

Bemerkenswert an dem Ergebnis der NAD⁺- und ATP-Selektionen^[1d] ist die Tatsache, daß zwei völlig unabhängige Selektionen, für die strukturell zwar verwandte, aber doch unterschiedliche Agarosen und Liganden (und Nucleinsäurepools!) verwendet worden waren, zu identischen Aptameren führten, und zwar ausschließlich zu solchen mit Affinität zum Adenosin-Teil des Liganden. Die Tatsache, daß dieses Motiv wiederholt aus unabhängigen Pools mit einer Komplexität von 10¹⁴–10¹⁵ angereichert werden kann, beweist die „Treffsicherheit“ und Präzision dieser Selektionstechnik. Zudem deutet dieses Ergebnis darauf hin, daß es sich bei dem adenosinspezifischen Aptamer um eine „optimale Sequenzlösung“ für die molekulare Erkennung von Adenosin durch RNA handelt.

Fazit: Wir konnten neue RNA-Motive für die spezifische Erkennung biologischer Cofaktoren aus randomisierten RNA-Pools selektieren. Die beschriebenen Aptamere erkennen bestimmte Regionen eines Liganden bevorzugt. Andere Regionen werden nur schwach oder gar nicht gebunden. Die RNA-Motive 35FMN-2 und 27FAD-1 repräsentieren eine neue Klasse supramolekularer Systeme zur hochspezifischen Erkennung von Flavinen, basierend auf „irrationalem Rezeptordesign“^[9, 10].

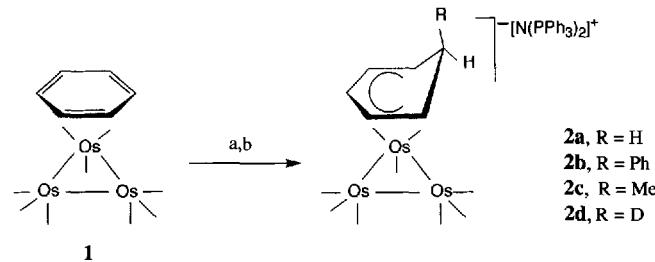
Eingegangen am 25. November 1993,
veränderte Fassung am 18. Januar 1994 [Z 6511]

- [1] a) A. D. Ellington, J. W. Szostak, *Nature* **1990**, *346*, 818; b) *ibid.* **1992**, *355*, 850; c) M. Famulok, J. W. Szostak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3990; d) M. Sasanfar, J. W. Szostak, *Nature* **1993**, *364*, 550; e) D. P. Bartel, J. W. Szostak, *Science* **1993**, *261*, 1411; f) G. J. Connell, M. Illangesekare, M. Yarus, *Biochemistry* **1993**, *32*, 5497; g) M. Famulok, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [2] Übersichten: a) M. Famulok, J. W. Szostak, *Angew. Chem.* **1992**, *103*, 1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 979; b) J. W. Szostak, *Trends Biochem. Sci.* **1992**, *17*, 89; c) M. Famulok, J. W. Szostak in *Nucleic Acids and Molecular Biology*, Vol. 7 (Hrsg.: F. Eckstein, D. M. J. Lilley), Springer, Berlin, **1993**, S. 271.
- [3] a) C. Tuerk, L. Gold, *Science* **1990**, *249*, 505; b) L. C. Bock, L. C. Griffin, J. A. Latham, E. H. Vermaas, J. J. Toole, *Nature* **1992**, *355*, 564; c) C. Tuerk, S. MacDougal, L. Gold, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 6988; d) D. Schneider, C. Tuerk, L. Gold, *J. Mol. Biol.* **1992**, *228*, 862; e) M. L. Riordan, J. C. Martin, *Nature* **1991**, *350*, 442.
- [4] F. H. Arnold, S. A. Scofield, H. W. Blanch, *J. Chromatogr.* **1986**, *355*, 1.
- [5] Es fällt auf, daß 1 von FAD-1 und 27FAD-1 besser gebunden wird als FAD oder FMN. Das könnte daran liegen, daß 1 keinen negativ geladenen Phosphatrest enthält und somit auch keine Abstoßung mit dem Phosphatrückgrat der RNA erfolgen kann. Vergleichbare Phänomene sind ähnlich erklärt worden (siehe [1d]). Als Gründe dafür kämen neben den Ladungsunterschieden auch z.B. Gewinn oder Verlust an Bindungsentropie durch Unterschiede in der Hydrathülle bei 1 und FMN oder FAD, Aryl-Stapelwechselwirkungen oder sterische Phänomene in Frage. Hier können nur detaillierte Strukturuntersuchungen Einblick gewähren.
- [6] Möglicherweise ließ die von uns angewendete Selektionsstringenz eine Isolierung von Aptameren, die an NMN⁺ oder an den NMN⁺-Teil von NAD⁺ binden nicht zu. Wir testen derzeit unterschiedliche Pufferbedingungen, Metall-Ionen und Ligandenkonzentrationen sowie Elutionsvolumina (wie bei FAD-1), die durchaus zur Isolierung spezifischer Aptamere führen könnten. Der Pool enthält aber wohl keine NMN⁺-spezifischen Motive, deren *K*_d-Werte in der Größenordnung der *K*_d-Werte des ATP-Binders liegen (1–10 µM).
- [7] a) J. Sambrook, E. F. Fritsch, T. Maniatis, *Molecular Cloning*, 2. Aufl., Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, **1989**; b) F. Asubel, R. Brent, R. E. Kingston, D. D. Moore, J. G. Seidman, J. A. Smith, K. Struhl, *Current Protocols in Molecular Biology*, Wiley, New York, **1987**.
- [8] F. Sanger, S. Nicklen, A. R. Coulson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, *74*, 5463.
- [9] Beispiele für Flavinrezeptoren, die auf rationalem Rezeptordesign basieren: Y. Aoyama, Y. Tanaka, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 634; b) Y. Yano, N. Tamura, K. Mitsui, T. Nabeshima, *Chem. Lett.* **1989**, 1655; c) Y. Aoyama, K. Mizokami, H. Toi, *ibid.* **1990**, 651.
- [10] Siehe Fußnote 2 in G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 822.

Ein Triosmiumcluster mit einem ungewöhnlich gebundenen Carbenliganden**

Andrew J. Edwards, Mark A. Gallop, Brian F. G. Johnson, Jochem U. Köhler, Jack Lewis* und Paul R. Raithby

Übergangsmetallcluster mit flächenüberbrückenden π-Areneliganden sind als Modellverbindungen für die Chemisorption von Arenen an Metalloberflächen interessant^[1]. Dieser Koordinationsmodus wurde zuerst im oktaedrischen Carbidohexarutheniumcluster [Ru₆C(CO)₁₁(η⁶-C₆H₆) (μ₃-η²:η²:η²-C₆H₆)]^[2] sowie in den dreikernigen Clustern [M₃(CO)₉(μ₃-η²:η²:η²-C₆H₆)] (M = Os^[2], I, Ru^[3]) und [(CpCo)₃(μ₃-aren)]^[4] nachgewiesen. Bislang ist jedoch wenig über die Reaktivität solcher flächenüberbrückenden Areneliganden bekannt. Der Benzoltriosmiumcluster **1** reagiert mit Carbanionen (PhLi, MeLi) und mit LiBHET₃ (oder LiBDEt₃) zu den *exo*-Additionsprodukten **2a–d**, die einen dreifach verbrückenden Cyclohexadienyliganden aufweisen (Schema 1)^[5].



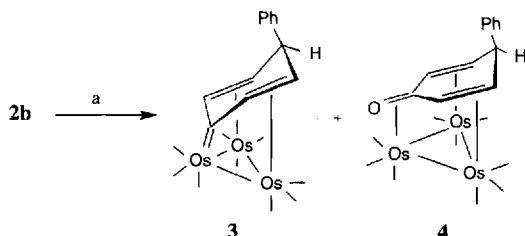
Schema 1. Reaktion des Triosmiumclusters **1** mit Carbanionen. a) +R⁻, THF, -78 °C; b) +[N(PPh₃)₂]Cl, iPrOH.

Mit dem Triphenylmethyl-Kation (Trityl-Kation) kann Wasserstoff als Hydrid abgespalten werden, wobei glatt die Ausgangsverbindung **1** zurückgebildet wird. Die analoge Umsetzung mit deuteriertem **2d** zeigt, daß es sich um eine stereoselektive *exo*-Wasserstoffeliminierung handelt^[5]. Obwohl aus den meisten einkernigen Komplexen das *exo*-Wasserstoffatom abgespalten wird, sind auch einige *endo*-Wasserstoffeliminierungen aus koordinierten π-Kohlenwasserstoffen mit dem Trityl-Kation bekannt^[6]. Würde das *endo*-Wasserstoffatom aus den anionischen μ₃-Cyclohexadienylkomplexen **2b, c** abgespalten, sollten die flächenüberbrückenden Arencluster [Os₃(CO)₉(μ₃-η²:η²:η²-C₆H₅R)] (R = Ph, Me) entstehen. Setzt man jedoch **2b** bei -78 °C mit dem Trityl-Kation um, so werden nach der dünnenschichtchromatographischen Reinigung zwei Produkte isoliert: der orangefarbene Carbentriosmiumkomplex **3** und der ebenfalls orangefarbene Cyclohexadienontriosmiumkomplex **4** (Schema 2).

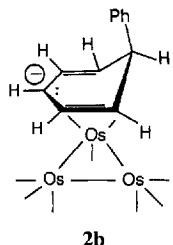
Offenbar ist eine *endo*-Hydridabspaltung durch das sterisch anspruchsvolle Trityl-Kation wegen der *exo*-ständigen Phenylgruppe und den äquatorialen CO-Gruppen am Os₃-Gerüst nicht möglich. Die Resonanzstruktur von **2b** (Schema 3) verdeutlicht, warum eine Hydrideliminierung in 4-Stellung des C₆-Rings zu einer Carbenstruktur und damit zu einem neuen Koordinationsmodus eines Benzolisomers an einen Übergangsmetallcluster führt.

[*] Prof. Lord Lewis, Dr. A. J. Edwards, Dr. M. A. Gallop, Prof. B. F. G. Johnson, Dr. J. U. Köhler, Dr. P. R. Raithby
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 223/336-343

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft durch ein Human Capital and Mobility Fellowship (J. U. K.) gefördert.



Schema 2. Reaktion von **2b** mit dem Trityl-Kation. a) $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$, CH_2Cl_2 , -78°C .



Schema 3. Resonanzstruktur von **2b**.

Der Koordinationsmodus des Carbenkohlenstoffatoms an das Os_3 -Gerüst ist ungewöhnlich und wurde bisher noch nicht beobachtet. Die postulierte Struktur von **3** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1)^[17]. Der Abstand zwischen dem Carbenkohlenstoffatom C12 und Os3 beträgt $2.05(2)$ Å und liegt damit im typischen Bereich für Os-C(Carben)-Abstände in Carbentriosmiumcluster vom Fischer-Typ (zwischen $1.88(6)$ und $2.14(1)$ Å)^[8]. Das Carbenkohlenstoffatom befindet sich oberhalb der Os_3 -Ebene (wie bei der flächenüberbrückenden Koordination), und es ist möglich, daß es auch schwach mit den beiden anderen Osmiumatomen Os1 und Os2 wechselwirkt ($\text{Os}_2\text{-C12}$ $2.58(2)$; $\text{Os}_1\text{-C12}$ $2.55(2)$ Å). Die formalen Doppelbindungen des C_6 -Rings sind ebenfalls an Os1 und Os2 koordiniert. Der sechsgliedrige Ring ist als flächenüberbrückender Ligand ($\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2$), jedoch in einer sesselähnlichen Konformation gebunden, da das Carbenkohlenstoffatom C12 sich außerhalb der Ebene von C13, C14, C16 und C11 in Richtung auf das Os3-Atom verschoben befindet. Dennoch scheint der Carbenligand eher side-on als – wie üblich – end-on koordiniert zu sein.

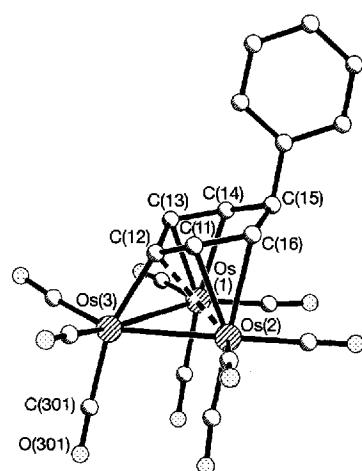


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å]: Os3-C12 $2.05(2)$, Os2-C12 $2.58(2)$, Os1-C12 $2.55(2)$, Os1-C13 $2.21(2)$, Os1-C14 $2.33(2)$, Os2-C11 $2.22(2)$, Os2-C16 $2.36(2)$, C12-C11 $1.44(3)$, C12-C13 $1.48(3)$, C13-C14 $1.37(3)$, C11-C16 $1.35(3)$, C14-C15 $1.52(3)$, C16-C15 $1.54(3)$, Os3-C301 $1.93(3)$, C301-O301 $1.17(3)$.

Das zweite Reaktionsprodukt **4** wurde ebenfalls kristallstrukturanalytisch untersucht, und seine Struktur ist in Abbildung 2 gezeigt^[19]. Eine Side-on-Koordination von Ketogruppen wurde bislang selten beobachtet. Unseres Wissens ist dies der erste Cyclohexadienonligand, der auf diese Art an einen Triosmiumcluster gebunden ist; man könnte ihn als stabilisierte Ketoform einer enolischen Phenolgruppe ansehen. Ein Teil des Cyclohexadienonliganden (O1, C11–C14, C16) liegt nahezu parallel

über dem Os_3 -Gerüst. Der C-O-Abstand von $1.27(2)$ Å liegt zwischen dem einer C-O-Doppel- (1.22 Å) und dem einer C-O-Einfachbindung (1.42 Å)^[10] und ist kürzer als die entsprechenden Abstände in η^2 -Aldehyd/Ketoliganden einkerniger Komplexe^[11]. Die Absorptionsbande bei 1515 cm^{-1} im IR-Spektrum von **4** (die einzige zusätzliche Bande im Vergleich zum Spektrum des Carbenkomplexes **3**) ist der C=O-Schwingung zuzuordnen. Die Bande erscheint bei höheren Frequenzen als die der bereits bekannten Ketokomplexe, was in Einklang mit dem relativ kurzen C-O-Abstand ist^[11].

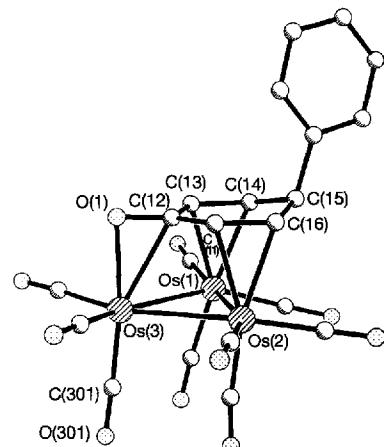


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å]: O1-C12 $1.27(2)$, Os3-O1 $2.208(10)$, Os3-C12 $2.45(2)$, Os1-C13 $2.25(2)$, Os1-C14 $2.31(2)$, Os2-C11 $2.28(2)$, Os2-C16 $2.32(2)$, C12-C11 $1.46(2)$, C12-C13 $1.45(2)$, C13-C14 $1.44(2)$, C11-C16 $1.39(2)$, C14-C15 $1.50(2)$, C16-C15 $1.52(2)$, Os3-C301 $1.85(2)$, C301-O301 $1.16(2)$.

Komplex **4** kann in der Reaktionslösung weder IR- noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Darüber hinaus ist der Carbenkomplex **3** luftstabil, auch in CH_2Cl_2 , und es erfolgt keine Umsetzung, wenn die Lösung mehrere Tage unter Luft aufbewahrt wird. Wird jedoch Triethylamin zu dieser Lösung gegeben oder **3** in Methanol aufgelöst, so reagiert der Carbenkomplex rasch zu **4** (innerhalb von Minuten). Wir nehmen an, daß in einem ersten Schritt das Carbenkohlenstoffatom von der Lewis-Basen angegriffen wird, und in einem zweiten Schritt die Reaktion mit Luftsauerstoff erfolgt. In einer Stickstoffatmosphäre läuft die Reaktion nicht ab. Während des dünnenschichtchromatographischen Reinigungsprozesses wirken wahrscheinlich freie Elektronenpaare von Silanol- und Siloxangruppen an der Kieselgeleroberfläche als Lewis-Basen und bewirken die teilweise Umsetzung von **3** zu **4**. In einer ähnlichen Reaktion setzt sich der elektrophile Methylidenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(=\text{CH}_2)]^+\text{PF}_6^-$ mit Iodosobenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{I}^+ - \text{O}^-$, ein Sauerstoffnucleophil) zu einem η^2 -Formaldehydkomplex^[12] um.

Experimentelles

Eine gelbe Lösung von 100 mg **2b** in 10 mL CH_2Cl_2 wurde auf -78°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{BF}_4]^-$ (25 mg, 1.2 Moläquiv.) in 3 mL CH_2Cl_2 versetzt, wobei die Farbe nach orange umschlägt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und dünnenschichtchromatographisch (Kieselgel) gereinigt. Mit CH_2Cl_2 (40%)/Hexan (60%) als Laufmittel erhält man das Hauptprodukt **3** (großer R_f -Wert; 38 mg (60%) Ausbeute) und das Nebenprodukt **4** (kleiner R_f -Wert; 8 mg (13%) Ausbeute) als orangefarbene, luftstabile Verbindungen.

3: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.31$ – 7.42 (m, 5H; Ph), 5.04 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.4$ Hz, 2H; CH), 4.51 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 2.1$ Hz, 1H; CHPh), 3.08 (dd, 2H; CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 206.4$ (1C; Carben-C), 190.8 (6C; CO), 177.7 (3C; CO), 144.6 (1C; ipso-C), 129.4 (2C; Ph), 128.5 (1C; Ph), 126.8 (2C; Ph), 54.8 (1C), 52.8 (2C), 39.9 (2C); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = $2080(\text{m})$, $2037(\text{vs})$, $2031(\text{vs})$, $2006(\text{m})$, $1992(\text{m})$, $1969(\text{w})$; MS (FAB): m/z : 982; korrekte Elementaranalyse.

4: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.39$ – 7.56 (m, 5H; Ph), 4.97 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 2.4$ Hz, 1H; CHPh), 4.2 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8$ Hz, 2H; CH), 2.99 (d, 2H);

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 181.3$ (1C; CO), 177.5 (4C; CO), 175.8 (2C; CO), 170.9 (2C; CO), 147.3 (1C; ipso-C), 138.3 (1C; C=O), 129.6 (2C; Ph), 128.7 (1C; Ph), 126.8 (2C; Ph), 53.8 (2C), 52.3 (2C), 43.1 (1C); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2087(\text{m}), 2047(\text{s}), 2032(\text{vs}), 2010(\text{m}), 1989(\text{m}), 1961(\text{w})$; (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1515(\text{w})$; MS (FAB): $m/z: 998$; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 22. Januar 1994 [Z 6640]

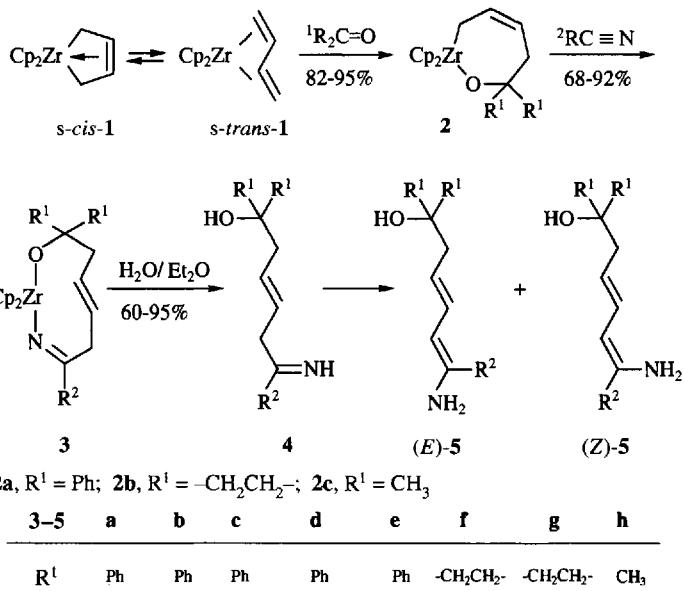
- [1] G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1013; H. Wadeohl, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 247.
- [2] M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1682–1684.
- [3] a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, A. H. Wright, D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 364–366; b) D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, C. E. Housecroft, M. Martinelli, *Organometallics* **1991**, *10*, 1260–1268.
- [4] a) H. Wadeohl, K. Büchner, M. Herrmann, H. Pritzkow, *Organometallics* **1991**, *10*, 861–871; b) H. Wadeohl, K. Büchner, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1294–1295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1259–1260.
- [5] a) M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 481–487; b) M. A. Gallop, Ph. D. Thesis, University of Cambridge, **1988**.
- [6] a) J. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2024–2030; b) N. El Murr, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, C9–C11.
- [7] a) Röntgenstrukturdaten von **3**: $C_{21}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Os}_3$, $M_r = 976.89$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14, keine Standardaufstellung), $a = 8.963(2)$, $b = 16.687(3)$, $c = 15.560(3)$ Å, $\beta = 98.57(3)^\circ$, $V = 2301.3(8)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.820 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1744$, $\lambda(\text{Mo}_K) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{Mo}_K) = 16.57 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293$ K. Die Daten wurden auf einem Stoe-Vierkreis-Diffraktometer gesammelt, 3069 Reflexe im Bereich $7.0 < 2\theta < 45.0^\circ$. Eine semiempirische Absorptionskorrektur (Psi-Scan) wurde angewandt, max./min. Transmissionsfaktoren 1.0 bzw. 0.284. Strukturlösung mit einer Kombination aus Direkten Methoden und Fourier-Differenz-Techniken, verfeinert mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXL-93; G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993); Os-Atome und C-Atome des Phenylrings anisotrop verfeinert (alle H-Atome auf idealisierten Plätzen [C-H 0.96 Å]) gegen $R_1 = 0.068$, $wR_2 = 0.188$ für 2606 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. $R_1 = 0.077$, $wR_2 = 0.210$ für alle Daten. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] a) S.-j. Wang, L. L. Miller, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *145*, 129–137; b) R. D. Adams, G. Chen, J. T. Tanner, *Organometallics* **1990**, *9*, 1530–1538.
- [9] Röntgenstrukturdaten von **4**: $C_{21}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Os}_3$, $M_r = 992.89$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 9.380(2)$, $b = 13.094(3)$, $c = 17.939(4)$ Å, $\beta = 95.68(3)^\circ$, $V = 2192.5(8)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.01 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1776$, $\lambda(\text{Mo}_K) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{Mo}_K) = 17.40 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293$ K. Die Daten wurden auf einem Stoe-Vierkreis-Diffraktometer gesammelt, 2961 Reflexe im Bereich $7.0 < 2\theta < 45.0^\circ$. Strukturlösung mit einer Kombination aus Direkten Methoden und Fourier-Differenz-Techniken, verfeinert mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXL-93; G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993); Os-Atome, C-Atome des Phenylrings und das an das Clustergerüst koordinierte O-Atom anisotrop verfeinert (alle H-Atome auf idealisierten Plätzen [C-H 0.96 Å]) auf $R_1 = 0.054$, $wR_2 = 0.141$ für 2635 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. $R_1 = 0.057$, $wR_2 = 0.145$ für alle Daten [7b].
- [10] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A*, 3. Aufl., Plenum, New York, **1990**, S. 12.
- [11] a) W. D. Harman, D. P. Fairlie, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8223–8227; b) Y.-H. Huang, J. A. Gladysz, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 298–303.
- [12] a) W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Eter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1056–1058; b) W. E. Buhro, S. Georgiou, J. M. Fernández, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1986**, *5*, 956–965.

Eine Templatssynthese stabiler konjugierter primärer Enamine aus Ketonen, Nitrilen und Butadien**

Luis López, Martin Berlekamp, Dorothee Kowalski und Gerhard Erker*

H. Ahlbrecht et al. und andere Arbeitsgruppen haben in den siebziger Jahren gezeigt, daß β -Aryl-substituierte primäre Enamine und ihre Imin-Tautomere im Gleichgewicht bei Raumtemperatur ungefähr in einem äquimolaren Verhältnis vorliegen^[1–3]. Heute weiß man, daß die thermochemische Konjugationsenergie von (heteroatomfreien) Arylalkenen um ca. 2 kcal mol $^{-1}$ geringer anzusetzen ist als die der analogen konjugierten Diene^[4]. Falls das auch für die H_2N -substituierten Systeme gilt, sollten einfache *konjugierte* primäre Enamine im Gleichgewicht deutlich gegenüber ihren Imin-Tautomeren begünstigt sein. Wir haben durch eine Templatssynthese^[5] Verbindungen hergestellt, mit denen dieser grundlegende Zusammenhang experimentell jetzt auch für die Stickstoff-substituierten Gerüste bestätigt wurde. Thermodynamisch kontrolliert können so auf einfache Weise stabile 1-Aminobutadiene erhalten werden, die keine weiteren Enamin-stabilisierenden Substituenten enthalten^[2b].

In den letzten Jahren haben wir gezeigt, daß (Butadien)-zirconocen mit zwei Moläquivalenten Nitril unter Bildung metallacyclischer Neunringverbindungen reagiert, die zu 1,6-Diaminohexatrienen hydrolysiert werden können^[6]. Wir haben jetzt das (Butadien)zirconocen-Reagens **1**^[7] zuerst mit Benzophenon zum Diphenyloxazirconacyclohepten **2a** umgesetzt^[8] und dann ein Äquivalent 4-Methylbenzonitril zugegeben. Bei 60 °C erfolgt innerhalb 18 h die glatte C-C-Verknüpfung zum



[*] Prof. Dr. G. Erker, Dr. L. López, Dipl.-Chem. M. Berlekamp, Dipl.-Chem. D. Kowalski
Organisch-chemisches Institut der Universität Corrensstraße 40, D-48149 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alfried-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung unterstützt. Dr. L. López dankt dem Ministerio de Educacion y Ciencia, Madrid, und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für Forschungsstipendien. Herrn Prof. Dr. W. R. Roth danken wir für interessante Diskussionen und Anregungen.