

dene P-N-P-Bindungswinkel ( $125.8(4)^\circ$ ) stimmt mit dem entsprechenden Wert in  $\text{LiPN}_2$  ( $123.6(8)^\circ$ ) fast überein<sup>[4]</sup>. Diese Befunde sind in Einklang mit der topologischen Ähnlichkeit zwischen der  $\beta$ -Cristobalit-analogen P-N-Teilstruktur in  $\text{LiPN}_2$  und dem hier gefundenen P-N-Gerüst: In beiden Fällen liegen Raumnetzstrukturen allseitig über gemeinsame Ecken verknüpfter  $\text{PN}_4$ -Tetraeder vor. Während allerdings in der  $\beta$ -Cristobalit-Variante ( $\text{LiPN}_2$ ) ausschließlich dreidimensional verknüpfte  $[\text{P}_6\text{N}_6]$ -Ringe auftreten, findet man beim Sodalith-Gerüst daneben auch  $[\text{P}_4\text{N}_4]$ -Ringe. Beide Ringsorten gemeinsam bilden hier gekappte Oktaeder ( $\beta$ -Käfige), welche die typischen Baueinheiten des Sodalith-Typs sind (Abb. 1). Im Zentrum der  $\beta$ -Käfige befindet sich

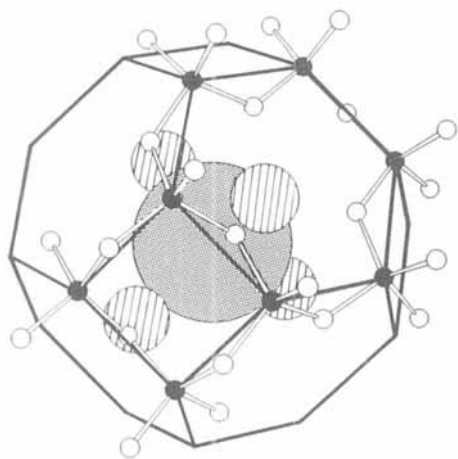


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ . Das Sodalith-analoge  $[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]$ -Gerüst ist aus  $[\text{P}_4\text{N}_4]$ - und  $[\text{P}_6\text{N}_6]$ -Ringen aufgebaut (P-N  $163.6(7)$  pm). Im Zentrum der  $\beta$ -Käfige befindet sich jeweils ein  $\text{Cl}^-$ -Ion, welches tetraedrisch von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen umgeben ist (Zn-Cl  $259.6(2)$  pm). Die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen sind verzerrt tetraedrisch von einem  $\text{Cl}^-$ -Ion und drei N-Atomen koordiniert (Zn-N  $196.0(8)$  pm). P: schwarz, N: weiß, Cl: grau, Zn: gestreift. Die Größe von Zn und Cl entspricht den jeweiligen Ionenradien.

jeweils ein  $\text{Cl}^-$ -Ion, welches tetraedrisch von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen koordiniert ist. Die Metall-Kationen selbst weisen neben dem Zn-Cl-Kontakt ( $259.6(2)$  pm) jeweils drei Kontakte zu Stickstoff-Atomen des P-N-Gerüsts auf (Zn-N:  $196.0(8)$  pm). Die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Kontaktabstände entsprechen jeweils der Summe der Ionenradien<sup>[10]</sup>. Gemäß der Zusammensetzung  $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ <sup>[5]</sup> tritt bei der Titelverbindung im Vergleich zu  $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$  eine statistische Fehlbesetzung der Zn-Position (Besetzungsgrad:  $7/8$ ) auf. Ein Teil der  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen kann jedoch durch jeweils zwei Protonen ersetzt werden. Der hier beschriebene P-N-Sodalith hat eine Phasenbreite im Bereich von  $\text{Zn}_{(7-x)}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Mit steigendem Zinkgehalt wird dabei eine kontinuierliche Zunahme der Gitterkonstanten beobachtet. Analog Gleichung (d) gelang es auch, anstelle von Zink andere Metalle wie Co, Ni, Yb in den P-N-Sodalith einzubauen.

Eingegangen am 11. Juli 1991 [Z 4789]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

$\text{P}_3\text{N}_5$ , 12136-91-3;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 12125-02-9;  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ , 128579-03-3;  $\text{Zn}_5\text{H}_4[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ , 136952-78-8;  $\text{ZnCl}_2$ , 7646-85-7;  $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ , 136952-79-9;  $(\text{PNCI}_2)_3$ , 940-71-6.

[1] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *8*, 149.

[2] W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226.

[3] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[4] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 19.

[5] Zur Elementaranalyse wurden die erhaltenen Produkte aufgeschlossen. Anschließend wurden Zink komplexometrisch mit EDTA, Phosphor photometrisch als Molybdovanadatophosphat, Stickstoff photometrisch als Indophenol und Chlorid argentometrisch bestimmt. Parallel dazu wurde die Zusammensetzung im Festkörper durch energiedispersive und wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse (EDX: Zn, P, Cl bzw. WDX: Abwesenheit von O) überprüft. Das Vorliegen von Wasserstoff (als N-H-Gruppen) wurde IR-spektroskopisch überprüft.

[6] Vgl. O. Buresch, H. G. von Schnering, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, *319*, 418.

[7] I. Hassan, H. D. Grundy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, *40*, 6.

[8]  $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ :  $I43m$ ,  $a = 824.21(1)$  pm,  $Z = 1$ , Stoe-Stadi-P-Transmissions-Pulverdiffraktometer,  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung, Germanium-Monochromator, linearer ortsempfindlicher Zähler (Stoe-Mini-PSD), Röhrenmessung, Anzahl Datenpunkte: 5451, Meßbereich:  $10^\circ \leq 2\theta \leq 119^\circ$ , Gesamtmeßzeit: 12 h, Anzahl beobachteter Reflexe: 57, Anzahl verfeinerter Ortsparameter: 3, Anzahl Temperaturparameter: 4, Rietveld-Verfeinerung:  $R_{wp} = 0.0848$ ,  $R_i = 0.076$ ,  $GOF = 4.0$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55611, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] Die P-Atome in  $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$  nehmen die gleichen Positionen wie Al und Si in  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$  ein. Die Struktur des P-N-Sodalith läßt sich in der Raumgruppe  $I43m$ , einer klassengleichen Obergruppe ( $k2$ ) von  $P43n$ , der Raumgruppe des Na-Sodalith beschreiben.  $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$  kristallisiert somit in einer Defektvariante des  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}_{2-}$ -Typs, vgl. V. I. Ponomarev, D. M. Kheiker, N. V. Belov, *Kristallografiya* **1970**, *15*, 918.

[10] a) W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **1** (1987) 59; b) A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1987**, S. 313.

## Drastische Reaktivitätsunterschiede von Alkoxido- und Aryloxidorhenium-Komplexen bei Insertionsreaktionen\*\*

Von Robert D. Simpson und Robert G. Bergman\*

Da immer deutlicher wird, wie wichtig Komplexe mit Metall-Sauerstoff-Einfachbindungen als Intermediate bei der metallkatalysierten Funktionalisierung von Olefinen und der Hydrierung von CO-Gruppen sind, nimmt auch die Zahl der Untersuchungen zur Synthese und Chemie solcher Komplexe ständig zu<sup>[1]</sup>. Wir berichten nun über neue oktaedrische Aryloxido- und Alkoxidorhenium-Komplexe mit dem Metall in niedrigen Oxidationsstufen, die extreme Unterschiede in den Mechanismen der Reaktionen der M-O-Bindungen aufweisen. Im Gegensatz zu den anionischen Wolfram-Analoga reagieren unsere neutralen Aryloxidorhenium-Komplexe nur sehr langsam mit  $\text{CS}_2$  und anderen Elektrophilen und dann nur, wenn im ersten Schritt ein anderer Ligand abgespalten wird. Analoge Reaktionen neutraler (nichtfluorierter) Alkoxido-Komplexe dagegen erfordern offenbar nicht die Erzeugung einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum.  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  reagieren außergewöhnlich schnell, selbst bei so tiefen Temperaturen wie  $-40^\circ\text{C}$ , und kinetische Untersuchungen zeigen, daß das Elektrophil direkt am Sauerstoffatom des Alkoxido-Liganden angreift.

Setzt man *fac,cis*- $[\text{Re}(\text{CH}_3)(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  **1** mit *p*-Kresol im Molverhältnis 1:1.5 in Benzol bei  $45^\circ\text{C}$  um, so entstehen in 74% Ausbeute der Kresolato-Komplex **2a** (Abb. 1<sup>[2]</sup>) und Methan (Schema 1). Die Triphenylphosphan-Liganden von **2a** können leicht durch sterisch weniger anspruchsvolle

[\*] Prof. R. G. Bergman, R. D. Simpson  
Department of Chemistry  
University of California  
Berkeley, CA 94720 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den US National Institutes of Health (Grant Nr. GM-25459) gefördert. R. D. S. dankt für ein Squibb-Stipendium (1990–1991). Wir danken Prof. Milton Orchin für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

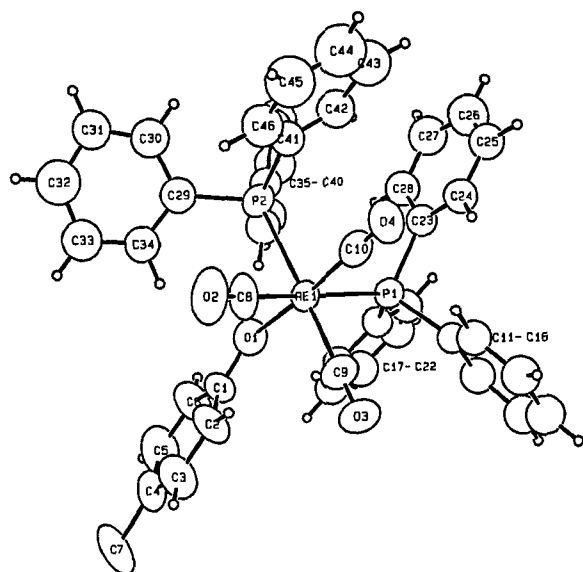
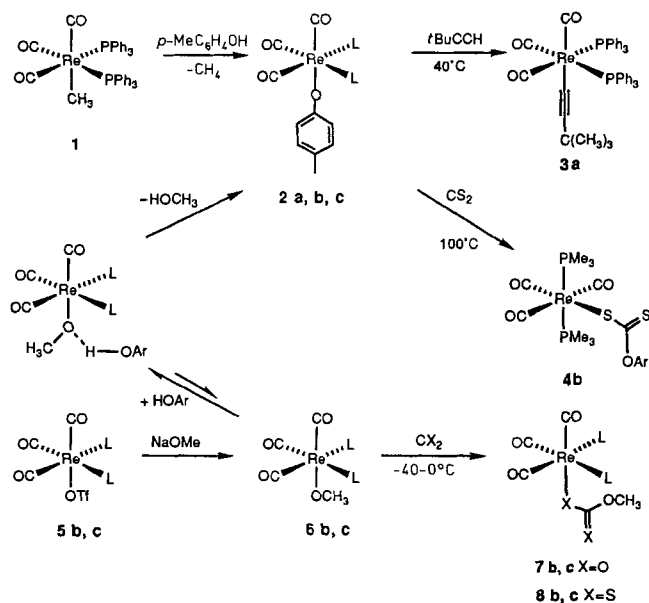


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Re-O1 2.143(9), O1-C1 1.341(20), Re-C8 1.963(12), Re-C9 1.954(16), Re-C10 1.913(15); Re-O1-C1 131.5(11), O1-Re-C10 175.5(4), O1-Re-C9 94.6, P1-Re-P2 96.9.

Liganden wie  $\text{PMe}_3$  oder *o*-Phenylbis(dimethylarsan) (diars) ersetzt werden. Diese Methode kann nicht auf die Synthese der entsprechenden Alkoxido-Komplexe übertragen werden; **1** reagiert mit Alkoholen (einschließlich Trifluor-ethanol) zu komplizierten Produktgemischen ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Kontrolle). Den Alkoxido-Kom-

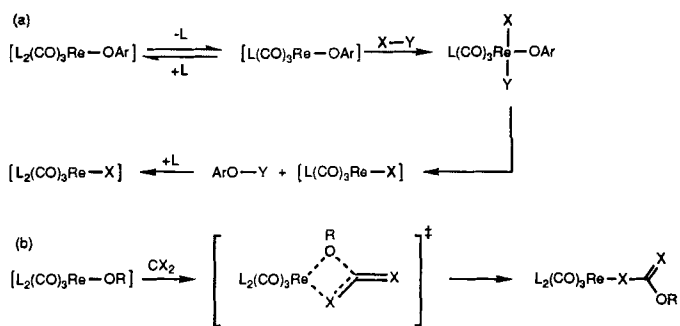


Schema 1. a:  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ; b:  $\text{L} = \text{PMe}_3$ ; c:  $\text{L}, \text{L} = \text{diars}$ . OTf =  $\text{O}_3\text{SCF}_3$ .

plex **6** erhält man in 75–86% Ausbeute bei der Reaktion der Trifluormethansulfonato-Komplexe **5** mit Natriummethanolat im Überschuß in einem Benzol/Methanol-Gemisch<sup>[3]</sup>. Versuche, nach dieser Methode Alkoxido-Komplexe ohne chelatisierende Liganden herzustellen, schlugen fehl, außer im Falle des Bis(trimethylphosphan)-Komplexes **6b**. Die *fac,cis*-Anordnung in diesen Verbindungen läßt sich anhand der charakteristischen IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beweisen.

Die Kresolato- und Alkoxido-Komplexe verhalten sich ähnlich bei der Protolyse. Die Metall-Sauerstoff-Bindungen können durch starke Elektrophile wie  $\text{HCl}$  oder Acetylchlorid gespalten werden, wobei das entsprechende Metallchlorid bzw. der freie oder acetylierte Alkohol entstehen. Bei Alkohol-Austauschreaktionen, die ebenfalls sehr rasch ablaufen, spielt die Natur des Komplexes eine größere Rolle: a) **6a** reagiert mit Isopropanol in Benzol (Molverhältnis 1:1.5) sehr schnell zu einem (wahrscheinlich Gleichgewichts-) Gemisch von **6c** und dem entsprechenden Isopropoxido-Komplex. b) Bei der Umsetzung von **6b** oder **6c** mit *p*-Kresol in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  entstehen dagegen Komplexe mit über Wasserstoffbrückenbindungen koordiniertem Kresol, die in diesem Medium vorübergehend stabil sind<sup>[4]</sup>. Erhitzt man diese Komplexe auf 45 °C, werden Methanol und die Aryloxido-Komplexe **2b** bzw. **2c** freigesetzt (NMR-spektroskopischer Nachweis). c) Das Produkt **2c** kann man unverändert nach Auflösen in Methanol zurückgewinnen, was bestätigt, daß das Gleichgewicht **2c/6c** streng auf der Seite der Aryloxido-Komplexe liegt. Ungeachtet dessen, daß bei einigen dieser Experimente wasserstoffverbrückte Spezies direkt beobachtet werden konnten und in anderen nicht, scheint der initiierende Schritt in allen Fällen die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zu sein. Um diese Intermediate so zu stabilisieren, daß man sie nachweisen kann, muß der metallgebundene Alkoxido-Ligand relativ basisch (z. B. Methoxid) und der Protonendonator relativ sauer sein (z. B. *p*-Kresol).

Andere Reaktionen der Aryloxido-Komplexe verlaufen langsamer. So reagieren beispielsweise die  $\text{PMe}_3$ - und Diars-Komplexe **2b** bzw. **2c** nicht so leicht mit terminalen Alkinen, wie z. B.  $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ . Bei 40 °C reagiert der Bis(triphenylphosphan)-Komplex **2a** zum  $\sigma$ -Acetylid-Komplex **3a** und *p*-Kresol. Diese Reaktion ist pseudoerster Ordnung bezüglich **2a**, und es tritt Sättigung ein: Die Auftragung von  $1/k_{\text{obs}}$  gegen  $[t\text{BuC}\equiv\text{CH}]/[\text{PPh}_3]$  ist linear. Dieses kinetische Verhalten steht im Einklang mit der reversiblen Abspaltung von Phosphan, anschließender Aktivierung der Alkin-C-H-Bindung und reduktiver O-H-Eliminierung (Mechanismus (a) in Schema 2)<sup>[5, 6]</sup>. Bei einer ähnlichen Reaktion von **2a** mit Tri-



Schema 2.

methylsilan entstehen der Hydrido-Komplex  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$  und silyliertes Kresol. Keiner der Kresolato-Komplexe inseriert  $\text{CO}_2$ . Die Insertion von  $\text{CS}_2$  in **2b** verläuft sehr langsam (7 d bei 100 °C). Man erhält das *trans*-Produkt **4b** in 52% Ausbeute. Obgleich der Mechanismus dieser Insertionsreaktion nicht bekannt ist, legen die drastischen Reaktionsbedingungen und die Bildung des Isomerisierungsproduktes die Vermutung nahe, daß auch hier die Abspaltung des Liganden ein notwendiger Schritt zur Initiierung der Umsetzung ist<sup>[7]</sup>.

In auffallendem Gegensatz dazu reagieren die entsprechenden Methoxido-Komplexe **6b** und **6c** sowohl mit  $\text{CO}_2$  als auch mit  $\text{CS}_2$ . Es entstehen die Insertionsprodukte **7b, c**

und **8b**, **c**. Die IR-Spektren dieser Verbindungen zeigen bei 1665.3 bzw. 1417.9  $\text{cm}^{-1}$  C-O- und C-S-Streckschwingungen<sup>[8]</sup>. Diese Reaktionen verlaufen sehr schnell: In einem verschlossenen NMR-Röhrchen reagiert eine 0.0244 M Lösung von **6c** mit  $\text{CO}_2$  im Molverhältnis 1:10 bei  $-40^\circ\text{C}$  in weniger als 5 min. Bei größerer Verdünnung kann die Reaktion von **6c** mit  $\text{CS}_2$  auch UV/VIS-spektroskopisch verfolgt

Komplex und b) die Anwesenheit einer elektronendrückenden Alkylgruppe am Sauerstoffatom. Ließen sich nicht-fluorierte anionische Alkoxido-Komplexe herstellen, so würden diese beide Faktoren in sich vereinen und gegenüber  $\text{CO}_2$  und anderen Elektrophilen außergewöhnlich reaktiv sein.

Eingegangen am 26. Juli,  
veränderte Fassung am 2. September 1991 [Z 4828]

Tabelle 1. Spektroskopische und analytische Daten der repräsentativen Verbindungen **2b**, **6b**, **7b** und **8b** [a].

<b>2b</b> : $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.15$ (d, $J = 8.39$ Hz, 2H; $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 6.01 (d, $J = 8.39$ Hz, 2H; $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 2.29 (s, 3H; $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 1.22 ( $\text{A}_9\text{A}_9'\text{XX}'$ , $^{\text{H}}$ , $J'' = 8.22$ Hz, 18H; $\text{PMe}_3$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = 197.4$ (br, $\text{Re}(\text{CO})_3$ ), 168.9 (t, $J = 2.74$ Hz, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{ipso-C})$ ), 130.2 (s, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 122.5 (s, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{ipso-C})$ ), 119.6 (s, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 20.65 (s, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 15.77 ( $\text{AXX}'$ , $^{\text{H}}$ , $J'' = 30.09$ Hz; $\text{PMe}_3$ ). IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2010, 1921, 1888$ ( $\nu \text{ CO}$ ). – Korrekte C,H-Analyse.
<b>6b</b> : $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , $-70^\circ\text{C}$ ): $\delta = 4.60$ (s, 1H; $\text{ReOCH}_3$ ), 0.90 ( $\text{A}_9\text{A}_9'\text{XX}'$ , $^{\text{H}}$ , $J'' = 8.06$ Hz; $\text{PMe}_3$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , $-70^\circ\text{C}$ ): $\delta = 193.8$ (br, $\text{Re}(\text{CO})_3$ ), 69.7 (t, $J = 4.90$ Hz; $\text{ReOCH}_3$ ), 16.6 ( $\text{AXX}'$ , $^{\text{H}}$ , $J'' = 30.63$ Hz; $\text{PMe}_3$ ). IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2012, 1921, 1876$ ( $\nu \text{ CO}$ ). – Aufgrund seiner Instabilität in Lösung konnte dieser Komplex durch Umkristallisation nicht weiter gereinigt werden.
<b>7b</b> : $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 3.57$ (s, 1H; $\text{ReO}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 1.58 ( $\text{A}_9\text{A}_9'\text{XX}'$ , $^{\text{H}}$ , $J'' = 7.43$ Hz, 6H; $\text{PMe}_3$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 193.8$ (t, $J = 7.12$ Hz; $\text{CO trans zu O}(\text{CO})\text{OCH}_3$ ), 191.6 ( $\text{AXX}'$ , $^{\text{H}}$ , $J'' = 51.7$ Hz; $\text{CO cis zu O}(\text{CO})\text{OCH}_3$ ), 159.8 (t, $J = 2.75$ Hz, $\text{ReO}(\text{CO})\text{OCH}_3$ ), 53.9 (s, $\text{O}(\text{CO})\text{CH}_3$ ), 17.11 ( $\text{AXX}'$ , $^{\text{H}}$ , $J'' = 31.9$ Hz; $\text{PMe}_3$ ). IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2027, 1979, 1905$ ( $\nu \text{ CO}$ ), 1670 ( $\nu \text{ C=O}$ ). – Korrekte C,H-Analyse.
<b>8b</b> : $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 4.04$ (s, 1H; $\text{ReS}(\text{CS})\text{CH}_3$ ), 0.90 ( $\text{A}_9\text{A}_9'\text{XX}'$ , $^{\text{H}}$ , $J'' = 8.06$ Hz, 6H; $\text{PMe}_3$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 223.2$ (t, $J = 6.0$ Hz; $\text{ReS}(\text{CS})\text{OCH}_3$ ), 192.1 (br, $\text{CO trans zu S}(\text{CS})\text{OCH}_3$ ), 191.7 (br, $\text{CO cis zu S}(\text{CS})\text{OCH}_3$ ), 59.6 (s, $\text{S}(\text{CS})\text{OCH}_3$ ), 17.18 ( $\text{AXX}'$ , $^{\text{H}}$ , $J'' = 33.03$ ; $\text{PMe}_3$ ). IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2019, 1950, 1894$ ( $\nu \text{ CO}$ ), 1425 ( $\nu \text{ CS}$ ). – Korrekte C,H-Analyse.

[a]  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 400 MHz,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei 100 MHz aufgenommen.

werden<sup>[9]</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei  $0^\circ\text{C}$  ist proportional der  $\text{CS}_2$ -Konzentration. Das läßt auf einen einfachen bimolekularen Mechanismus schließen (Weg (b) in Schema 2), kann aber auch daraus resultieren, daß die Grenzggeschwindigkeit, die einer Sättigung entspricht, auf Grund einer reversiblen unimolekularen Initiierungsreaktion von **6c** (wie die Abspaltung des Methoxido-Liganden und anschließendem Angriff von  $\text{MeO}^-$  an  $\text{CS}_2$  oder die reversible Abspaltung eines der anderen Liganden) nicht erreicht wird<sup>[10]</sup>. Ein ionischer Mechanismus sollte stark solvensabhängig sein; die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion schwankt aber nur leicht:  $k_2 = 8.0 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in THF,  $6.3 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in Acetonitril und  $2.4 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in Toluol<sup>[11]</sup>. Die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger = 8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger = -31 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  für die Insertionsreaktion in THF sind für eine bimolekulare Reaktion charakteristisch. Der Verlust eines anderen Liganden unter Bildung einer freien Koordinationsstelle ist wenig wahrscheinlich, da wir einen Einbau von  $[\text{D}_9]\text{PMe}_3$  oder  $^{13}\text{CO}$  in **6b** nicht beobachten konnten (eine vollständige kinetische Untersuchung ist wegen der Instabilität dieser Verbindung nicht möglich). Diese Beobachtungen und die Aktivierungsparameter legen nahe, daß die Ligandenabspaltung wesentlich langsamer verläuft als die Insertion<sup>[12]</sup>. Die mangelnde Reaktivität des Kresolato-Komplexes kontrastiert stark mit der von Darensbourgs anionischen Aryloxido- und Fluoralkoxido-Komplexen, welche rasch  $\text{CO}_2$  inserieren<sup>[1b]</sup>. Wir schließen daher, daß die eigentliche Insertion von  $\text{CO}_2$  zwischen das Sauerstoffatom des Alkoxido-Liganden und das Metall eine schnelle bimolekulare Reaktion ist und daß zwei Faktoren diese beschleunigen: a) eine negative Ladung am

- Übersichtsartikel zu Alkoxido- und Amido-Komplexen der späten Übergangsmetalle (Gruppen 8–10): a) H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163. Neuere Beispiele von Aryloxido- und Alkoxido-Komplexen mit Metallen der Gruppen 6 und 7 in niedrigen Oxidationsstufen: Wolfram: b) D. J. Darensbourg, B. L. Mueller, J. H. Reibenspies, C. J. Bischoff, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1789; c) D. J. Darensbourg, K. M. Sanchez, J. H. Reibenspies, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7094; d) P. Kundel, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 103; Rhenium: e) T. S. Cameron, K. R. Grundy, K. N. Robertson, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4149; f) K. R. Grundy, K. N. Robertson, *ibid.* **1985**, *24*, 3898; g) J. M. Fernandez, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 37; h) T. K. G. Erikson, J. C. Bryan, J. M. Mayer, *Organometallics* **1988**, *7*, 1930; i) Während dieser Untersuchungen wurde über die Synthese von Mn- und Re-Komplexen, die den hier beschriebenen ähneln, berichtet: S. K. Mandal, D. M. Ho, M. Orchin, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2244.
- Strukturdaten von **2a** ( $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{P}_2\text{Re}$ ):  $M_r = 902.0$ ; klare Kristalle ( $0.15 \times 0.33 \times 0.44$  mm); Raumgruppe  $Pbc2_1$  (Nr. 29);  $a = 19.0169(16)$ ,  $b = 20.6117(25)$ ,  $c = 20.4698(22)$  Å,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ;  $V = 8023.6(25)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.49 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_{\text{ber.}} = 31.9 \text{ cm}^{-1}$ . Strukturbestimmung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und mit Differenz-Fourier-Techniken. Aufgrund der geringen Zahl von Daten wurden nur Re, P und die Atome der Carbonyl- und des Kresolato-Liganden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatome (außer die der Kresol-Methylgruppe) auf idealisierten Positionen ( $B_{\text{iso}}$  etwa 1.2mal  $B_{\text{eq}}$  der Atome, an die sie gebunden sind). Wasserstoffatome wurden in die Strukturbestimmung einbezogen, aber nicht verfeinert. 4286 Reflexe mit  $F_2 > 3\sigma(F^2)$ , 494 verfeinerte Parameter mit  $R = 0.0307$ ,  $R_w = 0.0355$  und  $\text{GOF} = 1.57$ .  $R = 0.0680$  für alle 5417 Reflexe. 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 Literaturzitates angefordert werden.
- Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem Handschuhkasten wurde ein Schlenkgefäß mit 50 mg Natrium gefüllt, verschlossen und aus dem Kasten genommen. Mit einer Spritze wurden Benzol (10 mL) und Methanol (4 mL) hinzugefügt. Die Lösung wurde bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Über eine Kanüle wurde diese Lösung dann zu einer kräftig gerührten Aufschlämmung des Trifluormethansulfonato-Komplexes **5c** (625 mg, 0.877 mmol) in Benzol (20 mL) gegeben. Das Gemisch wurde unter Argon 12 h gerührt, anschließend war die Lösung homogen. Nun wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand extrahiert ( $2 \times 20$  mL Toluol). Erneutes Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum ergab **6c** in Form eines blaßgelben Pulvers (381 mg, 76%).
- Es wurde gezeigt, daß sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen metall-gebundenen Alkoxido-Liganden und den freien Alkoholen bilden, beispielsweise: a) S. E. Kegley, C. J. Schaverien, J. H. Freudenberger, R. G. Bergman, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6563; b) C. Di Bugno, M. Pasquali, P. Leoni, P. Sabatino, D. Braga, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1390; c) Y.-J. Kim, K. Osakada, A. Takenaka, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1096; d) K. Osakada, K. Ohshiro, A. Yamamoto, *Organometallics* **1991**, *10*, 404.
- Die Komplexe  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{dppe})(\text{OCH}_3)]$  und  $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_5)(\text{OH})(\text{PMe}_3)_2]$  reagieren mit terminalen Alkinen ohne Ligandenabspaltung zu  $\sigma$ -Acetylid-Komplexen: a) H. E. Bryndza, L. K. Fong, R. A. Paciello, W. Tam, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444; b) T. G. Appleton, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C88.
- Analog reagieren Alkylrhenium-Komplexe: J. G. Stack, R. D. Simpson, F. J. Hollander, R. G. Bergman, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2716.
- Der Komplex **2a** reagiert bei  $45^\circ\text{C}$  auch mit  $\text{CS}_2$ . Unter Freisetzung von Triphenylphosphan entsteht ein schwerlöslicher Komplex, der nicht charakterisiert werden konnte. Vermutlich handelt es sich um ein Dimer oder höheres Oligomer. **2c** reagiert nicht mit  $\text{CS}_2$ .
- Arbeitsvorschrift: In einem Handschuhkasten wurde ein Glasgefäß mit einem Kontes-Vakuumhahn mit 50 mg (0.085 mmol) **6c** und 3 mL Benzol gefüllt. Das Gefäß wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt und 0.255 mmol  $\text{CO}_2$  einkondensiert. Beim Auftauen des Kolbeninhaltes wurde die blaßgelbe Suspension rasch farblos. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand, ein weißes Pulver, wurde im Handschuhkasten mit  $3 \times 5$  mL Hexan gewaschen. Zur

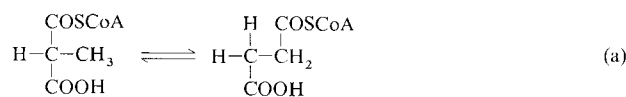
Umkristallisation wurde der Komplex in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit Hexan überschichtet und anschließend 3 d auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Es wurden 51 mg (98 %) **7c** in Form weißer Kristalle erhalten.

- [9] Weitere Untersuchungen zur  $\text{CS}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Insertion in Metall-Heteroatom-Bindungen: Lit. [1c] und a) B. P. Sullivan, M. R. M. Bruce, T. R. O'Toole, C. M. Bolinger, E. Megehee, H. Thorp, T. J. Meyer, *Catalytic Activation of Carbon Dioxide* (Hrsg.: W. M. Ayers), *ACS Symp. Ser.* **363**, 1988, S. 52–90; b) A. Shaver, B. S. Lum, P. Bird, K. Arnold, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1900; c) L. J. Newman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5314.
- [10] Die Insertion von CO in die Ir-O-Bindung von *trans*-[Ir(CO)(OR)(PPh<sub>3</sub>)] verläuft nach einem ionischen Mechanismus: W. M. Rees, M. R. Churchill, J. C. Fetting, J. D. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 2179.
- [11] Ein starker Solvenseffekt für die  $\text{CO}_2$ -Insertion in eine Re-O-Bindung wurde mit einem Metall-Ligand-Charge-Transfer erklärt (siehe Lit. [1c]).
- [12] Eine photoinduzierte  $\text{CS}_2$ -Insertion in eine W-CH<sub>3</sub>-Bindung ist bekannt: D. J. Darensbourg, H. P. Wiegrefe, J. H. Reibenspies, *Organometallics* **1991**, *10*, 6. Bei unseren Versuchen änderte sich die Insertionsgeschwindigkeit von  $\text{CS}_2$  bei rigorosem Ausschluß von Streulicht nicht.

## Nachweis von radikalischen Zwischenstufen in der Coenzym-B<sub>12</sub>-abhängigen Methylmalonyl-CoA-Mutase-Reaktion durch ESR-Spektroskopie \*\*

Von Ymin Zhao, Peter Such und János Rétey\*

Methylmalonyl-CoA-Mutase katalysiert die reversible Umlagerung von (2*R*)-Methylmalonyl-CoA zu Succinyl-CoA unter Wanderung der COSCoA-Gruppe [Gl. (a)]. Sowohl der Reaktionsmechanismus als auch die Rolle von Coenzym B<sub>12</sub> sind noch umstritten. Modellversuche deuten einmal auf einen radikalischen<sup>[2]</sup>, ein anderes Mal auf einen nicht-radikalischen<sup>[3]</sup> Mechanismus hin. Der entscheidende Initialschritt, die Abstraktion eines H-Atoms von der nicht-aktivierten Methylgruppe, konnte jedoch bis jetzt in keinem Modell nachgewiesen werden. Vom chemischen Standpunkt aus wäre ein Radikalmechanismus der plausibelste.



In einigen Coenzym-B<sub>12</sub>-abhängigen Enzymreaktionen ist es gelungen, radikalische Zwischenstufen durch ESR-Spektroskopie nachzuweisen<sup>[4–9]</sup>. Die entsprechenden Enzyme, die Ethanolamin-Ammoniak-Lyase, Dioldehydratase und Nucleosidtriphosphat-Reduktase, katalysieren aber keine Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts wie die Methylmalonyl-CoA-Mutase und einige weitere Coenzym-B<sub>12</sub>-abhängige Mutasen. Der einzige Bericht<sup>[10]</sup> über eine ESR-spektroskopische Untersuchung der Methylmalonyl-CoA-Mutase enthält negative Resultate. In Anbetracht der Zugänglichkeit größerer Mengen hochgereinigter Methylmalonyl-CoA-Mutase haben wir den Nachweis von Radikalen im enzymatischen System nochmals versucht.

In einem ESR-Röhrchen aus Quarz ( $d = 2 \text{ mm}$ ) wurde Methylmalonyl-CoA-Mutase (5.3 mg, 35 nmol, 120 U) mit Coenzym B<sub>12</sub> (Adenosylcobalamin, 0.1 mg, 63 nmol) in 15 mL Kaliumphosphatpuffer (0.1 M, pH 6.8) für 5 min bei

$25^\circ\text{C}$  unter Argon inkubiert. Nach Zugabe von (2*R,S*)-Methylmalonyl-CoA (1.5 mg, 1.7  $\mu\text{mol}$ ) und weiterer einminütiger Inkubation wurden die Proben in flüssigen Stickstoff getaucht. Um eine eventuelle Photolyse zu vermeiden, wurden die Proben vor Licht geschützt<sup>[11]</sup>.

Abbildung 1 A zeigt das ESR-Spektrum des Methylmalonyl-CoA-Mutase-Coenzym-B<sub>12</sub>-Holoenzym. Es ist kein ausgeprägtes, sich vom Untergrundrauschen deutlich abhebendes Signal zu erkennen. Erst in Gegenwart des Substrates tritt ein deutliches ESR-Signal um 320 mT auf (Abb. 1 B).

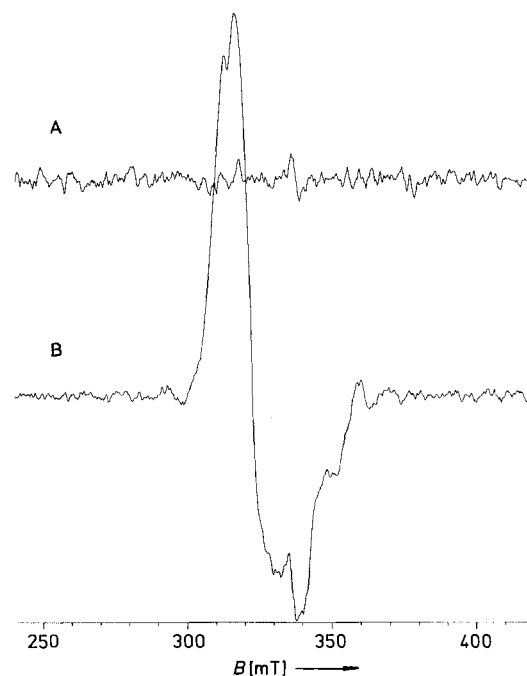


Abb. 1. A: ESR-Spektrum des Methylmalonyl-CoA-Mutase-Coenzym-B<sub>12</sub>-Holoenzym. B: ESR-Spektrum des Methylmalonyl-CoA-Mutase-Coenzym-B<sub>12</sub>-Holoenzym nach Zugabe von Substrat (Methylmalonyl-CoA).

Wegen der Breite und Komplexität des Signals ist ein genauer  $g$ -Faktor schwer zu bestimmen. Peaks zwischen  $g = 2.16$  und  $1.86$  sind vorhanden, der Wendepunkt liegt bei  $g = 2.06$ . Die Zuordnung der Signale zu definierten paramagnetischen Spezies ist noch nicht möglich. Für den  $g$ -Faktor von Vitamin B<sub>12</sub> (Co<sup>II</sup>) findet man Werte von 2.00 oder 2.30<sup>[12]</sup>, für ein freies Alkylradikal einen Wert von 2.002. Es ist anzunehmen, daß in enzymgebundenem Zustand eine bisher unbekannte Wechselwirkung zwischen solchen paramagnetischen Spezies stattfindet. Außer der Substratabhängigkeit des ESR-Spektrums sprechen zwei weitere Gründe gegen ein Artefakt. Mit synthetischen Substratanaloga erhielten wir ähnliche, aber im Detail unterschiedliche ESR-Signale<sup>[13]</sup>. Vergleichbar breite, schwer zu interpretierende Spektren wurden auch bei einem ternären Komplex aus Ribonucleotid-Reduktase, Coenzym B<sub>12</sub> und Guanosin-5'-triphosphat (GTP) beobachtet<sup>[9]</sup>.

Unsere Experimente belegen, daß die Homolyse der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung des Coenzym erst nach der Substratzugabe stattfindet. Die Homolyse muß somit durch eine Konformationsänderung des Enzymproteins induziert werden. Es ist wahrscheinlich, daß sich an der Aktivstelle augenblicklich ein Gleichgewicht zwischen Substrat und Produkt (Succinyl-CoA) oder enzymgebundenen Zwischenstufen einstellt. Die Lage dieser „inneren“ Gleichgewichte ist unbekannt und kann sich vom Gleichgewicht der freien Substrate deutlich unterscheiden. Dies ist unseres Wissens der erste

[\*] Prof. Dr. J. Rétey, Dipl.-Chem. Y. Zhao  
Lehrstuhl für Biochemie im Institut  
für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee, W-7500 Karlsruhe 1  
Dr. P. Such  
Bruker Analytische Meßtechnik GmbH  
Am Silberstreifen, W-7512 Rheinstetten 4

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Y. Z. und J. R.) gefördert.