

## Arbeitsvorschriften

- 2: Eine Suspension von  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_3]$  (207 mg, 0.53 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (30 mL) wurde 30 min bei  $60^\circ\text{C}$  gehalten. Zu der entstandenen burgunderroten Lösung wurde  $\text{NaN}_3$  (34 mg, 0.52 mmol) gegeben und die Mischung anschließend 30 min bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt (Gasentwicklung und Farbänderung zu tiefviolettf.). Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die so erhaltenen Lösungen filtriert mit einer Mischung aus  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) und Pentan (15 mL) überschichtet und langsam auf  $-35^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach Dekantieren der Mutterlauge und Trocknen im Vakuum wurden violette Kristalle von  $2 \cdot 0.25 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (67 mg, 39%) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2.52$  (s, 3H,  $\text{N}_2\text{CCH}_3$ ), 1.99 (s, 30H,  $\text{Cp}^*$ ). Elementaranalyse von  $\text{C}_{22.25}\text{H}_{33.5}\text{Cl}_{4.25}\text{Mo}_2\text{N}_3$  ( $= 2 \cdot 0.25 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): Ber. C 38.48, H 4.86, N 6.05, Cl 22.97; gef. C 38.18, H 4.96, N 5.88, Cl 22.49. Zur röntgenographischen Untersuchung geeignete Kristalle wurden unter Mutterlauge präpariert.
- 3: Eine Suspension von  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_3]$  (351 mg, 0.892 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der entstandenen Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3]_2$  [6] wurde  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  (125  $\mu\text{L}$ , 108 mg, 0.94 mmol) gegeben und die Mischung weitere 30 min bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt (Gasentwicklung und Farbänderung zu smaragd-grün). Eindiffundieren von 50 mL  $n$ -Hexan ergab schwarze Kristalle von  $3 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (124 mg, 43%). ESR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $g = 1.965$ ,  $a_{\text{Mo}} = 46.0$  G. Elementaranalyse von  $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{Cl}_4\text{Mo}_8\text{N}_3$  ( $= 3 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): Ber. C 31.24, H 3.99, N 4.34; gef. C 31.17, H 4.29, N 4.34.

Eingegangen am 7. Juli 1994 [Z 7110]

**Stichworte:** Nitridokomplexe · Molybdänverbindungen · Cyclopentadienylkomplexe

- [1] Übersichtsartikel: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1269–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1297–1313; b) F. Bottomley, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1707–1731.
- [2] a) H. Plenio, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1377–1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1330–1331; b) H. W. Roesky, M. Lücke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 748; c) T. S. Haddad, A. Aistars, J. W. Ziller, N. M. Doherty, *Organometallics* **1993**, *12*, 2420–2422; d) R. W. Marshman, J. M. Shusta, S. R. Wilson, P. A. Shapley *ibid.* **1991**, *10*, 1671–1676; e) T. Glassman, M. G. Vale, R. R. Schrock, *ibid.* **1991**, *10*, 4046–4057.
- [3] a) W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, J. Behm, M. Denk, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C 33–38; b) W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, R. Poli, T. Priermeier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4989–4990.
- [4] K. Seyferth, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, C 19–23.
- [5] Übersichtsartikel: K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955–978.
- [6] F. Abugideiri, G. A. Brewer, J. U. Desai, J. C. Gordon, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3745–3751.
- [7] Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $2 \cdot 1.4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $a = 14.486(3)$ ,  $b = 14.814(2)$ ,  $c = 17.002(3)$  Å,  $\beta = 110.62(1)^\circ$ ,  $V = 3415(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ , Nr. 14. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden unter Mutterlauge präpariert. In der asymmetrischen Einheit sind zusätzlich 1.4 Moleküle  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  enthalten. Strukturlösung durch Patterson-Methoden, 3876 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  zur Volummatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung von 317 Parametern benutzt.  $R = 0.067$ ,  $R_w = 0.072$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**, Kap. 5.
- [9] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *95*, 451–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413–426.
- [10] M. E. Noble, K. Folting, J. C. Huffmann, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3772–3776.
- [11] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th Ed., CRC Press, Cleveland, Ohio, USA, **1976**, F212.
- [12] Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $3 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $a = 16.842(2)$ ,  $b = 18.829(2)$ ,  $c = 19.016(2)$  Å,  $V = 6030.2(12)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Strukturlösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung alternierend durch Volummatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methoden und Differenz-Fourier-Techniken für 615 Parameter und 5979 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.0689$ ,  $R_w = 0.169$ , GOF = 1.102 [7].
- [13] a) J. Schmitte, C. Friebel, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 148–156. b) D. L. Hughes, M. Y. Mohammed, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2013–2019.
- [14] R. A. Wheeler, R. Hoffmann, J. Strähle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5381–5387.
- [15] J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 517–518.

Oligomethylenverbrückte Vitamin-B<sub>12</sub>-Dimere\*\*

Bernhard Kräutler\*, Tomas Dérez, Pingli Liu, Walter Mühlacker, Michael Puchberger, Karl Gruber und Christoph Kratky\*

Professor Karl Schlögl zum 70. Geburtstag gewidmet

Als „reversibel wirkende Quelle eines Alkylradikals“<sup>[1]</sup> oder als Methylgruppenüberträger<sup>[2]</sup> sind metallorganische B<sub>12</sub>-Derivate wie Coenzym B<sub>12</sub> und Methylcobalamin Cofaktoren mit bedeutenden biologischen Rollen. Ihre Stabilität gegenüber protischen Medien sichert metallorganischen B<sub>12</sub>-Derivaten aber auch ein beträchtliches Anwendungspotential in präparativen Radikalreaktionen<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über Oligomethylenverbrückte B<sub>12</sub>-Dimere wie das Tetramethylen-1,4-di-Co<sub>β</sub>-cobalamin **D4**, einen neuen metallorganischen B<sub>12</sub>-Strukturtyp<sup>[4]</sup>. Derartige zweikernige B<sub>12</sub>-Derivate enthalten zwei thermisch und photochemisch labile metallorganische Bindungen und können als „latente“ Alkandiyl-Diradikale aufgefaßt werden<sup>[5]</sup>.

In einer methanolischen Lösung wurde unter Inertgas elektrochemisch hergestelltes Co<sup>1</sup>-Cobalamin mit 0.5 Moläquivalenten 1,4-Dibromobutan versetzt. Ein rascher Farbwechsel von grün nach rot zeigte die Cobalt-Alkylierung an. Nach wäßriger Aufarbeitung unter Lichtschutz erhielt man chromatographisch einheitliches Dimer **D4** in Form tiefroter, prismatischer Kristalle (60% Ausbeute). Zugabe unter Inertgas von 1,4-Dibromobutan in ca. hundertfachem Überschuss zu elektrochemisch hergestelltem Co<sup>1</sup>-Cobalamin führte hingegen, wie erwartet, nahezu ausschließlich zur Bildung des monomeren Co<sub>β</sub>-4-Bromobutyl-cobalamins **M4**, welches nach Kristallisation in ca. 80proz. Ausbeute isoliert werden konnte<sup>[6]</sup>. Mit den homologen 1,5-Dibrompentan und 1,6-Dibromhexan, nicht aber mit 1,3-Dibrompropan<sup>[7]</sup> ließen sich analoge metallorganische B<sub>12</sub>-Dimere herstellen (**D5** in 75% bzw. **D6** in 78% Ausbeute).

Die charakteristischen UV/Vis- und CD-Spektren der Dimeren **D4–D6** und des Monomers **M4** wiesen auf metallorganische B<sub>12</sub>-Derivate mit nur schwachen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren der Dimerhälften hin. In den FAB-Massenspektren traten (neben Fragmentsignalen) die diagnostischen Signale für die Molekül-Ionen auf (z.B. für **D4** bei  $m/z = 2714$ ). In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren reduzierte sich dank einer effektiven  $C_2$ -Symmetrie der Dimeren **D4–D6** die Zahl der chemisch inäquivalenten Protonen (vgl. Abb. 1, Tabelle 1). NMR-spektroskopische Analysen am Dimer **D4** mit homonuklearen (DQF-COSY und ROESY) und heteronuklearen Verschiebungskorrelationen (HMQC und HMBC-Spektren)<sup>[8]</sup> ermöglichten die voll-

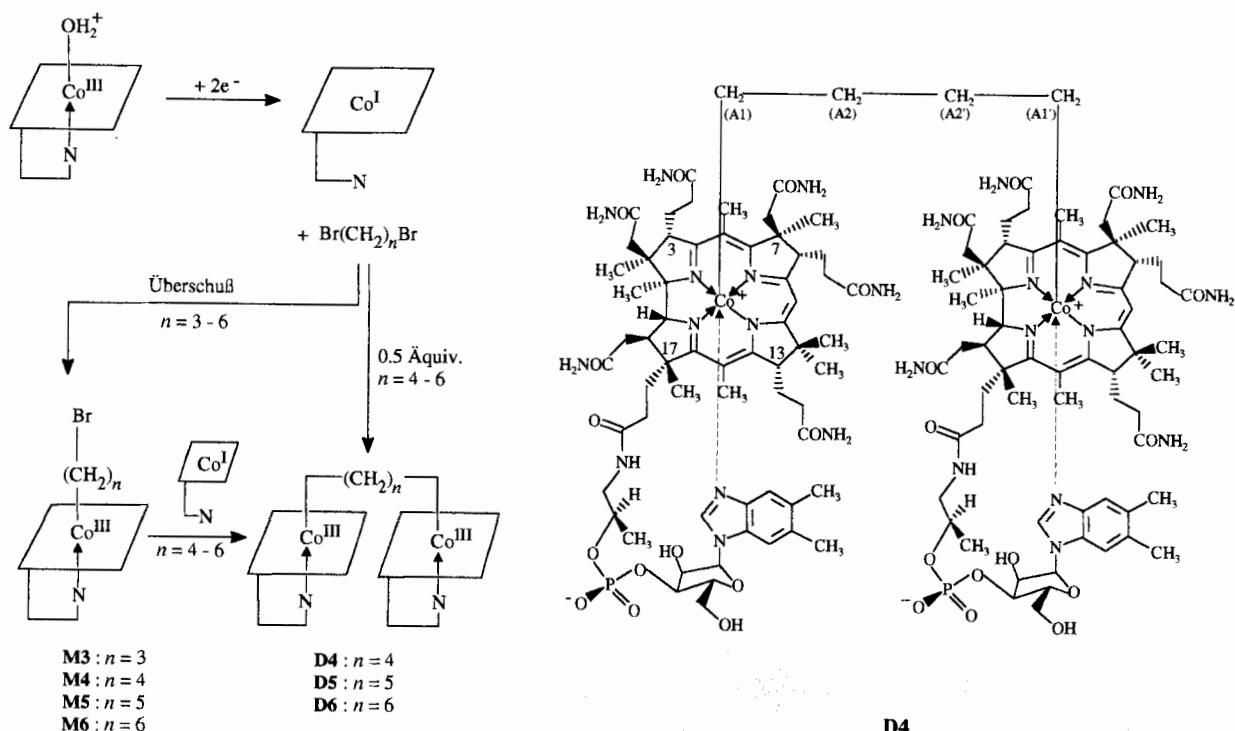
[\*] Prof. Dr. B. Kräutler, Dipl.-Ing. T. Dérez, Dr. M. Puchberger, Mag. W. Mühlacker

Institut für Organische Chemie der Universität Innsbruck 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)  
Telefax: Int. + 512/507-2892

Doz. Dr. C. Kratky, Mag. K. Gruber  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Heinrichstraße 28, A-8010 Graz (Österreich)  
Telefax: Int. + 316/322248

Dr. P. Liu  
Département de Chimie Organique, Université de Genève (Schweiz)

[\*\*] Wir danken Dr. E. Hoffmann (Varian, Darmstadt) und Dr. D. Moskau (Bruker-Spektrospin, Fällanden, Schweiz) für die Aufnahme von 500MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Dr. W. Amrein und R. Häfliger (ETH-Zürich) für FAB-Massenspektren, Herrn H. Hediger und Herrn R. Dohner (ETH-Zürich) für CD-Spektren. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 20.29850.90) und vom Österreichischen Fonds für die Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. P-9334 und P-9542) unterstützt. – FAB = Fast Atom Bombardment, CD = Circular-dichroismus, NOE = Nuclear Overhauser Enhancement, NOBA = *ortho*-Nitrobenzylalkohol.



ständige Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale, so z.B. der hochfeldverschobenen Signale der Protonen der cobaltgebundenen Alkandiylkette (vier breite Signale bei  $\delta = -0.50$  [ $\text{H}_a(\text{A}2)$ ],  $-0.04$  [ $\text{H}_b(\text{A}2)$ ],  $0.20$  [ $\text{H}_a(\text{A}1)$ ] und  $0.97$  [ $\text{H}_b(\text{A}1)$ ]). Die Beobachtung

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten für D4, D5, D6 und M4 [a].

**D4:** rote Kristalle. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 264$  (4.60), 279 (4.53), 289 (4.50), 310s (4.36), 318 (4.38), 373s (4.21), 450s (3.81), 514 (4.13); CD:  $\lambda(\Delta\epsilon) = 252$  ( $-5.76$ ), 270 (19.5), 298 (9.67), 329 ( $-8.23$ ), 355 ( $-18.10$ ), 388 (13.60), 435 ( $-11.10$ ), 496 (17.90), 557 ( $-17.50$ );  $\lambda_0$ : 259, 316, 373, 405, 457, 524;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = -0.50$  (m, 2H),  $-0.04$  (m, 2H),  $0.20$  (m, 2H),  $0.53$  (s, 6H),  $0.97$  (m, 2H),  $1.00$  (s, 6H),  $1.10$  (m, 4H),  $1.23$  (s, 6H),  $1.29$  (d, 6H),  $1.38$  (s + m, 8H),  $1.53$  (s, 6H),  $1.73$  (m, 2H),  $1.8-2.0$  (m, 6H) und  $1.88$  (s, 6H),  $2.0-2.2$  (m, 8H),  $2.24$  (m, 4H),  $2.30$  (s, 12H),  $2.35-2.6$  (m, 4H),  $2.49$  (s, 6H) und  $2.56$  (s, 6H),  $2.63$  (m, 4H),  $2.80$  (m, 2H),  $3.07$  (dd, 2H),  $3.21$  (d, 2H),  $3.49$  (m, 2H),  $3.60-3.80$  (m, 8H),  $3.94$  (d, 2H),  $4.0$  (d, 2H),  $4.17$  (m, 2H),  $4.26$  (m, 2H),  $4.3-4.5$  (m, 4H),  $4.73$  (m, 2H),  $6.08$  (s, 2H),  $6.23$  (d, 2H),  $6.39$  (s, 2H),  $7.06$  (s, 2H),  $7.20$  (s, 2H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta: 16.6$  (2q),  $18.4$  (q),  $18.6$  (q),  $19.9$  (q),  $20.1$  (q),  $20.3$  (q),  $20.6$  (q),  $20.9$  (q),  $22.2$  (q),  $27.4$  (t),  $27.6$  (t),  $28.7$  (t),  $29.1$  (t),  $32.4$  (t),  $32.9$  (t),  $33.0$  (t),  $33.3$  (t),  $33.4$  (t),  $33.6$  (t),  $35.5$  (t),  $36.7$  (t),  $40.6$  (d),  $44.3$  (t),  $45.1$  (t),  $46.4$  (t),  $47.9$  (s),  $48.0$  (s),  $52.0$  (s),  $54.3$  (d),  $57.0$  (d),  $57.5$  (d),  $59.0$  (s),  $62.9$  (t),  $71.1$  (d),  $73.4$  (d),  $75.0$  (d),  $75.9$  (d),  $83.4$  (d),  $87.0$  (s),  $87.5$  (d),  $95.5$  (d),  $105$  (s),  $108$  (s),  $112$  (d),  $120$  (d),  $133$  (2s),  $135$  (s),  $141$  (s),  $143$  (d),  $164$  (s),  $165$  (s),  $171$  (s),  $175$  (s),  $177$  (2s); FAB-MS:  $m/z$  (%): 2716.5 (12), 2715.8 (29), 2714.0 (25), 2657.9 (5), 1330.3 (100) [ $\text{C}_{128}\text{H}_{184}\text{Co}_2\text{N}_{26}\text{O}_{8}\text{P}_2$ :  $m/z = 2713.19$ ].

**D5:** rote Kristalle. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 240$  (4.65), 265 (4.59), 310s (4.39), 318 (4.40), 343 (4.34), 370s (4.22), 450s (3.83), 514 (4.16); CD:  $\lambda(\Delta\epsilon) = 258$  ( $-16.0$ ), 272 (8.5), 287 (3.5), 298 (12.5), 330 ( $-6.5$ ), 358 ( $-16.0$ ), 387 (16.0), 438 ( $-9.5$ ), 498 (12.5), 554 ( $-18.0$ ); FAB-MS:  $m/z$  (%): 2729.5 (8.1), 2728.5 (8.5), 2727.5 (3.7), 2658.6 (3.6), 1330.3 (100) [ $\text{C}_{129}\text{H}_{186}\text{Co}_2\text{N}_{26}\text{O}_{28}\text{P}_2$ :  $m/z = 2727.203$ ].

**D6:** rote Kristalle. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 266$  (4.56), 279 (4.51), 289 (4.49), 310s (4.40), 315 (4.41), 344 (4.34), 370s (4.21), 450s (3.85), 511 (4.17); CD:  $\lambda(\Delta\epsilon) = 256$  ( $-11.7$ ), 298 (10.1), 329 ( $-6.1$ ), 358 ( $-14.4$ ), 388 (14.4), 438 ( $-11.4$ ), 496 (15.5), 555 ( $-16.8$ ); FAB-MS:  $m/z$  (%): 2744.5 (8.7), 2743.5 (6.3), 2741.5 (6.4), 2658.6 (1.7), 1330.3 (100) [ $\text{C}_{130}\text{H}_{188}\text{Co}_2\text{N}_{26}\text{O}_{28}\text{P}_2$ :  $m/z = 2741.22$ ].

**M4:** rote Kristalle. UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 266$  (4.21), 280 (4.16), 289 (4.14), 309 (4.06), 316 (4.06), 343 (3.99), 372s (3.88), 450s (3.53), 512 (3.83); CD:  $\lambda(\Delta\epsilon) = 256$  ( $-8.2$ ), 273 (2.3), 297 (4.6), 327 ( $-2.9$ ), 358 ( $-6.9$ ), 387 (5.7), 438 ( $-5.2$ ), 496 (9.2), 558 ( $-5.0$ ); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1466.2 (32), 1465.2 (28), 1329.3 (100) [ $\text{C}_{66}\text{H}_{96}^{79}\text{BrCoN}_{13}\text{O}_{14}\text{P}$ :  $m/z = 1463.54$ ].

[a] UV/Vis: ca.  $5 \times 10^{-5}$  M in  $\text{H}_2\text{O}$ ; Kontron-Uvikon860; CD-Spektren: ca.  $5 \times 10^{-5}$  M in  $\text{H}_2\text{O}$ ; Jobin-Yvon Dichrograph, Mark III; NMR in  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ca. 26 °C; Varian Unity plus (500 MHz);  $^1\text{H}$ :  $\delta(\text{CD}_3\text{OD}) = 3.35$ ;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{CD}_3\text{OD}) = 49.0$ ; FAB-MS: ZAB-2SEQ (NOBA-Matrix).

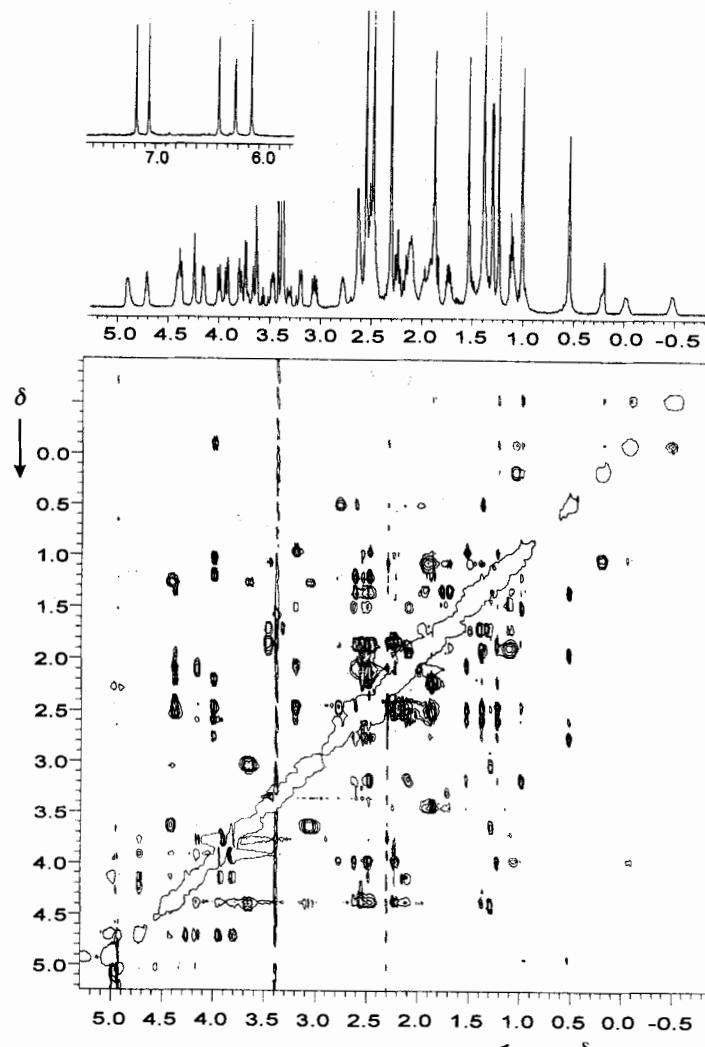


Abb. 1. Oben: 500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von D4 in  $\text{CD}_3\text{OD}$ ; unten: ROESY-Spektrum von D4 in  $\text{CD}_3\text{OD}$  (siehe Text und Tabelle 1 für weitere Details).

von NOE-Effekten zwischen *endo*-seitig corringebundenen Gruppen der metallorganisch verknüpften Cobalaminteile von **D4** (z.B. zwischen dem Singulett bei  $\delta = 1.23$  [ $\text{CH}_3(17\text{B})$ ] und den Signalen bei  $\delta = 2.56$  [s,  $\text{CH}_3(5^1)$ ] und bei  $\delta = 1.85/2.20$  [AB-System,  $\text{CH}_2(7^1)$ ]) wies auf eine durch die Tetramethylenbrücke bedingte räumliche Nähe dieser Gruppen in **D4** hin (vgl. Abb. 1, unten).

Eine Röntgenstrukturanalyse an einem **D4**-Einkristall bestätigte den spektroskopisch abgeleiteten Aufbau dieses Dimers sowie seine effektive  $C_2$ -Symmetrie (Abb. 2)<sup>[9]</sup>. Die Struktur der Cobalamineinheiten von **D4** ist jener von monomeren metallorganischen  $\text{B}_{12}$ -Derivaten ähnlich. Die beiden Cobalaminhälften von **D4**, deren Ligandenebenen praktisch parallel liegen ( $2.3^\circ$  Verkippung), sind bei dazu fast senkrechter Lage der Cobalt-Cobalt-Achse um ca.  $27^\circ$  gegeneinander verdreht. Diese Anordnung ergibt eine praktisch lückenlose Packung der beiden substituierten Corrineinheiten ohne erkennbare innenseitige Spannung der Corrinliganden, da deren (*endo*-seitige) Falzung<sup>[10a]</sup> in **D4** mit  $16.5^\circ$  praktisch gleich jener in Methylcobalamin<sup>[10b]</sup> ist.

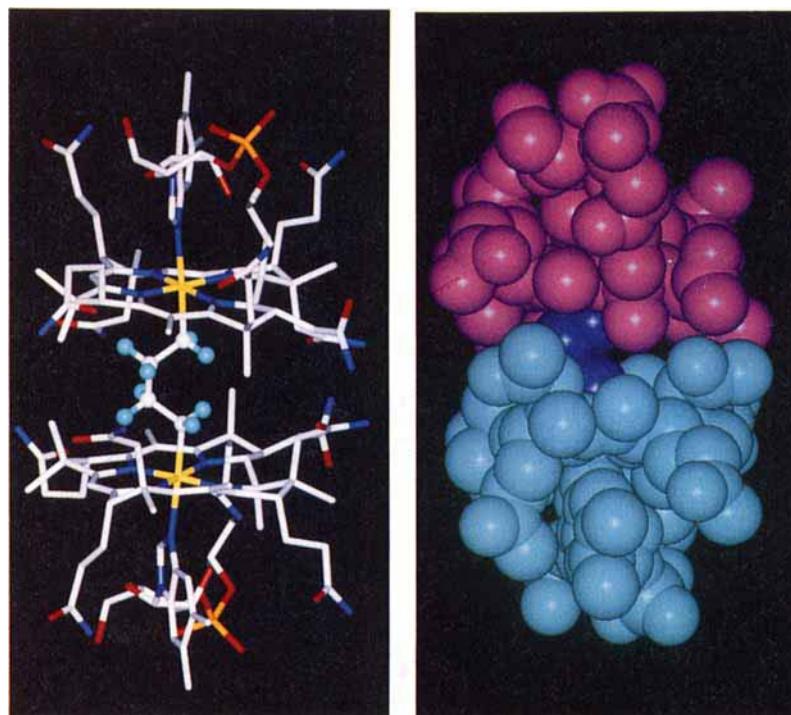


Abb. 2. Struktur des Dimers **D4** im Kristall nach einer Röntgenstrukturanalyse [9]. Links: Kugel-Stab-Modell; rechts: Kalottenmodell.

Die Tetramethylenkette verbrückt die beiden Cobaltzentren mit einem Co-Co-Abstand von  $6.95\text{ \AA}$  und ist seitlich durch die *endo*-seitig gelegenen Corrinsubstituenten abgeschirmt. Bei allseits nahezu gestaffelter Anordnung in der Tetramethylenkette liegen die beiden  $2.00\text{ \AA}$  langen metallorganischen Bindungen antiperiplanar zur zentralen  $\text{C}(A2)-\text{C}(A2')$ -Bindung. Der Torsionswinkel um letztere beträgt  $50(2)^\circ$ , womit dort eine für offenkettige Systeme ungewöhnliche, synclinale Konformation beobachtet wird.

Orientierende Thermolyseexperimente ergaben keinen Hinweis auf eine die Zersetzung beschleunigende Spannung in **D4**, welches sich in einer sauerstofffreien Ethylenglykol-Lösung bei  $110^\circ\text{C}$  etwa fünf- bzw. achtmal langsamer zersetzte als die homologen Dimere **D5** und **D6**<sup>[11]</sup>. Aus **D5** und **D6** entstanden in

sauerstofffreier Lösung  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Cobalamin (UV/Vis) und Cyclopentan bzw. Cyclohexan ( $^1\text{H-NMR}$ ), die Photolyse von **D5** (sauerstofffreie wässrige Lösung, Raumtemperatur) ergab ebenfalls Cyclopentan ( $^1\text{H-NMR}$ , GC/MS) und  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Cobalamin (UV/Vis)<sup>[12]</sup>. Die Bildung der Cycloalkane aus den Penta- bzw. Hexamethylenbrücken von **D5** und **D6** beruht auf einem bislang undokumentierten, thermodynamisch günstigen Weg der Knüpfung einer C-C-Bindung durch homolytische Substitution: Angriff eines Alkylradikals am gesättigten Kohlenstoffatom eines metallorganisch gebundenen Alkylliganden (unter Abspaltung eines  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Corrins).

Zweikernige metallorganische Komplexe mit Oligomethylenbrücken zwischen den Metallzentren versprechen häufig ungewöhnliche Reaktivitäten<sup>[5, 13]</sup>. Im Dimer **D4** dürfte der Brückenligand, konstitutionsbedingt, konformativ gespannt sein, was hier auf intramolekulare Packungseffekte zurückgeführt werden kann. Damit existiert in **D4** eine Situation, die modellhaft mögliche Mechanismen der Aktivierung in Enzymen<sup>[1, 14]</sup> aufzeigt.

Oligomethylenverbrückte  $\text{B}_{12}$ -Dimere wie **D5** und **D6** ermöglichen darüber hinaus das aus mechanistischer und biologischer Sicht<sup>[15]</sup> nicht uninteressante Studium der Bildung von C-C-Bindungen durch Reaktionen von Alkylradikalen mit Alkylmetall-Funktionen. Sie eröffnen, unter milden Bedingungen und in wässrigem Milieu, einen einfachen Zugang zu einem interessanten dynamischen Bereich der Radikalchemie: Die thermisch und mit sichtbarem Licht auslösbarer Homolyse der zwei metallorganischen Bindungen setzt (formal) zwei organische Radikalzentren frei; abhängig von der Abfolge der Homolyseschritte (zeitlich getrennt oder synchron) entstehen aus der Oligomethylenbrücke (intermediär) ein metallorganisch gebundenes Alkylradikal oder ein  $1,\omega$ -Alkandiyl-Diradikal.

#### Experimentelles

**D4:** Unter Luftausschluß (Handschuhkasten,  $<10\text{ ppm O}_2$ ) wurden  $100\text{ mg}$  ( $7.23 \times 10^{-5}\text{ mol}$ ) Aquacobalaminchlorid (Roussel Uclaf Apyrogen) im Kathodenraum in  $4\text{ mL}$   $0.1\text{ M}$  Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in Methanol gelöst und unter Röhren an einer Quecksilber-Kathode bei  $-1.1\text{ V}$  gegenüber  $0.1\text{ M}$  Kalomel-Referenzelektrode reduziert (Reststrom etwa  $0.05\text{ mA}$ ). Die Lösung enthielt dann  $\text{Co}^{\text{I}}$ -Cobalamin (UV/Vis). Unter Lichtausschluß wurden  $4.3\text{ }\mu\text{L}$  (0.5 Moläquivalente) 1,4-Dibrombutan zugespritzt und bei  $-1.0\text{ V}$  weiterreduziert (Gesamtladungsverbrauch:  $16.5\text{ C}$ ; theor.:  $14.0\text{ C}$ ). Bei stark reduziertem Licht wurde die Lösung zu etwa  $20\text{ mL}$  destilliertem Wasser gegeben und dreimal mit je  $20\text{ mL}$  Dichlormethan extrahiert. Die tiefrote wässrige Phase wurde eingeengt. Das Dimer **D4** kristallisierte bei  $0-5^\circ\text{C}$  aus konz. wässrigen Lösungen aus:  $58.5\text{ mg}$  **D4** (60% Ausbeute).

**D5** wurde wie **D4** hergestellt, allerdings mit 0.5 Äquivalenten 1,5-Dibrompentan. Kristallisation aus Wasser/Aceton ergab  $74\text{ mg}$  (75%) **D5**.

**D6** wurde wie **D4** hergestellt, allerdings mit 0.5 Äquivalenten 1,6-Dibromhexan. Kristallisation aus Wasser/Aceton ergab  $78\text{ mg}$  (78.5%) **D6**.

**M4** wurde wie **D4** hergestellt, allerdings unter Zugabe von 100 Äquivalenten 1,4-Dibrombutan am Anfang der elektrochemischen Reduktion bei  $-1.0\text{ V}$ . Man erhielt  $83.5\text{ mg}$  (79%) **M4** (aus Wasser/Aceton).

Eingegangen am 21. Juli 1994 [Z 7152]

**Stichworte:** Alkandiyl-verbrückte Komplexe · Cobaltverbindungen · Vitamin  $\text{B}_{12}$

- [1] a) J. Halpern, *Science* **1985**, *227*, 869-875; b) B. T. Golding, D. N. R. Rao in *Enzyme Mechanism* (Hrsg.: M. I. Page, A. Williams), Royal Society of Chemistry, London, **1987**, S. 404.  
 [2] a) R. G. Matthews, V. J. Banerjee, S. W. Ragsdale, *Bio Factors* **1990**, *2*, 147; b) B. Kräutler in *The Biological Alkylation of Heavy Elements* (Hrsg.: P. J. Craig, F. Glockling), Royal Society of Chemistry, London, **1988**, S. 168.

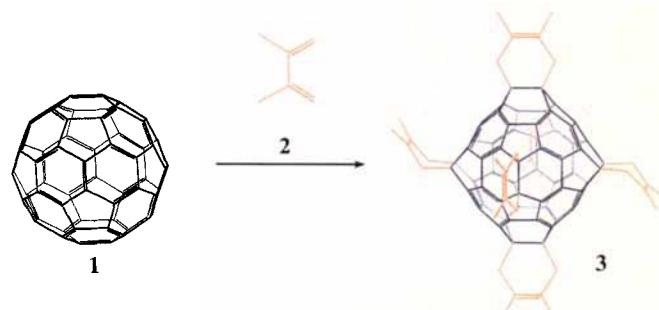
- [3] S. Busato, O. Tinembart, Z. Thang, R. Scheffold, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3155–3166.
- [4] Die Bildung des Dimers **D4** durch Reaktion von  $\text{Co}^{\text{I}}$ -Cobalamin mit 1,4-Dibrombutan wurde bereits 1964 vorgeschlagen, ein Nachweis für seine Struktur wurde damals aber nicht erbracht: E. L. Smith, L. Mervin, P. W. Muggleton, A. W. Johnson, N. Shaw, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1974**, 565–574.
- [5] a) Zusammenfassungen über Alkandiyli-verbrückte Komplexe: C. P. Casey, J. D. Audett, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 339–352; W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *107*, 969–996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923; b) Alkandiyli-verbrückte porphinoide Eisenkomplexe: K. Shin, B.-S. Yu, H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 889–890; c) oligomethylenverbrückte, dimere Cobaloxime: K. P. Finch, J. R. Moss, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 253–266.
- [6] Auch die Zugabe eines Moläquivalents von  $\text{Co}^{\text{I}}$ -4'-Brombutylcobalamin **M4** zu einer Lösung von elektrochemisch hergestelltem  $\text{Co}^{\text{I}}$ -Cobalamin führte zur Bildung des Dimers **D4** (ca. 70% Ausbeute); bei Verwendung von  $\text{Co}^{\text{I}}$ -3'-Brompropylcobalamin **M3** konnte lediglich Desalkylierung beobachtet werden.
- [7] Eine Verbrückung durch eine Trimethylengruppe sollte zu beträchtlicher Spannung führen (vgl. Diskussion in Lit. [4]).
- [8] NMR-Techniken: Siehe z.B.: H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 490; DQF-COSY (Double Quantum Filtered Correlation Spectroscopy): U. Piantini, W. O. Sorenson, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6800; ROESY (Rotating Frame Nuclear Overhauser Spectroscopy): A. A. Bothner-By, R. L. Stephens, J. M. Lee, *ibid.* **1984**, *106*, 811; HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation): M. F. Summers, G. L. Marzilli, A. Bax, *ibid.* **1986**, *108*, 4285; HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation): A. Bax, M. F. Summers, *ibid.* **1986**, *108*, 2093.
- [9] a) Röntgenstrukturanalyse von **D4** · 63  $\text{H}_2\text{O}$ : prismatische Kristalle aus  $\text{H}_2\text{O}$ , Raumgruppe  $P4_32_12$ ,  $a = 16.135(4)$  Å,  $c = 70.902(14)$  Å,  $V = 18461(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.385 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 2.48 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 88(2)$  K. Datensammlung an modifiziertem STOE-Vierkreisdiffraktometer ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung  $\lambda = 1.5418$  Å, Ni-Filter); Strukturbestimmung mit 12540 gemessenen Reflexen, davon 11389 symmetriuneutral abhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0616$ ); Strukturlösung mittels Patterson-Methoden; Verfeinerung gegen  $F_{\text{o}}^2$ ,  $\omega R_2 = 0.275$  für alle 11389 Reflexe ( $\omega^{-1} = \sigma^2(F_{\text{o}}^2) + (0.18 P)^2$ ,  $P = 1/3 \text{ max } (0, F_{\text{o}}^2) + 2/3 F_{\text{c}}^2$ );  $R_1 = 0.097$  für 6263 Reflexe ( $F_{\text{o}}^2 > 4\sigma(F_{\text{o}}^2)$ ); empirische Absorptions- und Volumenkorrektur [9d], verwendete Computerprogramme in Lit. [9a–d]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. b) SHELXTL 4.1, Siemens Crystallographic Research System, 1990; c) SHELXL-93: G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993; d) DIFABS: N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [10] a) V. B. Pett, M. N. Liebman, P. Murray-Rust, K. Prasad, J. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3207; b) M. Rossi, J. P. Glusker, L. Randaccio, M. F. Summers, P. J. Toscano, L. G. Marzilli, *ibid.* **1985**, *109*, 7894.
- [11] Zersetzungsraten [ $\text{s}^{-1}$ ] bei der Thermolyse ( $110^{\circ}\text{C}$ , Ethylenglykol): **D4**:  $\lg k = -4.09$ ; **D5**:  $\lg k = -3.38$ ; **D6**:  $\lg k = -3.17$ .
- [12] Eine Bildung von Cyclohexan konnte interessanterweise bei orientierenden Photolyseexperimenten an **D6** nicht nachgewiesen werden.
- [13] Siehe beispielsweise H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547.
- [14] J. Rétey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 573–579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 355.
- [15] D. Arigoni, P. K. Galliker, unveröffentlicht; vgl. P. K. Galliker „Zur Biosynthese der Etherlipide aus Methanobacterium thermoautotrophicum“, Dissertation ETH-Zürich, Nr. 9119, 1990.

## Ein hochsymmetrisches Produkt einer sechsfa-chen [4 + 2]-Cycloaddition des $\text{C}_{60}$ -Fullerenes\*\*

Bernhard Kräutler\* und Josef Maynollo

Die Fullerene<sup>[1]</sup> sind faszinierende Kohlenstoffgerüste für endo- und exohedrale chemische Modifizierungen<sup>[2, 3]</sup>. Aufgrund ihres sphärischen Aufbaus aus regelmäßig angeordneten, ungesättigten Kohlenstoffzentren sind sie dreidimensional funktionalisierbar. Eine größere Zahl außenseitig monofunktionalisierter Fullerenderivate ist in den letzten Jahren in präparativem Maßstab hergestellt worden<sup>[3, 4]</sup>. Eine Komplikation bei der Synthese von Mehrfachadditionsprodukten ist die Problematik der Regioselektivität am Fullerengerüst<sup>[5, 6]</sup>. Bei metallorganischen Fullerenderivaten gelang die Herstellung von spezifischen (oft thermisch labilen und oxidationsempfindlichen) Zweifach- und Sechsachaddukten<sup>[7]</sup>. Wir beschäftigen uns mit der Diels-Alder-Reaktion von Fullerenen<sup>[4]</sup> und berichten hier über einen Kohlenwasserstoff mit ungewöhnlichen Symmetrieeigenschaften, der durch eine bemerkenswert regioselektive sechsfasche [4 + 2]-Cycloaddition eines 1,3-Diens an das  $\text{C}_{60}$ -Fulleren herstellbar ist.

Eine Ar-gesättigte Lösung von  $\text{C}_{60}$ -Fulleren **1** und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien **2** (Überschuss) in 1,2-Dichlorbenzol durchlief beim mehrtägigen Erhitzen unter Lichtausschluß einen Farbwechsel von rotviolett über braun nach hellem rotorange, wobei sich neben anderen, teils farbigen Produkten<sup>[8]</sup> das praktisch farblose Hexaadditionsprodukt **3** bildete<sup>[9]</sup>. Das Produktgemisch wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt. Eine einheitliche Probe des Hexaadditionsproduktes **3** ließ sich in 26% Ausbeute isolieren, seine Struktur ist spektroskopisch gesichert.



Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **3** finden sich nur zwei Singulets bei  $\delta = 1.85$  und  $2.90$ , seiner jeweils symmetriäquivalenten zwölf Methyl- bzw. Methylengruppen<sup>[10]</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3** treten nur sechs Signale auf: bei  $\delta = 19.1$ ,  $45.7$  und  $129.0$  die drei der zwölf symmetriäquivalenten Kohlenstoffzentren der sechs [2]Butenobrücken, bei  $\delta = 60.1$ ,  $142.0$  und  $152.0$  die drei der zwölf- bzw. zweimal vierundzwanzig (unterschiedlich) symmetriäquivalenten gesättigten bzw. ungesättigten Fullerene-Kohlenstoffzentren<sup>[10]</sup>. Die C-C-Konnektivität

[\*] Prof. Dr. B. Kräutler, Mag. J. Maynollo  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)  
Telefax: Int. + 512/507 2892

[\*\*] Wir danken Dr. Robert Konrat und Mag. Walter Mühlacker für NMR-Spektren, Rolf Häfliger und Dr. Walter Amrein (ETH-Zürich) für FAB-Massenspektren, Dr. Ludwig Call für hilfreiche Kommentare, Mag. Michael Schranz und Dr. Michael Puchberger für Literaturdaten und der Fluka AG (Buchs, Schweiz) für eine Probe  $\text{C}_{60}$ . – FAB = Fast Atom Bombardment, NOBA = *ortho*-Nitrobenzylalkohol.