmöglichkeiten für unsere Ergebnisse. Die Bindung an den Rezeptor könnte schlicht eine Desolvatation des Nucleophils zur Folge haben, wodurch sich dessen Nucleophilie erhöht. Derartige Reaktionen werden jedoch ohnehin in polaren Lösungsmitteln beschleunigt<sup>[5]</sup>, und wir haben festgestellt, daß in unserem Puffersystem (ohne die Wirtverbindung) die Umsetzungen von Chinolin 2 und Isochinolin 4 mit Methyliodid schneller verlaufen als in Chloroform oder Benzol<sup>[9]</sup>. Die Katalyse ist somit kein Desolvatationseffekt. 1 bindet bevorzugt elektronenarme Gastmoleküle<sup>[1]</sup>, so daß der Abgangsgruppe mit

ihrer negativen Ladung keine größere Bindungskomponente zuzuschreiben ist. Die wahrscheinlichste Erklärung für den katalytischen Effekt ist also in der Kation- $\pi$ -Wechselwirkung zu suchen. Die Wirtverbindung **9**, die einen schwächeren Kation- $\pi$ -Effekt zeigt als **1**<sup>[1]</sup>, ist auch ein schlechterer Katalysator (Tabelle 1).

Interessanterweise ist in allen Fällen der Übergangszustand, der nur eine positive *Partialladung* hat, stärker an den Rezeptor gebunden als das Produkt mit einer vollen positiven Ladung. Wir vermuten, daß diese Beobachtung am besten dadurch zu erklären ist, daß Übergangszustände aufgrund ihrer langen, schwachen Bindungen stärker polarisierbar sind als Grundzustände<sup>[10]</sup>. Das Wirtmolekül **1** umhüllt das Gastmolekül **2** vollständig mit elektronenreichen  $\pi$ -Elektronensystemen (Abb. 3), und wir nehmen an, daß die Polarisation dieser  $\pi$ -Komponenten das Bindungsverhalten von **1** bestimmt. Bei neutralen Gastmolekülen werden elektronenarme Strukturen wie **2** gegenüber elektronenreichen Indolen bevorzugt gebunden<sup>[11]</sup>. Durch eine positive Ladung wie in **3** oder **8** wird die Polarisation des Wirtmoleküls noch verstärkt. Ein Übergangszustand polarisiert das Wirtmolekül und ist gleichzeitig selbst polarisiert, wodurch noch günstigere Wechselwirkungen entstehen. Wasser wäre in dieser Hinsicht ein weit schlechteres umgebendes Medium. Die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers ist zugleich eine „Niederfrequenz“-Dielektrizitätskonstante: Wasser stabilisiert Ladungen durch Ausrichtung seiner molekularen Dipole, und dies ist ein relativ langsamer Prozeß. Die „Hochfrequenz“-Dielektrizitätskonstante von Wasser ist dagegen recht klein, d. h. Wasser ist nicht gut polarisierbar<sup>[11]</sup>. Da Übergangszustände nur sehr kurzlebig sind, ist für ihre Stabilisierung die Hochfrequenz-Komponente entscheidend. Wasser ist einfach nicht in der Lage, auf Veränderungen in einem Übergangszustand so unmittelbar zu reagieren wie  $\pi$ -Elektronen<sup>[12]</sup>.

Wenn die Bindung des Übergangszustands tatsächlich in erster Linie durch Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen zustande kommt, so wäre das vorliegende System ein sehr einfaches Modell zur Illustrierung der Paulingschen Vermutung<sup>[13]</sup>, daß Enzyme bevorzugt Übergangszustände binden. Es wird dieselbe Kraft – die Polarisation von  $\pi$ -Systemen im aktiven Zentrum – verwendet, um Substrat, Übergangszustand und Produkt zu binden, allerdings ist die Bindung des Übergangszustands am effektivsten.

Zum Schluß sei erwähnt, daß die große Mehrheit biologischer Methylierungsreaktionen *S*-Adenosylmethionin (SAM) nutzt (Schema 1)<sup>[14]</sup>. Die Übergangszustände dieser



Schema 1. Nu = DNA, tRNA, Proteine, Zucker, Olefine.

Reaktionen ähneln den Übergangszuständen, die an **1** binden. Vielleicht sind in der Natur ähnliche Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen wirksam. Wir sind dabei, diese Hypothese zu

untermauern und den Katalysetyp auf andere Systeme auszudehnen.

Eingegangen am 26. Februar,  
veränderte Fassung am 3. Mai 1990 [Z 3817]

CAS-Registry-Nummern:

**1** (*R,R,R,R*), 116300-56-2; **1** (*S,S,S,S*), 116300-55-1; **2**, 91-22-5; **4**, 119-65-3; **6**, 1122-58-3; **9**, 116265-055.

- [1] a) D. A. Stauffer, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 6039–6042; b) M. A. Petti, T. J. Sheppard, R. E. Barrans, Jr., D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6825–6840; c) T. J. Sheppard, M. A. Petti, D. A. Dougherty, *ibid.* **110** (1988) 1983–1985; d) T. J. Sheppard, M. A. Petti, D. A. Dougherty, *ibid.* **108** (1986) 6085–6087; e) M. A. Petti, T. J. Sheppard, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 807–810.
- [2] a) In unseren früheren Arbeiten [1] haben wir diese Wechselwirkungen als „Ion/Dipol“-Effekt bezeichnet. Obwohl diese Bezeichnung nur beschreibend sein sollte, glauben wir nun, daß dieser Begriff dennoch zu spezifisch ist. Die Stabilisierung einer positiven Ladung durch ein elektronenreiches  $\pi$ -System ist ohne Zweifel ein komplexes Phänomen, an dem Ladungs/Dipol-, Ladungs/Quadrupol-, Ladungs/induzierter Dipol-,  $\pi$ -Polarisations- und andere Effekte beteiligt sind. Der Ausdruck „Ion/Dipol“ gibt beispielsweise eine definierte Abstandsabhängigkeit ( $1/r^2$ ) vor, die hier möglicherweise nicht zutrifft. Eine neuere Diskussion der Bedeutung dieser unterschiedlichen Wechselwirkungen für die Proteinchemie findet sich in [3a]. b) Es wird angenommen, daß in dem betrachteten System die Substrate vom Wirt in „rhomboider“ Konformation gebunden werden. Bei dieser Anordnung sind  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen am wichtigsten, an denen die beiden „verknüpfenden“ Ringe und zwei der vier aromatischen Ringe der beiden „Ethenoanthracen“-Einheiten beteiligt sind (siehe Abb. 3).
- [3] a) S. K. Burley, G. A. Petsko, *Adv. Protein Chem.* **39** (1988) 125–189; *FEBS Lett.* **203** (1986) 139–143; b) M. Meot-Ner (Mautner), C. A. Deakyne, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 469–474; C. A. Deakyne, M. Meot-Ner (Mautner), *ibid.* **107** (1985) 474–479; c) H.-J. Schneider, T. Blatter, S. Simova, I. Theis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 580–581.
- [4] a) Es sind einige Beispiele für die Katalyse von  $S_N2$ -Reaktionen bekannt, bei denen der katalytische Effekt sowohl über Nachbarschaftseffekte als auch über eine elektrostatische Stabilisierung der entstehenden Ladungen gedeutet wird. Siehe beispielsweise: F. P. Schmidtsen, *Top. Curr. Chem.* **132** (1986) 101–133; H.-J. Schneider, R. Busch, *Angew. Chem.* **96** (1984) 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 911–912; T. R. Kelly, C. Zhao, G. J. Bridger, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3744–3745. Neuere Übersichtsartikel über biomimetische Katalysen und verwandte Themen: b) R. Breslow, *Science* **218** (1982) 532–537; I. Tabushi, *Tetrahedron* **40** (1984) 269–292; J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89–112; c) J. Rebek, Jr., *Science* **235** (1987) 1478–1484; *Top. Curr. Chem.* **144** (1988) 189–210; *Angew. Chem.* **102** (1990) 261–272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 245–255; F. Diederich, *ibid.* **100** (1988) 372–396 bzw. **27** (1988) 362–386; d) J. F. Liebman, A. Greenberg (Hrsg.): *Mechanistic Principles of Enzyme Activity*, VCH, New York 1988, besonders Kapitel 3 von A. W. Czarnik. M. I. Page, A. Williams (Hrsg.): *Enzyme Mechanisms*, R. Soc. Chem., London 1987, besonders Kapitel 1 von M. I. Page.
- [5] a) A. J. Parker, *Chem. Rev.* **69** (1969) 1–32; b) J. M. Cachaza, M. A. Herreaz, *An. Quim.* **67** (1971) 11–16.
- [6] Typische Reaktionsbedingungen: Wirkonzentration: 200  $\mu$ M; Anfangskonzentration des Substrats: 1 mM;  $\text{CH}_3\text{I}$  in mindestens 40fachem Überschuß, um einen Reaktionsverlauf pseudo-erster Ordnung zu garantieren. Die Reaktionen wurden durch 400MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie in  $\text{pD} = 9$ -Caesiumborat-Puffer [1] verfolgt. Es wurden das (*S,S,S,S*)- und das (*R,R,R,R*)-Isomer von **1** eingesetzt. Es wurde kein Hinweis auf eine Bindung von Mel an den Wirt oder an den Wirt-Substrat-Komplex beobachtet. Die Bildung des Wirt-Substrat-Komplexes ist sehr viel schneller als die Alkylierung und somit nicht geschwindigkeitsbestimmend [1].
- [7] Siehe zum Beispiel: C. Walsh: *Enzyme Reaction Mechanisms*, Freeman, New York 1979.
- [8] Unser Modell setzt voraus, daß der thermodynamisch stabilste Wirt-Substrat-Komplex auch der am schnellsten gebildete ist. Sollte die Reaktion dagegen aus einem weniger stabilen Bindungszustand ablaufen, dann wäre der Wert von  $k_{\text{ca}}$  noch höher, um zu kompensieren, daß weniger Substrat gebunden ist, und  $\Delta G^\circ_f$  würde unverändert bleiben.
- [9]  $\Delta G_{298}^{\circ} [\text{kcal mol}^{-1}]$  der Reaktion  $\text{CH}_3\text{I} + \mathbf{2}$  (Solvens): 24.8 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) [5b], 24.4 ( $\text{CHCl}_3$ ) [5b], 23.9 (Boratpuffer).
- [10] Theoretische Studien von  $S_N2$ -Reaktionen stützen diese Vorstellung: a) F. Carrion, M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3531–3539; b) J. Chandrasekhar, S. F. Smith, W. L. Jorgensen, *ibid.* **107** (1985) 154–163; c) *ibid.* **106** (1984) 3049–3050; d) C. Bunton: *Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom*, Elsevier, New York 1963; e) E. M. Arnett, R. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5892–5902.

[11] J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London 1985, S. 75–78.

[12] Man könnte argumentieren, daß Benzol als Lösungsmittel ebenso den Übergangszustand durch Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisieren sollte. Während jedoch das Wirtmolekül eine perfekte Anordnung der  $\pi$ -Systeme erzwingt, hat Benzol als Lösungsmittel bei der Bildung des Übergangszustands nicht unbedingt die richtige Orientierung.

[13] L. Pauling, *Chem. Eng. News* 24 (1946) 1375–1377; *Nature* 161 (1948) 707–709; J. Kraut, *Science* 242 (1988) 533–540.

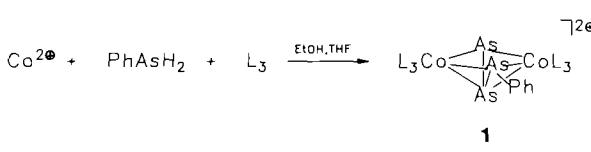
[14] Übersichtsartikel über SAM-Reaktionen: G. L. Cantoni, *Annu. Rev. Biochem.* 44 (1975) 435–451; S. K. Shapiro, F. Schlenk: *Transmethylation and Methionine Biosynthesis*, University of Chicago Press, Chicago 1964; H. W. Liu, C. T. Walsh in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley, New York 1987, S. 959–1025; siehe auch [5], S. 851–863.

## Die Azid-Homologen Et-PPP und Ph-AsAsAs als bifacial koordinierte Liganden in Tripod-Cobaltkomplexen: Synthese, Struktur und Moleküldynamik \*\*

Von Annette Barth, Gottfried Huttner\*, Martin Fritz und Laszlo Zsolnai

Professor Luigi Sacconi gewidmet

Aus Untersuchungen von *L. Sacconi* et al.<sup>[1]</sup> ist bekannt, daß Tripod-Metallkomplexfragmente (tripod)M (tripod =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ) sich in besonderer Weise für die Stabilisierung ungewöhnlicher Liganden eignen. Beim Versuch, Tripod-Cobaltkomplexfragmente zum Aufbau von Arsidenkomplexen<sup>[2]</sup> zu nutzen<sup>[3]</sup>, erhielten wir zunächst unerwartet Komplexe vom Typ  $[(\text{tripod})\text{Co}-\mu_2-(\eta^3\text{-PhAs}_3)-\text{Co}(\text{tripod})]^{2+}$  **1**, welche das Azid-homologe Teilchen  $\text{PhAs}_3$  enthalten.



$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3 = \text{L}_3$

Der kationische Komplex **1** bildet sich bei der Umsetzung von  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{PhAsH}_2$  in Gegenwart von Tripod. Die Reaktion ist von Gasentwicklung begleitet. Nach Einengen der schwarzen Reaktionslösung kristallisiert **1** als  $\text{BF}_4^-$ -Salz innerhalb von drei Tagen in Ausbeuten um 50%.

$1\text{-}(\text{BF}_4)_2$  zeigt im Felddesorptions-Massenspektrum das für das Dikation **1** erwartete Signal mit  $m/z$  834. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $1\text{-}(\text{BF}_4)_2$  findet man die dem organischen Baustein entsprechenden Signale im erwarteten Integralverhältnis. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum tritt ein breites Signal bei  $\delta = 25.4$  für die Tripodliganden auf. Den Beweis für die Identität von **1** liefert die Röntgenstrukturanalyse<sup>[4]</sup> (Abb. 1).

Die As-As-Abstände belegen, daß zwischen den terminalen Arsenzentren As1 und As3 keine direkte Bindung besteht. Im Vergleich zu dem kürzlich beschriebenen, monofacial koordinierten  $\text{Ph}_2\text{As}_3$  in  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-Ph}_2\text{As}_3)]$  (As-As-Abstände 236 pm)<sup>[5]</sup> sind die bindenden As-As-Ab-

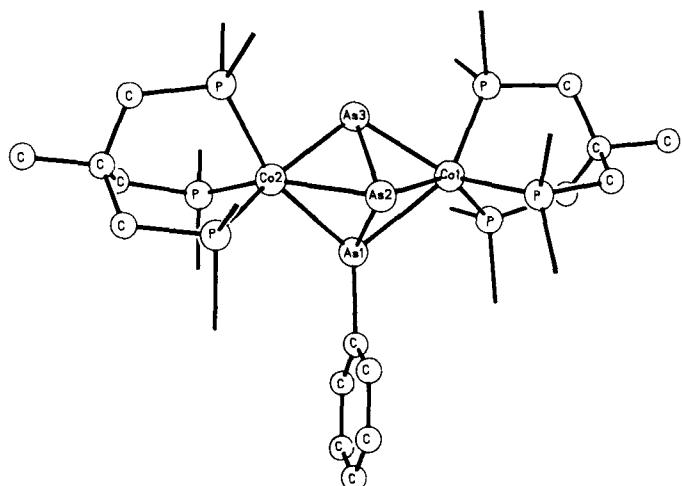
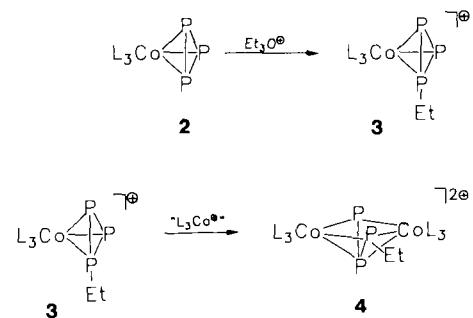


Abb. 1. Struktur von **1**- $(\text{BF}_4)_2$  im Kristall (Phenylringe der Tripodliganden nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Co-P 220.3, 228.5, Co1-As1 261.3, Co2-As1 255.5, Co1-As2 242.3, Co2-As2 245.0, Co1-As3 238.1, Co2-As3 234.4, As1-As2 240.3, As2-As3 247.6, As1...As3 283.0; As1-As2-As3 72.0 (Abweichung maximal 0.7 Einheiten bzgl. der letzten Dezimalstelle).

stände in **1** aufgeweitet. Trotz der bifacialen Koordination des  $\text{PhAs}_3$ -Liganden in **1** ist der Mittelwert der As-As-Abstände kürzer als eine As-As-Einfachbindung<sup>[6]</sup>.

Der Versuch, die zu **1** analoge Phosphorverbindung mit  $\text{PhPH}_2$  als Quelle für den  $\text{PhP}_3$ -Liganden herzustellen, führte bislang nicht zum Erfolg. Das zu **1** analoge Dikation **4**  $[(\text{tripod})\text{Co}-\mu_2-(\eta^3\text{-EtP}_3)\text{Co}(\text{tripod})]^{2+}$  konnte jedoch auf einem Umweg synthetisiert werden. Die Umsetzung von **2**<sup>[7]</sup>



mit  $\text{Me}_3\text{O}^+$  zu  $[(\text{tripod})\text{Co}(\eta^3\text{-MeP}_3)]^+$  ist bekannt<sup>[8]</sup>. Analog reagiert **2** mit  $\text{Et}_3\text{O}^+$  zu **3**, das sich mit  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Tripod zu **4**- $(\text{BF}_4)_2$  umsetzt, welches zunächst als mikrokristallines, analysenreines Solvens-Addukt **4**- $(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  anfällt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Umkristallisieren aus THF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  als Solvens-Addukt **4**- $(\text{BF}_4)_2 \cdot 0.5\text{THF}$ . Die Röntgenstrukturanalyse beweist die analoge Struktur von **1** und **4**<sup>[4]</sup>.

Der Abstand P1-P3 (262 pm) belegt den offenen Bau der  $\text{EtP}_3$ -Einheit in **4**. Die P-P-Abstände im  $\text{EtP}_3$ -Liganden sind im Mittel kürzer als eine P-P-Einfachbindung<sup>[9]</sup>; die Verteilung von kurzen und langen Abständen in der  $\text{EtP}_3$ -Einheit von **4** entspricht nicht der Verteilung der As-As-Abstände in der  $\text{PhAs}_3$ -Einheit von **1** (Abb. 1 und Abb. 2). Damit liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den bifacial koordinierten Liganden  $\text{RX}_3$  ( $\text{X} = \text{As}, \text{P}$ ) um fluktuiierende Systeme handelt. Diese Vermutung wird durch die Temperaturabhängigkeit des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von **4**- $(\text{BF}_4)_2$  bestätigt. Bei 293 K beobachtet man ein breites Signal für die Phosphorzentren der Tripodliganden ( $\delta = 17.8$ ), das bei 221 K in

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. A. Barth, Dipl.-Chem. M. Fritz, Dr. L. Zsolnai  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert.