

Abb. 4. Die Verknüpfung mehrerer Liganden, die an verschiedene Stellen binden, liefert superaktive Substrate.

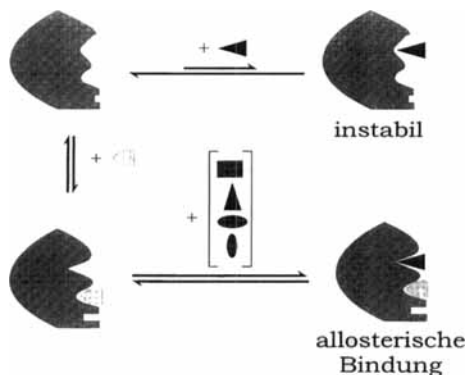


Abb. 5. Absuchen nach allosterischen Effekten. Der dreieckige Ligand wird nur gebunden, wenn auch die zweite Bindungsstelle besetzt ist. Daher wird der 1:1-Komplex von Protein und Ligand mit Bibliotheken auf weitere Bindungsstellen abgesucht.

kierte Substanz zugänglich sind. Doch gibt es dank der ständigen Erweiterung der biochemischen Kenntnisse pathogener Vorgänge auf molekularer Ebene noch sehr viele Aufgaben, die durch „SAR durch NMR“ bearbeitet werden können. Tatsächlich wurde die Methode durch Fesik et al. bereits erfolgreich auf andere Proteine angewendet.

Stichworte: Kombinatorische Chemie • Struktur-Aktivitäts-Beziehungen • Proteine • Wirkstoffdesign

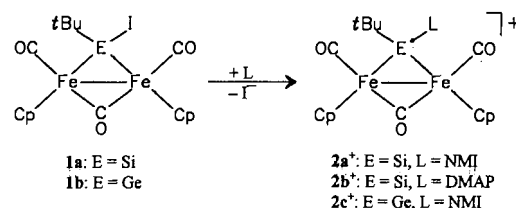
- [1] Ein Beispiel für Übersichtsartikel der letzten Jahre: F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeldt, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436–2488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2289–2337.
- [2] H.-J. Böhm, G. Klebe, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2750–2778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2588–2614.
- [3] *Trends and Future Perspectives in Peptide and Protein Drug Delivery* (Hrsg.: V. H. L. Lee, M. Hashida, Y. Mizushima), Harwood, Chur, Schweiz, **1995**.
- [4] S. B. Shuker, P. J. Hajduk, R. P. Meadows, S. W. Fesik, *Science*, **1996**, *274*, 1531–1534.
- [5] Es ist seit längerem bekannt, daß sich ^{15}N , ^1H -HSQC-Spektren zum Studium der Komplexierung oder Modifizierung, z. B. der Phosphorylierung, hervorragend eignen. Neu ist dagegen, daß sie systematisch zum Absuchen von Bibliotheken verwendet und zudem mit dem Prinzip des Verknüpfens von Liganden kombiniert werden: W. P. Jencks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 4046–4050.
- [6] G. Bodenhausen, D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *69*, 185–189.
- [7] J. Liu, J. D. Farmer, Jr., W. S. Lane, J. Friedman, I. Weissman, S. L. Schreiber, *Cell* **1991**, *66*, 807–815.
- [8] H. Tanaka, A. Kuroda, H. Marusawa, H. Hatanaka, T. Kino, T. Goto, M. Hashimoto, T. Taga, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5031–5033.

Die erste Übergangsmetall-Germanium-Dreifachbindung

Ulrich Siemeling*

Die Chemie der Übergangsmetall-Carbin(= Alkylidin)-Komplexe spielt in der Metallorganischen Chemie eine wichtige Rolle. Man kennt mittlerweile eine Vielzahl von Komplexen mit terminalen und auch mit zwei- und dreifach verbrückenden CR-Liganden.^[1] Die Homologen des Kohlenstoffs findet man dagegen nur selten in ähnlichen Koordinationssituationen. Am längsten bekannt und noch relativ häufig sind Komplexe mit dreifach verbrückenden Silan- oder Germantriyleinheiten μ_3 -ER (E = Si, Ge).^[2]

Die ersten Komplexe mit – allerdings basenstabilisierten – μ_2 -Silan- oder -Germantriyleinheiten wurden 1991 bzw. 1994 von Ogino, Tobita und Mitarbeitern beschrieben.^[3] Durch Austausch des Iodsubstituenten gegen eine starke Lewis-Base L entstehen aus den μ_2 -EtBuI-verbrückten Dieisenkomplexen **1** die kationischen μ_2 -Silan- und -Germantriylkomplexe **2a**⁺–**2c**⁺ mit vierfach koordiniertem E (Schema 1). Die Peaks der ent-

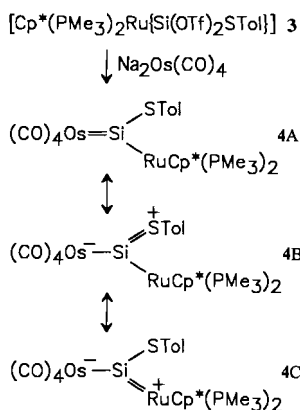


Schema 1. Synthese der basenstabilisierten Komplexe **2**. NMI = *N*-Methylimidazol, DMAP = *N,N*-Dimethyl-4-pyridinamin.

sprechenden L-freien Kationen treten mit hoher Intensität in den FAB-Massenspektren der Komplexe **2**⁺ auf.

Grumbine, Tilley und Rheingold erhielten 1993 in einer Metathesereaktion aus dem Rutheniumkomplex **3** und $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ den Heterodimetallkomplex **4** (Tol = *para*-Tolyl) mit einem planar trikoordiniertem Si-Atom (Winkelsumme 360.1°).^[4] Aus der röntgenographisch ermittelten Struktur von **4** folgt, daß von den drei sinnvollen Resonanzstrukturen **4A**–**4C** die zwitterionische Resonanzstruktur **4C** den wichtig-

[*] Priv.-Doz. Dr. U. Siemeling
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld
Telefax: Int. + 521/106-6146
E-mail: usie@hrz.uni-bielefeld.de



sten Beitrag liefert: Der Os-Si-Abstand beträgt 241.9(2) pm und liegt damit im für Os-Si-Einfachbindungen typischen Bereich, und der Ru-Si-Abstand ist mit 228.6(2) pm deutlich kürzer als für eine Einfachbindung erwartet. **4** kann sowohl als metallsubstituierter Silandiylkomplex als auch als basenfreier μ_2 -Silanrhykomplex beschrieben werden.

Als basenfreier μ_2 -Germantriyalkomplex kann das kürzlich von Berry und Mitarbeitern vorgestellte Kation 5^+ verstanden werden, das bei der Thermolyse von $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{SiMe}_3)(\text{GeMe}_3\text{OTf})]$ entsteht (Abb. 1).^[5] Da

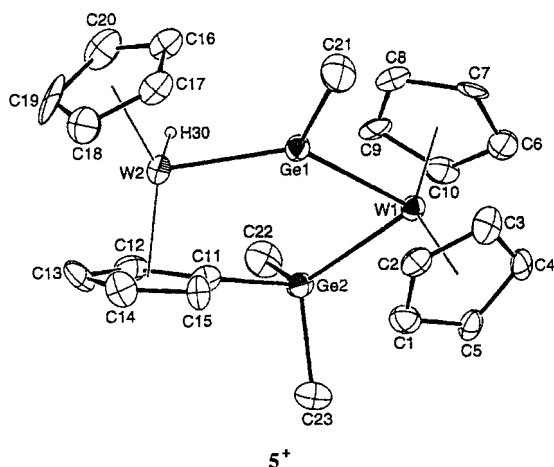
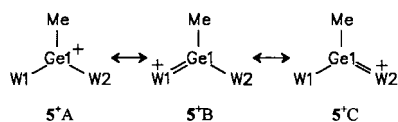


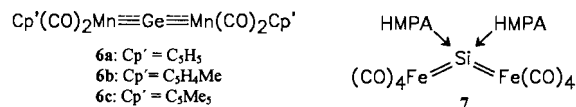
Abb. 1. Struktur von S^+ im Kristall [5].

sowohl die chemische Verschiebung als auch die H-W-Kopplungskonstante des Wolfram-gebundenen Hydrid-Ions für Wolframocenydrate normal sind, schließen die Autoren eine nichtklassische Ge-H-W-Wechselwirkung aus. Das Ge1-Atom ist planar trikoordiniert (Winkelsumme 360°). Die Strukturparameter von **5**⁺ belegen, daß von den drei möglichen Resonanzstrukturen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse um dieses Ge-Atom **5**⁺C am wichtigsten ist: Die Bindungslänge W1-Ge1 ist mit 258.3(2) pm typisch für eine W-Ge-Einfachbindung; dagegen ist der W2-Ge1-Abstand mit 248.7(2) pm deutlich kürzer.



Wie ist es um entsprechende Analoga der Komplexe mit terminalen Alkylidinliganden bestellt? In ihnen sollte ein annähernd linear dikoordiniertes Si- oder Ge-Atom vorliegen. Verbindungen, in denen diese Koordination vorliegt, sind für Germanium seit vielen Jahren bekannt! Gleichwohl handelt es

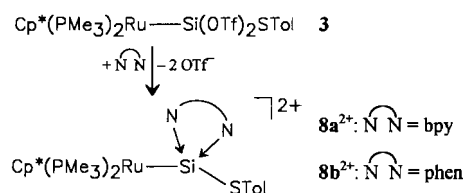
sich bei ihnen nicht um Komplexe mit terminalen Germantriylliganden, sondern um Dimetallaheterocumulene vom Typ 6 mit



einer linearen Mn-Ge-Mn-Einheit.^[6] Fenske-Hall-Rechnungen sowie schwingungsspektroskopische und strukturchemische Indizien deuten darauf hin, daß die Mn-Ge-Bindungen in **6** einen partiellen Dreifachbindungscharakter haben; das Mn-Ge-Mn-Mehrfachbindungssystem enthält somit, vereinfachend gesprochen, eine annähernd zylindrische Dreizentren-Vierelektronen- π -Bindung.^[7]

Eine typische Reaktion von **6** ist die Bildung von Lewis-Base-Addukten, z. B. **6b**·bpy (bpy = 2,2'-Bipyridin).^[18] Für Silicium ist eine ähnliche Verbindung bekannt, das HMPA-Addukt **7** (HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriämid) mit verzerrt tetraedrisch koordiniertem Si.^[19]

6b-bpy und **7** sind artverwandt mit zwei von Tilley und Mitarbeitern 1992 publizierten Verbindungen. Bei der Umsetzung von **3** mit bpy oder phen (phen = 1,10-Phenanthrolin) entstehen die Dikationen **8**²⁺, die von den Autoren als Komplexe mit donorstabilisiertem terminalem Silantrijlliganden aufgefaßt werden (Schema 2);^[10] die Synthesestrategie – Substitution

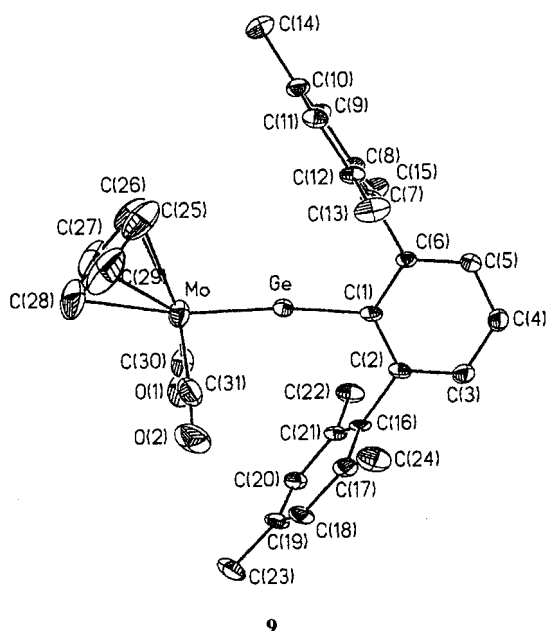


Schema 2. Synthese der basenstabilisierten Komplexe 8.

einer als Anion austretenden guten nucleofugen Abgangsgruppe durch eine neutrale Lewis-Base – ähnelt der von Ogino und Tobita zur Synthese von **2a⁺–2c⁺** genutzten. Der Ru-Si-Abstand im röntgenographisch untersuchten Komplex **8b²⁺** beträgt 226.9(5) pm, ist also kaum kürzer als der Ru-Si-Abstand im μ_2 -Silantritylkomplex **4** [228.6(2) pm]. Der S-Si-Abstand ist mit 217.9(7) pm etwas kleiner als in [Cp*(PMe₃)₂RuSi(Stol)₃] [222.3(1), 219.6(1) und 219.5(1) pm],^[4] was auf einen gewissen S-Si- π -Bindungsanteil schließen läßt.

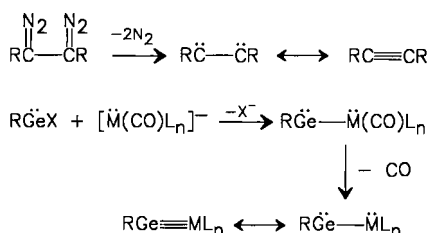
Das erste augenscheinlich „waschechte“ Analogon eines Komplexes mit terminalem Alkyldinliganden, in dem eine Metall-Element-Dreifachbindung vorliegt, wurde jüngst von Simons und Power publiziert.^[11] Nachdem 1995 die Wolfram- und die Molybdän-Phosphor-Dreifachbindung für Wirbel gesorgt hatten,^[12] macht nun die Molybdän-Germanium-Dreifachbindung Furore. Denn trotz der langjährigen intensiven Erforschung von Mehrfachbindungssystemen der schwereren Elemente der vierten Hauptgruppe, insbesondere Si und Ge, blieb eine Dreifachbindung hier geradezu notorisch unbekannt.^[13]

Der Germantriylkomplex **9** (Abb. 2) entstand überraschend einfach durch Metathese aus dem in situ erzeugten Germylen

Abb. 2. Struktur von **9** im Kristall[11].

2,6-Mes₂C₆H₃GeCl (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) und Na[MoCp(CO)₃] in THF unter Entcarbonylierung bei 50 °C. Die Mo-Ge-C-Einheit ist mit einem Winkel von 172.2(2)° annähernd linear. Der Mo-Ge-Abstand beträgt 227.1(1) pm, was einer Verkürzung um ca. 35 pm gegenüber einer Mo-Ge-Einfachbindungs-länge entspricht und vereinbar ist mit dem Vorliegen einer Dreifachbindung. Eine Wechselwirkung des Ge-Atoms mit den Carbonylliganden kann ausgeschlossen werden.

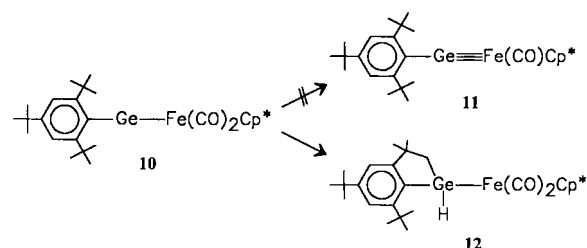
Das Syntheseprinzip der Autoren geht zurück auf über hundert Jahre alte Arbeiten von Curtius,^[14] der C-C-Dreifachbindungen durch zweimalige N₂-Eliminierung aus in situ durch Oxidation von 1,2-Dihydrazone generierten 1,2-Bis(diazo)-verbindungen erzeugte (Schema 3). In der Phosphorchemie



Schema 3. Das alte Reaktionsprinzip zur Erzeugung einer C-C-Dreifachbindung nach Curtius (oben) kann zur Erzeugung einer Ge-M-Dreifachbindung genutzt werden (unten).

wurde dieses Reaktionsprinzip sehr erfolgreich von Bertrand und Mitarbeitern vor allem zum Aufbau von Verbindungen mit einer formalen P-C-Dreifachbindung genutzt.^[15] Auch in der Germaniumchemie hatte es bereits Versuche gegeben, eine Übergangsmetall-Germanium-Dreifachbindung nach diesem Prinzip zu erzeugen. Jutzi und Leue beobachteten 1994 im Massenspektrum des (Supermesityl)ferriogermylens **10** den Peak des Radikalkations der entcarbonylierten Spezies mit hoher Intensität; präparative Versuche zur Entcarbonylierung von **10**

lieferten jedoch nicht den erhofften Germantriylkomplex **11**.^[16] Statt unter Entcarbonylierung reagierte **10** unter intramolekularer C-H-Insertion zum Germaindan-Derivat **12** (Schema 4), eine Reaktion, die ähnlich auch beim erstmals von du Mont und Mitarbeitern beschriebenen Germylem (2,4,6-C₆H₂IBu₃)₂Ge abläuft.^[17]



Schema 4. Vergeblicher Versuch der Synthese des Komplexes **11** mit terminalem Germantriyl-Liganden.

Für die erfolgreiche Synthese des Komplexes **9** mit terminalem Germantriyl-Liganden ist sicherlich die Wahl des organischen Substituenten am Germanium, 2,6-Mes₂C₆H₃, von ganz entscheidender Bedeutung. Man darf gespannt sein, welche Reaktionen an der Mo-Ge-Dreifachbindung hier trotz der sterischen Abschirmung durch diesen Substituenten noch möglich sind.

Stichworte: Ge-Liganden • Koordinationschemie • Mehrfachbindungen • Si-Liganden

- [1] Übersichten: a) A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 227–324; b) F. G. A. Stone, *ibid.* **1990**, 31, 53–89; c) H. P. Kim, R. J. Angelici, *ibid.* **1987**, 27, 51–111; d) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [2] Siehe beispielsweise a) M. J. Hostettler, R. G. Nuzzo, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11608–11609; b) S. G. Anema, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, M. Van Tiel, *Organometallics* **1990**, 9, 2436–2442; c) P. Gusbeth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1143–1153, zit. Lit.; d) *ibid.* **1985**, 118, 1746–1757, zit. Lit.; e) *ibid.* **1985**, 118, 1758–1769; f) *ibid.* **1985**, 118, 1770–1781.
- [3] a) Y. Kawano, H. Tobita, H. Ogino, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 877–878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 843–844; b) Y. Kawano, H. Tobita, M. Shimoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8575–8581; c) J. Fujita, Y. Kawano, H. Tobita, H. Ogino, *Chem. Lett.* **1994**, 1353–1356.
- [4] S. D. Grumbine, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 358–360.
- [5] L. K. Figge, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 465–467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 435–437.
- [6] a) J. D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 340–347; b) D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, 67–73; c) W. Gäde, E. Weiss, *ibid.* **1981**, 213, 451–460; d) Übersicht: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 57–77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 56–76.
- [7] a) N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 233, 337–351; b) F. Bottomley, S.-K. Goh, *Polyhedron* **1996**, 15, 3045–3074.
- [8] F. Ettel, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 397, 299–307.
- [9] C. Zybail, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 574–575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 583–584.
- [10] S. D. Grumbine, R. K. Chadha, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1518–1520.
- [11] R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11966–11967.
- [12] a) C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2042–2044; b) N. C. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *ibid.* **1995**, 107, 2184–2186 bzw. **1995**, 34, 2044–2046; c) M. Scheer, K. Schuster, T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1671–1672; d) M. Scheer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2151–2153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1996–1999.

- [13] Neuere Übersichten: a) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 827–856; b) A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 71–158; c) I. Hemme, U. Klingebiel, *ibid.* **1996**, *39*, 159–192; d) M. Driess, *ibid.* **1996**, *39*, 193–229; e) R. Okazaki, R. West, *ibid.* **1996**, *39*, 231–273; f) K. M. Baines, W. G. Stibbs, *ibid.* **1996**, *39*, 275–324; g) C. E. Zybille, C. Liu, *Synlett* **1995**, 687–699; h) C. Zybille, H. Handwerker, H. Friedrich, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 229–281; i) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satge, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 427–480.
- [14] a) T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 2161–2164; b) siehe auch V. Jäger in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Band V/2a* (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1977**.
- [15] Übersicht: G. Bertrand, R. Reed, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 323–355.
- [16] P. Jutzi, C. Leue, *Organometallics* **1994**, *13*, 2989–2899.
- [17] a) P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1996**, *15*, 741–746; b) L. Lange, B. Meyer, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, C17–C20.

Hinterlegen von Daten aus Röntgenstrukturanalysen

Um Autoren und Gutachtern das Leben zu erleichtern, haben das Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) und das Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) ihre Vorgehensweisen für das Hinterlegen von Daten zu Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vereinheitlicht.

Bitte hinterlegen Sie deshalb Ihre Daten vor dem Einreichen Ihres Beitrags elektronisch bei der jeweils richtigen Datenbank, d. h. beim CCDC für organische und metallorganische Verbindungen und beim FIZ für anorganische Verbindungen. Beide Datenbanken geben Ihnen hier gerne Hilfestellung (siehe unsere *Hinweise für Autoren* im ersten Heft dieses Jahres). In der Regel wird Ihnen von dort innerhalb von zwei Arbeitstagen eine Hinterlegungsnummer mitgeteilt, die Sie bitte mit dem jeweiligen Standardtext (siehe *Hinweise für Autoren*) in Ihr Manuskript aufnehmen. Dies ermöglicht es Gutachtern, sich schnell und einfach die Strukturdaten zu besorgen, wenn sie ihnen für die Urteilsfindung wichtig scheinen.

Dieses Verfahren wird einheitlich von den Redaktionen der Zeitschriften *Angewandte Chemie*, *Chemische Berichte/Recueil*, *Chemistry—A European Journal* und *Liebigs Annalen/Recueil* angewendet.