

die Reaktionen (6), welche in der Gasphase endotherm sind



( $\Delta H^\circ(6) = 3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\text{X} = \text{H}$ ;  $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\text{X} = \text{CH}_3$ ;  $4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\text{X} = \text{F}$ ). Neben dem eindeutigen Beweis der  $\text{CO}_2$ -Aktivierung durch einen Koordinationsmechanismus demonstrieren diese Resultate die Möglichkeit, daß endotherme Reaktionen unter Beteiligung von  $\text{CO}_2$  durch Koordination der  $\text{CO}_2$ -Moleküle an Kationen in der Gasphase beschleunigt werden können, weil die Wechselwirkungsenergie der Reaktionsprodukte größer ist.

### Experimentelles

Alle Experimente wurden mit einem Bruker-Spectrospin-Apex-47e-FT-ICR-Spektrometer durchgeführt, das mit einer äußeren Ionenquelle ausgestattet war [13]. Um die Reaktivität von in der äußeren Quelle gebildeten Ionen zu untersuchen, wurden sie in die Resonanzzelle überführt, im Feld eines supraleitenden Magneten ( $B = 4.7 \text{ T}$ ) eingefangen und mit Single-shot- und Broad-band-ejection-Techniken isoliert [14]. Dabei wurden sie durch nichtreaktive Stöße mit Argon thermalisiert, daß mit Spitzenwerten von ca.  $10^{-6} \text{ mbar}$  in die Zelle gepulst wurde, und anschließend wieder isoliert. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung wurden aus dem logarithmischen zeitlichen Abfall der Intensität der Vorläuferionen hergeleitet, gegen störende Hintergrundreaktionen korrigiert und in absolute Geschwindigkeitskonstanten umgerechnet, indem sie durch die Zahlendichte der neutralen Moleküle in der ICR-Zelle dividiert wurden. An dieser Stelle wurden die Druckwerte des Ionenzählers zunächst unter Verwendung der Geschwindigkeitskonstanten passender Ionen-Molekül-Reaktionen kalibriert und anschließend auf die unterschiedlichen Empfindlichkeiten gegenüber den Neutalmolekülen korrigiert [15]. Der geschätzte Fehler in den absoluten Geschwindigkeitskonstanten beträgt ungefähr  $\pm 30\%$ . Alle Neutalmoleküle wurden in die Zelle bei korrigierten Drücken von  $2 \times 10^{-8}$  bis  $8 \times 10^{-8} \text{ mbar}$  eingeführt. Die beschriebenen Ligandenaustauschreaktionen wurden durch die Reaktion thermalisierter Ionen aus der äußeren Quelle mit den nichtionisierten Molekülen in der Zelle bestätigt. Die CID- [16] Experimente wurden durchgeführt, indem man isolierte Ionen mit Argon kollidieren ließ, das mit Spitzenwerten von ca.  $10^{-6} \text{ mbar}$  in die Zelle gepulst wurde. Präzise Massenbestimmungen wurden mit dem Instrument im Hochauflösungsmodus durchgeführt. Standard-ab-initio-Rechnungen wurden mit der RISC/6000-Version des GAUSSIAN 94-Programmpakets durchgeführt [17].

Eingegangen am 16. April,  
ergänzte Fassung am 4. Juni 1996 [Z 9045]

**Stichworte:** Benzol-Aktivierung · Kohlendioxid-Aktivierung · Massenspektrometrie · Siliciumverbindungen

- [1] Ausgewählte Monographien: a) M. Aresta, G. Forti, *Carbon Dioxide as a Source of Carbon, Biochemical and Chemical Uses (NATO ASI Ser. Ser. C 1987, 206)*; b) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988; c) M. Aresta, J. V. Schloss, *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization (NATO ASI Ser. Ser. C 1990, 314)*; d) B. P. Sullivan, K. Krist, H. E. Guard, *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, Elsevier, Lausanne, 1993.
- [2] W. Leitner, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2207.
- [3] Siehe zum Beispiel: a) T. B. McMahon, C. J. Northcott, *Can. J. Chem.* 1978, 56, 1069; b) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Chem. Phys.* 1980, 50, 27; c) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 942; d) S. Dheandhanoo, B. K. Chatterjee, R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 3327; e) D. J. Hajdasz, Y. Ho, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10751; f) R. L. Asher, D. Bellert, T. Buthelezi, P. J. Brucat, *Chem. Phys. Lett.* 1994, 227, 623; g) R. L. Asher, D. Bellert, T. Buthelezi, G. Weerasekera, P. J. Brucat, *ibid.* 1994, 228, 390.
- [4] R. Wesendrup, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2033.
- [5] a) J. Schwarz, H. Schwarz, *Organometallics* 1994, 13, 1518; b) J. Schwarz, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 11405.
- [6] a) F. Grandinetti, G. Occhiucci, O. Ursini, G. de Petris, M. Speranza, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* 1993, 124, 21; b) F. Cacace, F. Grandinetti, F. Pepi, *Angew. Chem.* 1994, 106, 104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 123; c) F. Cacace, F. Grandinetti, F. Pepi, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1325; d) R. Cipolini, F. Grandinetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 773.
- [7] FT-ICR/MS: *Analytical Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry* (Hrsg.: B. Asamoto), VCH, Weinheim, 1991.

- [8] D. Smith, B. J. McIntosh, N. G. Adams, *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 6213; b) D. E. Lessen, R. L. Asher, P. J. Brucat, *ibid.* 1991, 95, 1414; c) I. K. Gregor, R. C. Gregor, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 1992, 6, 221; d) C. S. Yeh, K. F. Willey, D. L. Robbins, J. S. Pilgrim, M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1867.
- [9] Sofern nicht ausdrücklich vermerkt, wurden alle thermodynamischen Daten der folgenden Sammlung entnommen: „Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry:“ *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* 1 1988, 17.
- [10] Die BDE von  $\text{SiF}_3^+$  wurde aus der Bildungsenthalpie von  $\text{SiF}_3^+$  berechnet ( $-28.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), die beschrieben wird in: E. R. Fisher, B. L. Kicket, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 10204. Die Bildungsenthalpie von  $\text{SiF}_3\text{-OH}_2^+$  ( $-156.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) wurde aus der Kombination der tabellierten Protonenaffinität von  $\text{SiF}_3\text{OH}$  mit seiner Bildungsenthalpie ( $-360 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) erhalten, die der folgenden Arbeit entnommen wurde: R. Damrauer, R. Simon, R. Kremp, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4431.
- [11] T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1973, 12, 347.
- [12] Würde man jedoch alternative Neutralteilchen annehmen, wäre die Reaktion deutlich endotherm und unter den von uns verwendeten FT-ICR-Bedingungen nicht nachweisbar (z.B. unter Verwendung der geschätzten Bildungsenthalpie von  $\text{F}_2\text{SiO}$ ,  $-231 \pm 6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , beschrieben in: J. W. Larson, T. B. MacMahon, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 4018,  $\Delta H^\circ(4a) = 33 \pm 18 \text{ kcal mol}^{-1}$  sofern man die Bildung von  $\text{F}_2\text{SiO}$  und HF annimmt).
- [13] P. Köfel, M. Allemann, H. P. Kellerhals, K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1985, 65, 97.
- [14] L. J. de Koning, R. H. Fokkens, F. A. Pinkse, N. M. N. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1987, 77, 95.
- [15] J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *Vacuum* 1983, 33, 149.
- [16] R. C. Burnier, R. B. Cody, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* 1982, 54, 96.
- [17] GAUSSIAN 94 (Revision C.2), M. J. Frish, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995.

## Modelluntersuchungen über Wechselwirkungen zwischen Oxovanadium(IV)-Einheiten und Proteinen: die ersten Oxovanadium(IV)-Komplexe mit Dipeptiden\*\*

Anastasios J. Tasiopoulos, Antonis T. Vlahos, Anastasios D. Keramidas, Themistoklis A. Kabanos\*, Yiannis G. Deligiannakis, Catherine P. Raptopoulou und Aris Terzis

Das Spurenelement Vanadium zeigt bemerkenswerte physiologische Wirkungen. So hemmt es eine Reihe von am Ionen-transport beteiligten ATPasen<sup>[1]</sup> und unter anderem auch die Phosphotyrosin-Phosphatase<sup>[2]</sup>. Der wichtigste physiologische Effekt von Vanadat<sup>[3]</sup> und Oxovanadium(IV)-Verbindungen<sup>[4]</sup> besteht jedoch darin, wie Insulin Aufnahme und

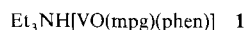
[\*] Dr. T. A. Kabanos, A. J. Tasiopoulos, A. T. Vlahos, Dr. A. D. Keramidas  
Department of Chemistry  
Section of Inorganic and Analytical Chemistry  
University of Ioannina, 45110 Ioannina (Griechenland)  
Telefax: Int. + 651/44831  
Dr. Y. G. Deligiannakis  
Section de Bioénergétique  
URA CNRS 1290  
Département de Biologie  
Cellulaire et Moléculaire  
CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette (Frankreich)  
Dr. C. P. Raptopoulou, Prof. A. Terzis  
NRPCS Demokritos, Institute of Material Science  
Attikis (Griechenland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Greek General Secretariat Research and Technology gefördert.

Abbau von Glucose im Organismus zu stimulieren. In Tiermodellen erweisen sich Oxovanadium(IV)-Verbindungen gegen Diabetes wirksam und sind dazu noch vergleichsweise wenig toxisch, so daß man damit eine orale Therapie gegen Diabetes beim Menschen erwägen kann, besonders im Falle von Krankheitsformen, bei denen Insulingaben unwirksam sind. Die Funktionsweise der Oxovanadium(IV)-Verbindungen ist jedoch noch nicht bekannt. Nach Cornman et al.<sup>[5]</sup> könnte  $V^{IV}O^{2+}$  möglicherweise kovalent an ein Thiolat-Schwefelatom in Protein-Tyrosin-Phosphatasen (PTPasen) binden und so diese hemmen. Saper et al.<sup>[6]</sup> gelang kürzlich die Röntgenkristallstrukturanalyse der PTPase aus *Yersinia*-Bakterien, die in Gegenwart von  $VO_4^{3-}$  kristallisiert wurde. Sie fanden eine kovalente Bindung zwischen dem Vanadiumatom und dem Schwefelatom der Cysteinseitenkette 403. Sollten sich einmal mit weiteren Studien Wirkort und Wirkungsweise von  $V^{IV}O^{2+}$  bei Diabetes und bei zahlreichen biologischen Prozessen ermitteln lassen, so gewinnt man damit möglicherweise auch wertvolle Einsichten in die Wirkungsweise von Insulin, was hilfreich beim Design wirksamerer, oral verabreichbarer Insulinersatzstoffe sein könnte.

Hierfür ist jedoch zuerst eine weiterführende Untersuchung der Koordinationschemie<sup>[7]</sup> von  $VO^{2+}$  mit Peptiden als biologisch relevanten Liganden nötig. Bis jetzt ist lediglich eine Reihe von Oxovanadium(IV)-Komplexen<sup>[8–10]</sup> mit aromatischen Amiden dargestellt und strukturell charakterisiert worden. Im Hinblick auf die zuvor erwähnten Ergebnisse Cornmans<sup>[5]</sup> und Sapers<sup>[6]</sup> bieten sich dabei besonders Peptide mit SH-Gruppen an. Wir beschreiben hier Synthese, Struktur und Eigenschaften der ersten Oxovanadium(IV)-Dipeptid-Komplexe mit dem Dipeptid *N*-(2-Mercaptopropionyl)glycin ( $H_3mpg$ ) das eine SH-Gruppe enthält, und die erste Synthese eines Komplexes von  $VO^{2+}$  mit den Dipeptiden Glycylglycin (glygly) und Glylalanin (glyala).

Zu einer Lösung von  $[VOCl_2(CH_3CN)_2]$  in Acetonitril wurde bei  $-15^\circ C$  nacheinander ein Äquivalent 1,10-Phenanthrolin (phen) und eine Acetonitrillösung eines Äquivalents  $H_3mpg$  und fünf Äquivalente Triethylamin gegeben. Es bildete sich das Salz **1**. Bemerkenswert ist, daß  $V^{IV}O^{2+}$  bereits bei dieser Tempe-



ratur die Abspaltung des Amidwasserstoffatoms begünstigt; in fast allen anderen Fällen werden die aromatischen Amide in Gegenwart von  $V^{IV}O^{2+}$  erst unter Rückfluß mit starken Basen deprotoniert<sup>[8–10]</sup>, und in wäßrigen Lösungen von Dipeptiden<sup>[11, 12]</sup> und Vanadium(V) wird das Amidwasserstoffatom bei Raumtemperatur abgespalten. Abbildung 1 zeigt die röntgenographisch bestimmte Struktur des Anions von **1**<sup>[13]</sup>. Das Vanadiumatom ist stark verzerrt oktaedrisch umgeben; seine Koordinationssphäre wird gebildet vom Sauerstoffatom O1 der Oxogruppe, den beiden Phenanthrolin-Stickstoffatomen N2 und N3 und dem Schwefelatom, dem Stickstoffatom der deprotonierten NH-Gruppe N1 und einem der Sauerstoffatome O2 der Carboxylatgruppe des dreizähligen Liganden  $mpg^{3-}$ . Die V- $N_{Amid}$ -Bindungslänge von 1.997(4) Å kommt dem Mittelwert<sup>[10]</sup> von 1.999(12) Å aus mehreren Verbindungen von Vanadium mit aromatischen Amiden sehr nahe und ist nur geringfügig ( $\sim 0.03$  Å) kürzer als die entsprechende Bindung im Vanadium(V)-Dipeptid-Komplex  $Et_4N[VO(O_2)(glygly)] \cdot 1.58 H_2O$ <sup>[14]</sup>, des einzigen sonst röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Vanadium-Peptid-Komplexes ( $V-N_{Amid} = 2.032(5)$  Å). Die V-S-Bindungslänge von 2.3820(14) Å stimmt mit denen in anderen Oxovanadium(IV)-Komplexen<sup>[10, 15]</sup> überein, ist aber wesentlich ( $\sim 0.14$  Å) länger als der Mittelwert 2.246(3) aus den drei V-S<sub>Thiolat</sub>-Bindungslängen im kürz-

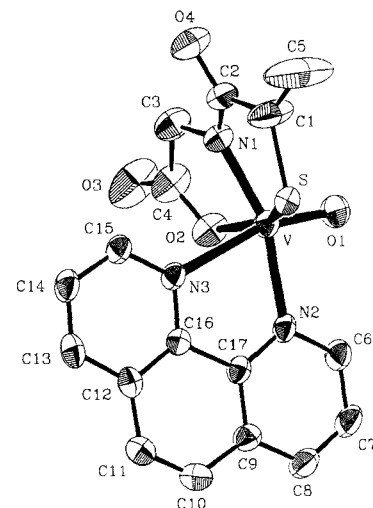
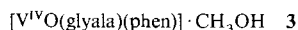
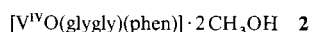


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: V-O1 1.602(3), V-O2 2.014(4), V-N1 1.997(4), V-N2 2.173(4), V-N3 2.343(4), V-S 2.3820(14); O1-V-N1 108.9(2), O1-V-O2 100.4(2), N1-V-O2 79.9(2), O1-V-N2 90.3(2), N1-V-N2 160.2(2), O2-V-N2 92.15(14), O1-V-N3 162.0(2), N1-V-N3 88.8(2), O2-V-N3 78.73(14), N2-V-N3 71.81(12), O1-V-S 101.8(2), N1-V-S 81.74(12), O2-V-S 154.81(11), N2-V-S 99.46(10), N3-V-S 83.75(9).

lich beschriebenen ersten Oxo(thiolato)vanadium(V)-Komplex  $[VO(SCH_2CH_2)_3N]^{[16]}$ . Dies ist ungewöhnlich<sup>[17]</sup>, da  $V^{VO^{3+}}$  zu den „harten“ Säuren und Schwefel zu den „weichen“ Basen zählt, und  $V^{IV}O^{2+}$  im Vergleich zu  $V^{VO^{3+}}$  eine „weichere“ Säure ist.

Die Komplexe **2** und **3** wurden analog zu **1** dargestellt, jedoch bei Raumtemperatur und mit Methanol als Lösungsmittel. Ihre



Elementaranalysen<sup>[18]</sup> entsprechen den angegebenen Formeln. Die ESR-Daten von **2** und **3** (Tabelle 1) lassen sich anhand ihrer

Tabelle 1. ESR-Parameter [a] für die Komplexe **1–3**.

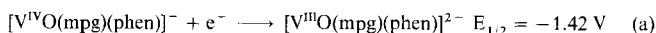
Komplex	$g_z$	$g_{x,y}$	$A$ [ $cm^{-1} \times 10^{-4}$ ]		
			$A_{x,y}$	$A_z$	$A_{z, Amid}$
<b>1</b>	1.956	1.987	52.1	151.1	35
<b>2</b>	1.951	1.984	54.8	158.9	36
<b>3</b>	1.951	1.984	54.9	159.0	36

[a] Fehler:  $g$ -Werte  $\pm 0.003$ ; Hyperfeinkopplungskonstanten  $\pm 0.7 \times 10^{-4} cm^{-1}$ .

$A_{x,y}$ - und  $g_{x,y}$ -Werte<sup>[19, 20]</sup> mit denen zahlreicher anderer Oxovanadium(IV)-Komplexe verglichen. Danach liegen die für **2** und **3** (Tabelle 1) berechneten  $A_{x,y}$ - und  $g_{x,y}$ -Werte zwischen denen für Oxovanadium(IV)-Komplexen der Typen  $V^{IV}O(N_2O_2)$  und  $VO(N_4)$  mit äquatorialen Liganden. Zusammen mit den Werten aus der Additivitätsbeziehung für  $A_z$  stehen diese Daten in Einklang mit der Bindung von drei N- und einem O-Atom an  $V^{IV}O^{2+}$ . Dieser Befund wird zudem noch untermauert durch  $^{14}N$ -ESEEM-Messungen (ESEEM = electron spin-echo envelope modulation), die auf die Bindung eines Amin-, eines Amid- und eines Phenanthrolin-N-Atoms an  $V^{IV}O^{2+}$  hinweisen. Aus den ESR-, ESEEM- und IR-Daten schließen wir, daß die beiden Dipeptide Glycylglycin und Gly-

cylalanin über das Amin-N-Atom, das N-Atom der deprotonierten NH-Gruppe und eines der O-Atome der Carboxylatgruppe an die  $V^{IV}O^{2+}$ -Einheit gebunden sind.

1 zeigt bei polarographischen und cyclovoltammetrischen Messungen in Acetonitril einen reversiblen Einelektronen-Redoxschritt [Gl. (a);  $E_{1/2}$  gegen die Normalwasserstoffelektrode].



Das UV/Vis-Spektrum von 1 in Acetonitril hat fünf Absorptionsbanden und eine Schulter ( $\lambda[nm]$  ( $\epsilon[M^{-1} cm^{-1}]$ ): 532 (970), 356 (1550), 288 sh (9000), 269 (22900), 225 (31 500), 200 (35 000). Die intensiven Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich werden  $S \rightarrow V^{IV}$ -Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet. Die ESR-Spektren der Komplexe 1, 2 und 3 wurden bei 40 K in  $C_2H_5OH$  aufgenommen. Die berechneten  $A_{z, Amid}$ -Werte<sup>[20]</sup> von 35, 36 und  $36 \times 10^{-4} cm^{-1}$  für die Komplexe 1, 2 bzw. 3 sind geringfügig größer als der von Corman et al.<sup>[9]</sup> angegebene  $A_{z, Amid}$ -Mittelwert von  $34 \times 10^{-4} cm^{-1}$  für Oxovanadium(IV)-Zentrum mit aromatischen Amiden.

### Experimentelles

Alle Synthesen wurden unter Inertgas (Argon) mit getrockneten und von Sauerstoff befreiten Lösungsmitteln ausgeführt, die unmittelbar vor Gebrauch destilliert wurden.

1: Zu 10 mL einer Lösung von  $VOCl_3 \cdot 2CH_3CN$  (0.300 g, 1.36 mmol) in Acetonitril wurde bei  $-15^\circ C$  unter Rühren auf einmal 0.246 g (1.36 mmol) 1,10-Phenanthrolin gegeben. Sofort trat ein Farbumschlag von blau nach grün auf, und ein grüner Niederschlag fiel aus. Nach 15 min Rühren wurden 5 mL einer Lösung von  $H_3mpg$  (0.222 g, 1.36 mmol) und Triethylamin (0.690 g, 6.82 mmol) in Acetonitril zugegeben. Eine Reihe von Farbumschlägen war zu beobachten, ehe sich eine tief purpurne Lösung mit einem purpurnen Niederschlag bildete. Nach weiteren 6 h Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.523 g (75 %). Elementaranalyse:  $C_{23}H_{30}N_4O_4SV$  (509.52), ber. C 54.22, H 5.93, N 11.00, S 6.29, V 10.00; gef. C 54.15, H 5.90, N 10.85, S 6.15, V 10.01; IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu} = 938 cm^{-1}$  ( $V=O$ ).

Eingegangen am 23. April 1996 [Z 9051]

**Stichworte:** ESR-Spektroskopie • Festkörperstrukturen • Peptide • Vanadiumverbindungen

gramme SHELXS-86 und SHELXL-93 verwendet. Die H-Atome des Phenanthrolins wurden auf Differenzelektronendichtekarten lokalisiert und isotrop verfeinert, die anderen H-Atome wurden an berechneten Positionen eingeführt und nach einem Reitermodell verfeinert. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert mit Ausnahme des Methanolmoleküls, das mit einer Besetzungszahl von 10.5 isotrop verfeinert wurde. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-98“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. + 1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

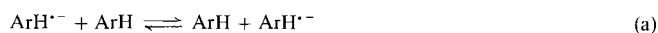
- [14] F. W. B. Einstein, R. J. Batchelor, S. J. Angus-Dunne, A. S. Tracey, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1680.
- [15] H. Sakurai, Z. Taira, N. Sakai, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *151*, 85; W. Tsakalidis, D. Rodewald, D. Rehder, V. Vergopoulos, *ibid.* **1994**, *219*, 213; J. G. Reynolds, S. C. Sendlinger, A. M. Marray, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5745.
- [16] K. N. Nanda, E. Sinn, A. W. Addison, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1.
- [17] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581.
- [18] Elementaranalyse für  $2 \cdot 2CH_3OH$ :  $C_{18}H_{22}N_4O_6V$  (441.33), ber. C 48.99, H 5.02, N 12.70, V 11.54; gef. C 48.70, H 4.89, N 12.85, V 11.44; Ausbeute 63 %,  $\tilde{\nu} = 962 cm^{-1}$  ( $V=O$ ). Elementaranalyse für  $3 \cdot CH_3OH$ :  $C_{18}H_{20}N_4O_5V$  (423.32), ber. C 51.07, H 4.76, N 13.25, V 12.03; gef. C 51.01, H 4.75, N 13.20, V 12.24; Ausbeute 70 %,  $\tilde{\nu} = 950 cm^{-1}$  ( $V=O$ ).
- [19] W. H. Holyk, M. S. Thesis, University of New Hampshire, New Hampshire, 1979.
- [20] Die berechneten  $A_{z, Amid}$ -Werte erhält man aus der Beziehung  $A_{z, ber.} = \sum n_i A_{z, i}/4$ ;  $i$  bezeichnet dabei die verschiedenen äquatorialen Liganden (mit  $i = 1-4$ ),  $n_{z, i}$  ist die Zahl der äquatorialen Liganden des Typs  $i$ , und  $A_{z, i}$  ist die Kopplungskonstante, die man mißt, wenn alle vier äquatorialen Donorliganden vom Typ  $i$  sind. Siehe N. D. Chasteen in *Biological Magnetic Resonance*, Vol. 3 (Hrsg.: L. J. Berliner, J. Reuben), Plenum Press, New York, **1981**, S. 53.

## Katalytische Aktivierung von C-H-Bindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethen und Methan mit dem System Naphthalin/Natrium in Tetrahydrofuran\*\*

Siebert Rummel\*, Margarita A. Ilatovskaya, Evgeny I. Mysov, Vladimir S. Lenenko, Helmuth Langguth und Vladimir B. Shur

Radikalanionen, die aus Naphthalin mit Alkalimetallen entstehen, sind klassische Objekte der chemischen Forschung und werden wegen ihrer Fähigkeit zur effektiven Übertragung von Elektronen auf organische und anorganische Substrate vielfach eingesetzt. Besondere Bedeutung haben sie als Katalysatoren für die Polymerisation von 1,3-Dienen sowie einigen Monoenen erlangt, bei der es zur Bildung „lebender“ Polymere kommt.

Eine der charakteristischen Reaktionen der Radikalanionen-Addukte von Naphthalin und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Alkalimetallionen ist die schnelle und reversible Elektronenübertragung zwischen dem anionischen Teilchen und dem Kohlenwasserstoff [Gl. (a)]. Analoge Elek-



[\*] Dr. habil. S. Rummel, Dr. H. Langguth  
Institut für Oberflächenmodifizierung e. V.  
Permoserstraße 15, D-04303 Leipzig  
Telefax: Int. + 341/235-2584  
E-mail: rummel@serveri.rz.uni-leipzig.de

Dr. M. A. Ilatovskaya, Dr. E. I. Mysov, Dr. V. S. Lenenko,  
Prof. Dr. V. B. Shur  
A. N. Nesmeyanov Institut für Organo-Elementverbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften  
Vavilov-Straße 28, 117813 Moskau (Rußland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn, gefördert.

- [1] B. R. Nechay, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1984**, *24*, 501.
- [2] G. Swarup, K. V. Speeg, S. Cohen, D. L. Garbers, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 7298.
- [3] A. Green, *Biochem. J.* **1986**, *238*, 663.
- [4] P. Caravan, L. Gelmini, N. Glover, G. G. Herring, H. Li, J. H. McNeil, S. J. Rettig, I. A. Setyawati, E. Shuter, Y. Sun, A. S. Tracey, V. G. Yuen, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12759, zit. Lit.
- [5] C. R. Cornman, E. P. Zovinka, M. H. Meixner, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5099.
- [6] J. M. Denu, D. L. Lohse, J. V. Vijayalakshmi, M. Saper, J. E. Dixon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 2493.
- [7] D. Rehder in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 31 (Hrsg.: H. Sigel, A. Sigel), Marcel Dekker, New York, **1995**, S. 1.
- [8] A. S. Borovik, T. M. Dewey, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 413.
- [9] C. R. Cornman, E. P. Zovinka, Y. D. Boyajian, K. M. Geiser-Bush, P. D. Boyle, P. Singh, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4213.
- [10] A. D. Keramidias, A. B. Papaioannou, A. Vlahos, T. A. Kabanos, G. Bonas, A. Makriyannis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 357, zit. Lit.
- [11] K. Elvingsson, M. Fritzsche, D. Rehder, L. Petterson, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 878.
- [12] D. C. Crans, H. Holst, A. D. Keramidias, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2524.
- [13] Kristallstrukturdaten von  $1 \cdot CH_3OH$ :  $C_{24}H_{34}N_4O_5SV$  ( $Et_3NH[VO(mpg)(phen)] \cdot CH_3OH$ );  $M_r = 541.56$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 14.828(2)$ ,  $b = 11.513(1)$ ,  $c = 16.637(2)$  Å,  $\beta = 112.735(4)^\circ$ ,  $V = 2619.5(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber} = 1.373 g cm^{-3}$ ,  $\mu = 4.25 mm^{-1}$ , maximaler Absorptionskorrekturfaktor: 1.60,  $2\theta_{max} = 115.24^\circ$ ,  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung,  $T = 298 K$ ,  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan, 3767 gemessene Reflexe, 3579 unabhängige,  $R_{int} = 0.0219$ , Verfeinerung mit 3577 Reflexen und 352 Parametern, 2794 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R1/wR2 = 0.0576/0.1579$ ,  $GOF = 1.029$ ,  $[A/\sigma]_{max} = 0.003$ , Restelektronendichte:  $0.373/-0.308 e \text{ Å}^{-3}$ . Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurden die Pro-