

Arbeitsvorschriften

2: Eine Suspension von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}_3]$ (207 mg, 0.53 mmol) in CH_3CN (30 mL) wurde 30 min bei 60 °C gehalten. Zu der entstandenen burgunderroten Lösung wurde NaN_3 (34 mg, 0.52 mmol) gegeben und die Mischung anschließend 30 min bei 25 °C gerührt (Gasentwicklung und Farbänderung zu tiefviolett). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert, die so erhaltene Lösung filtriert, mit einer Mischung aus Et_2O (15 mL) und Pentan (15 mL) überschichtet und langsam auf –35 °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. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 2.52 (s, 3 H, N_2CCH_3), 1.99 (s, 30 H, 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 CH_2Cl_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 μL , 108 mg, 0.94 mmol) gegeben und die Mischung weitere 30 min bei 25 °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 (CH_2Cl_2 , 25 °C): g = 1.965, a_{Mo} = 46.0 G. Elementaranalyse von $\text{C}_{12}\text{H}_{64}\text{Cl}_{14}\text{Mo}_5\text{N}_3$ ($= 3 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$): 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*, C33–38; 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*, C19–23.
- [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, β = 110.62(1)°, V = 3415(1) Å³, Z = 4, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, Nr. 14. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden unter Mutterlauge präpariert. In der asymmetrischen Einheit sind zusätzliche 1.4 Moleküle CH_2Cl_2 enthalten. Strukturlösung durch Patterson-Methoden, 3876 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ zur Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-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 CB21EZ, 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) Å³, Z = 4, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, Strukturlösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung alternierend durch Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-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. Friebe, 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-B₁₂-Dimere**

Bernhard Kräutler*, Tomas Déder, Pingli Liu, Walter Mühlecker, Michael Puchberger, Karl Gruber und Christoph Kratky*

Professor Karl Schlögl zum 70. Geburtstag gewidmet

Als „reversibel wirkende Quelle eines Alkylradikals“^[1] oder als Methylgruppenüberträger^[2] sind metallorganische B₁₂-Derivate wie Coenzym B₁₂ und Methylcobalamin Cofaktoren mit bedeutenden biologischen Rollen. Ihre Stabilität gegenüber protischen Medien sichert metallorganischen B₁₂-Derivaten aber auch ein beträchtliches Anwendungspotential in präparativen Radikalreaktionen^[3]. Wir berichten hier über Oligomethylenverbrückte B₁₂-Dimere wie das Tetramethylen-1,4-di-Co_B-cobalamin **D4**, einen neuen metallorganischen B₁₂-Strukturtyp^[4]. Derartige zweikernige B₁₂-Derivate enthalten zwei thermisch und photochemisch labile metallorganische Bindungen und können als „latente“ Alkandiyl-Diradikale aufgefaßt werden^[5].

In einer methanolischen Lösung wurde unter Inertgas elektrochemisch hergestelltes Co^I-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^I-Cobalamin führte hingegen, wie erwartet, nahezu ausschließlich zur Bildung des monomeren Co_B-4-Bromobutylcobalamins **M4**, welches nach Kristallisation in ca. 80proz. Ausbeute isoliert werden konnte^[6]. Mit den homologen 1,5-Dibrompentan und 1,6-Dibromhexan, nicht aber mit 1,3-Dibrompropan^[7] ließen sich analoge metallorganische B₁₂-Dimere herstellen (**D5** in 75% bzw. **D6** in 78% Ausbeute).

Die charakteristischen UV/Vis- und CD-Spektren der Dimere **D4–D6** und des Monomers **M4** wiesen auf metallorganische B₁₂-Derivate mit nur schwachen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren der Dimerhälften hin. In den FAB-Massenspektren traten (neben Fragmentensignalen) 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 C₂-Symmetrie der Dimere **D4–D6** die Zahl der chemisch inäquivalenten Protonen (vgl. Abb. 1, Tabelle 1). NMR-spektroskopische Analysen am Dimer **D4** mit homonuclearen (DQF-COSY und ROESY) und heteronuclearen Verschiebungskorrelationen (HMOC und HMBC-Spektren)^[8] ermöglichten die voll-

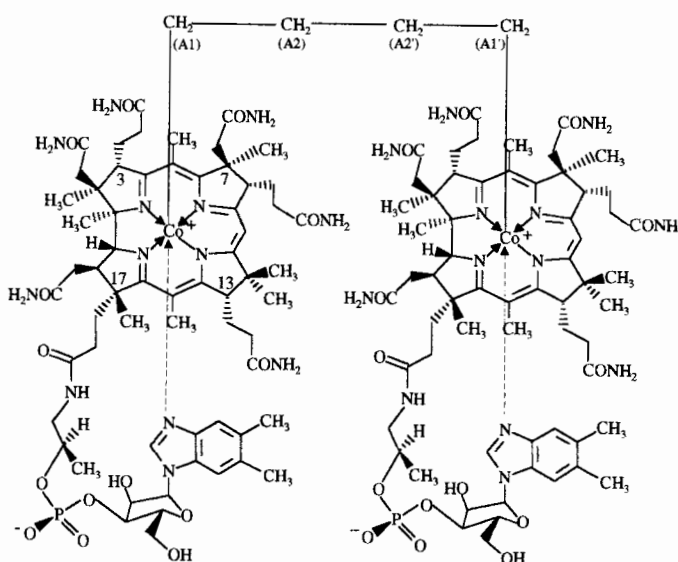
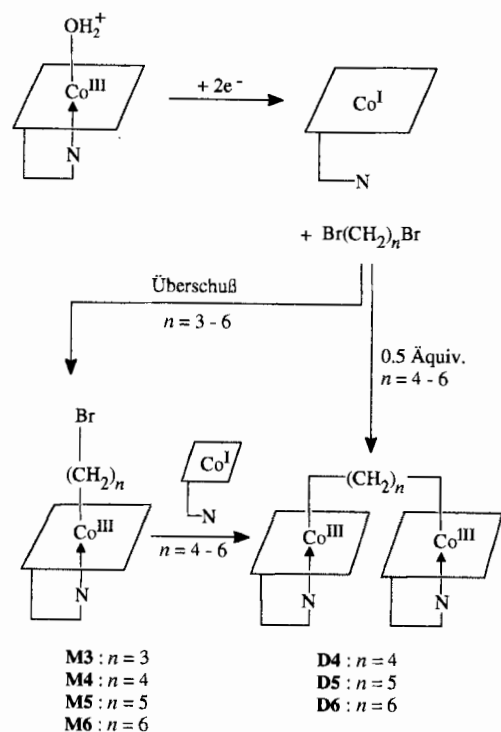
[*] Prof. Dr. B. Kräutler, Dipl.-Ing. T. Déder, Dr. M. Puchberger, Mag. W. Mühlecker

Institut für Organische Chemie der Universität
Innrain 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-Spektroskopie, Fällanden, Schweiz) für die Aufnahme von 500 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Dr. W. Amrein und R. Häfner (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 Forschungsförderungsfonds (Projekt-Nr. P-9334 und P-9542) unterstützt. – FAB = Fast Atom Bombardment, CD = Circular dichroismus, NOE = Nuclear Overhauser Enhancement, NOBA = ortho-Nitrobenzylalkohol.



D4

ständige Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale, so z.B. der hochfeldverschobenen Signale der Protonen der cobaltgebundenen Alkandiylkette (vier breite Signale bei $\delta = -0.50$ [$\text{H}_a(\text{A2})$], -0.04 [$\text{H}_b(\text{A2})$], 0.20 [$\text{H}_a(\text{A1})$] und 0.97 [$\text{H}_b(\text{A1})$]). Die Beobachtung

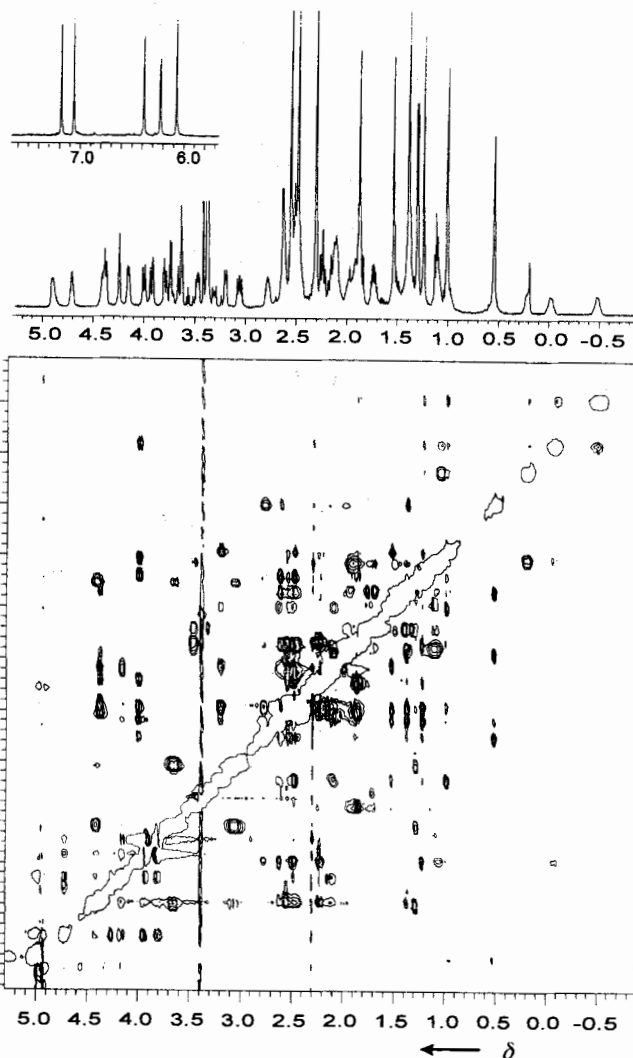
Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten für **D4**, **D5**, **D6** und **M4** [a].

D4: rote Kristalle. UV/Vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{lge}) = 264$ (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); λ_0 : 259, 316, 373, 405, 457, 524; ^1H -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}C -NMR: δ : 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) [$\text{C}_{128}\text{H}_{184}\text{Co}_2\text{N}_{26}\text{O}_{38}\text{P}_2$; $m/z = 2713.19$].

D5: rote Kristalle. UV/Vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{lge}) = 240$ (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) [$\text{C}_{129}\text{H}_{186}\text{Co}_2\text{N}_{26}\text{O}_{38}\text{P}_2$; $m/z = 2727.203$].

D6: rote Kristalle. UV/Vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{lge}) = 266$ (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) [$\text{C}_{130}\text{H}_{188}\text{Co}_2\text{N}_{26}\text{O}_{38}\text{P}_2$; $m/z = 2741.22$].

M4: rote Kristalle. UV/Vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{lge}) = 266$ (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(32), 1329.3(100) [$\text{C}_{66}\text{H}_{96}^{79}\text{BrCoN}_{13}\text{O}_{14}\text{P}$; $m/z = 1463.54$].

Abb. 1. Oben: 500 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **D4** in CD_3OD ; unten: ROESY-Spektrum von **D4** in CD_3OD (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)^[9]. Die Struktur der Cobalamineinheiten von **D4** ist jener von monomeren metallorganischen B_{12} -Derivaten ähnlich. Die beiden Cobalaminhälften von **D4**, deren Ligandenebenen praktisch parallel liegen (2.3° Verkipfung), sind bei dazu fast senkrechter Lage der Cobalt-Cobalt-Achse um ca. 27° gegeneinander verdreht. Diese Anordnung ergibt eine praktisch lückenlose Packung der beiden substituierten Corrineinheiten ohne erkennbare innenseitige Spannung der Corrinliganden, da deren (*endo*-seitige) Faltung^[10a] in **D4** mit 16.5° praktisch gleich jener in Methylcobalamin^[10b] ist.

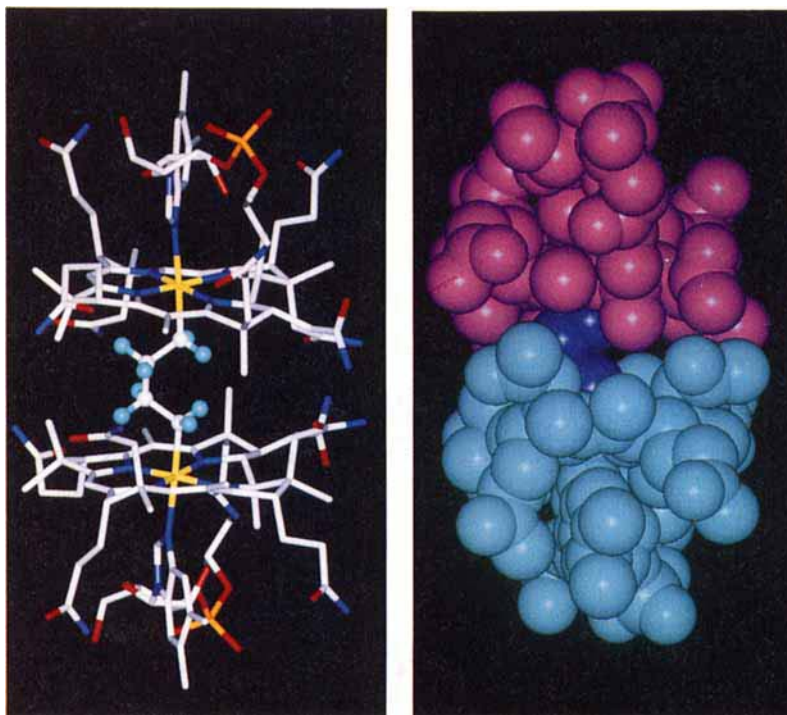


Abb. 2. Struktur des Dimers **D4** im Kristall nach einer Röntgenstrukturanalyse [9]. Links: Kugel-Stab-Modell; rechts: Kalottenmodell.

Die Tetramethylenkette verbrückt die beiden Cobaltzentren mit einem Co-Co-Abstand von 6.95 \AA und ist seitlich durch die *endo*-seitig gelegenen Corrinsubstituenten abgeschirmt. Bei allseits nahezu gestaffelter Anordnung in der Tetramethylenkette liegen die beiden 2.00 \AA langen metallorganischen Bindungen antiperiplanar zur zentralen C(A2)-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°C etwa fünf- bzw. achtmal langsamer zersetzte als die homologen Dimere **D5** und **D6**^[11]. Aus **D5** und **D6** entstanden in

sauerstofffreier Lösung Co^{II} -Cobalamin (UV/Vis) und Cyclopentan bzw. Cyclohexan (^1H -NMR), die Photolyse von **D5** (sauerstofffreie wässrige Lösung, Raumtemperatur) ergab ebenfalls Cyclopentan (^1H -NMR, GC/MS) und Co^{II} -Cobalamin (UV/Vis)^[12]. 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 Alkyliganden (unter Abspaltung eines Co^{II} -Corrins).

Zweikernige metallorganische Komplexe mit Oligomethylenbrücken zwischen den Metallzentren versprechen häufig ungewöhnliche Reaktivitäten^[5, 13]. 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^[1, 14] aufzeigt.

Oligomethylenverbrückte B_{12} -Dimere wie **D5** und **D6** ermöglichen darüber hinaus das aus mechanistischer und biologischer Sicht^[15] 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 auslösbare Homolyse der zwei metallorganischen Bindungen setzt (formal) zwei organische Radikalliganden 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 mg ($7.23 \times 10^{-5} \text{ mol}$) Aquacobalaminchlorid (Roussel Uclaf Apyrogen) im Kathodenraum in 4 mL 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in Methanol gelöst und unter Rühren an einer Quecksilber-Kathode bei -1.1 V gegenüber 0.1 M Kalomel-Referenzelektrode reduziert (Reststrom etwa 0.05 mA). Die Lösung enthielt dann Co^{I} -Cobalamin (UV/Vis). Unter Lichtausschluß wurden 4.3 \mu L (0.5 Moläquivalente) 1,4-Dibrombutan zugespritzt und bei -1.0 V weiterreduziert (Gesamtladungsverbrauch: 16.5 C ; theor.: 14.0 C). Bei stark reduziertem Licht wurde die Lösung zu etwa 20 mL destilliertem Wasser gegeben und dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die tiefrote wässrige Phase wurde eingengt. Das Dimer **D4** kristallisierte bei $0-5^\circ\text{C}$ aus konz. wässrigen Lösungen aus: 58.5 mg D4 (60% Ausbeute).

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

D6 wurde wie **D4** hergestellt, allerdings mit 0.5 Äquivalenten 1,6-Dibromhexan. Kristallisation aus Wasser/Aceton ergab 78 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 V . Man erhielt 83.5 mg (79%) **M4** (aus Wasser/Aceton).

Eingegangen am 21. Juli 1994 [Z 7152]

Stichworte: Alkandiyl-verbrückte Komplexe · Cobaltverbindungen · Vitamin 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.

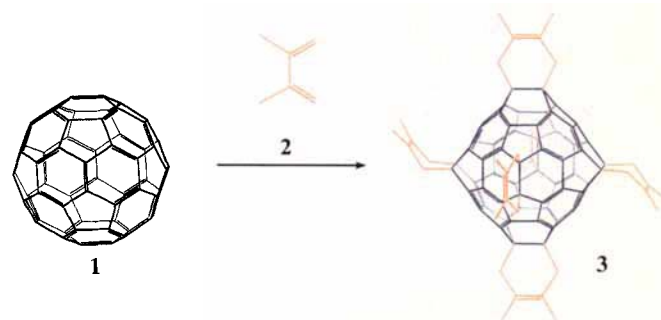
- [3] S. Busato, O. Tinembart, Z. Thang, R. Scheffold, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3155–3166.
- [4] Die Bildung des Dimers **D4** durch Reaktion von Co^I-Cobalamin mit 1,4-Dibrombutan wurde bereits 1964 vorgeschlagen, ein Nachweis für seine Struktur wurde damals aber nicht erbracht: E. L. Smith, L. Mervin, P. W. Muggleton, A. W. Johnson, N. Shaw, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1974**, *565*–574.
- [5] a) Zusammenfassungen über Alkandiyl-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) Alkandiyl-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 Co₉-4'-Brombutylcobalamin **M4** zu einer Lösung von elektrochemisch hergestelltem Co^I-Cobalamin führte zur Bildung des Dimers **D4** (ca. 70% Ausbeute); bei Verwendung von Co₉-3'-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. Sorensen, 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 H₂O: prismatische Kristalle aus H₂O, Raumgruppe *P*₄₁2₁2, *a* = 16.135(4), *c* = 70.902(14) Å, *V* = 18461(7) Å³, *Z* = 4, *ρ*_{calc} = 1.385 g cm⁻³, *μ*(Cu_{Kα}) = 2.48 mm⁻¹, *T* = 88(2) K. Datensammlung an modifiziertem STOE-Vierkreisdiffraktometer (Cu_{Kα}-Strahlung *λ* = 1.5418 Å, Ni-Filter); Strukturbestimmung mit 12540 gemessenen Reflexen, davon 11389 symmetrieunabhängig (*R*_{int} = 0.0616); Strukturlösung mittels Patterson-Methoden; Verfeinerung gegen *F*_o², *ωR*₂ = 0.275 für alle 11389 Reflexe (*ω*⁻¹ = *σ*²(*F*_o²) + (0.18 *P*)², *P* = 1/3 max (0, *F*_o²) + 2/3 *F*_o²); *R*₁ = 0.097 für 6263 Reflexe (*F*_o² > 4σ(*F*_o²)); 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 [s⁻¹] bei der Thermolyse (110 °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*, 573–379; *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 sechsfachen [4 + 2]-Cycloaddition des C₆₀-Fullerens**

Bernhard Kräutler* und Josef Maynollo

Die Fullerene^[1] sind faszinierende Kohlenstoffgerüste für endo- und exohedrale chemische Modifizierungen^[2, 3]. 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^[3, 4]. Eine Komplikation bei der Synthese von Mehrfachadditionsprodukten ist die Problematik der Regioselektivität am Fullerengerüst^[5, 6]. Bei metallorganischen Fullerenderivaten gelang die Herstellung von spezifischen (oft thermisch labilen und oxidationsempfindlichen) Zweifach- und Sechsfachaddukten^[7]. Wir beschäftigen uns mit der Diels-Alder-Reaktion von Fullerenen^[4] und berichten hier über einen Kohlenwasserstoff mit ungewöhnlichen Symmetrieeigenschaften, der durch eine bemerkenswert regioselektive sechsfache [4 + 2]-Cycloaddition eines 1,3-Diens an das C₆₀-Fulleren herstellbar ist.

Eine Ar-gesättigte Lösung von C₆₀-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^[8] das praktisch farblose Hexaadditionsprodukt **3** bildete^[9]. 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 ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **3** finden sich nur zwei Singulets bei δ = 1.85 und 2.90, seiner jeweils symmetrieäquivalenten zwölf Methyl- bzw. Methylengruppen^[10]. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **3** treten nur sechs Signale auf: bei δ = 19.1, 45.7 und 129.0 die drei der zwölf symmetrieäquivalenten Kohlenstoffzentren der sechs [2]Butenobrücken, bei δ = 60.1, 142.0 und 152.0 die drei der zwölf- bzw. zweimal vierundzwanzig (untereinander) symmetrieäquivalenten gesättigten bzw. ungesättigten Fulleren-Kohlenstoffzentren^[10]. 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. + 512/5072892

** Wir danken Dr. Robert Konrat und Mag. Walter Mühlecker 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 C₆₀. – FAB = Fast Atom Bombardment, NOBA = ortho-Nitrobenzylalkohol.