

Bemerkenswerterweise fällt das Eisenoxid nicht makroskopisch aus, sondern ist bei pH 12 kolloidal stabil, was ohne das Mikrogel nicht möglich ist. Das TEM-Bild verdeutlicht, daß auch hier Kolloide von ungewöhnlicher Form, ähnlich der Nuggetmorphologie, entstanden sind (Abb. 4). Der beschriebene Exo-Templat-Ansatz ist demnach keineswegs auf besondere Bedingungen oder Polymer-Salz-Kombinationen beschränkt.

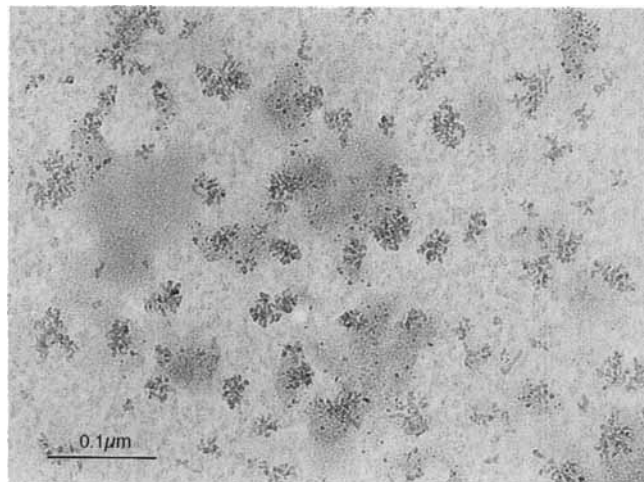


Abb. 4. TEM-Aufnahme von Eisenoxiddkolloiden, die durch alkalisches Ausfällen von Eisen(III)-chlorid in den Mikrogelen erhalten wurden. Auch hier werden templierte, nichtsphärische Objekte erhalten.

Die Biomineralisierung von Eisenoxiden unter Größen- und Formkontrolle wird von vielen lebenden Organismen, z. B. von magnetotaktischen Bakterien, beherrscht – eine Quelle der Inspiration.^[14, 18] Die Größen- und Formkontrolle ist aber offensichtlich nicht nur ein Charakteristikum der belebten Natur, sondern liegt auch innerhalb der Möglichkeiten synthetischer kolloidchemischer Systeme.

Mit den hier beschriebenen polymeren Templaten könnten außer der Größe und der Form noch weitere Eigenschaften gesteuert werden: Bei einem möglichen Kristallpolymorphismus, kann auch die Kristallstruktur von der Mikroumgebung abhängen, und bei binären Systemen sollte auch eine Steuerung der Zusammensetzung in Betracht kommen.

Experimentelles

Die Synthese von Polystyrolsulfonat-Mikrogelen definierter Größe und Vernetzungsdichte sowie die Charakterisierung der molekularen Eigenschaften wurden beschrieben [19]. Im Verlauf der Synthese werden Größe, Vernetzungsdichte und Sulfonierungsgrad unabhängig voneinander variiert. Für die hier vorgestellten Experimente wurden Mikrogel mit einem Radius zwischen 20 und 60 nm und Vernetzungsdichten von einem Vernetzermolekül pro 20 Monomereinheiten bis zu einem pro 80 ausgewählt.

Die Mikrogel werden mit dem Metallsalz durch Mischen der wässrigen Lösungen des Mikrogels und des Metallsalzes (AuCl_3 , FeCl_3 ; Aldrich) in entsprechender Menge beladen. Zur Herstellung stabiler Systeme ist ein sehr geringer Überschuß negativer Ladungen zweckmäßig, d. h., das Molverhältnis von Gold:Sulfonat ist geringfügig kleiner als 1:3. Die kolloidale Stabilität ist wahrscheinlich auf eine Anreicherung der Goldionen innerhalb der Mikrogel zurückzuführen, wobei osmotische Kraft und Gegenionenkonzentration die treibenden Faktoren sind. Die Anreicherung bewirkt, daß die Goldkolloide innerhalb der Mikrogel gebildet werden. Bei der Nucleation in der kontinuierlichen Phase wird hingegen keine Beeinflussung der Kolloidstruktur durch das Mikrogeltemplat erwartet. Das Goldsalz wird mit einem Überschuß an $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder NaBH_4 in wässrigen Lösungen unterschiedlichen pH-Werts reduziert. Die Metallkolloide bilden sich dabei sofort, deutlich erkennbar an der Farbänderung der Lösung. Eisenoxiddkolloide werden durch Zugabe von 0,1 N NaOH zur FeCl_3 -Mikrogel-Lösung hergestellt. Die kolloidalen Lösungen werden durch statische und dynamische Lichtstreuung, analytische Ultrazentrifugation, Röntgenwinkelstreuung mit Linienbreitenanalyse

sowie TEM charakterisiert. Experimentelle Details dieser Techniken wurden bereits beschrieben [20]. Die Proben für die Elektronenmikroskopie werden durch Suspensionspräparation hergestellt: Die verdünnte Lösung wird tropfenweise auf ein mit einem Kohlenstofffilm überzogenes 400-mesh-Kupfer-Grid aufgetragen und eingetrocknet. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen werden mit einem Zeiss-912-Omega-Elektronenmikroskop bei 100 kV sowie mit einem Phillips-CM-120-Gerät mit Super-Twin-Linsen bei 120 kV (Hochauflösung) gemacht.

Eingegangen am 12. März 1997 [Z 10231]

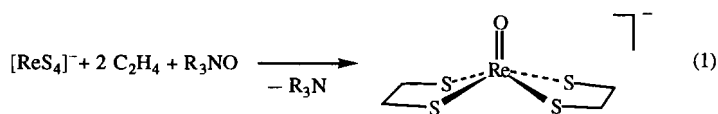
Stichworte: Kolloide • Kristall-Engineering • Mikrogele • Nano-reaktoren • Nanostrukturen

- [1] S. Mann, D. D. Archibald, J. M. Didymus, T. Douglas, B. R. Heywood, F. C. Meldrum, N. J. Reeves, *Science* **1993**, 261, 1286.
- [2] B. R. Heywood, S. Mann, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 9.
- [3] G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **1996**, 271, 67.
- [4] A. Berman, L. Addadi, S. Weiner, *Nature* **1988**, 331, 546.
- [5] J. Aizenberg, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *J. Cryst. Growth* **1994**, 142, 156.
- [6] C. S. Sikes, A. Wierzbicki, V. J. Fabry, *Bulletin de l'Institut oceanographique*, Monaco, **1994**.
- [7] B. R. Heywood in Lit. [14], S. 143 f.
- [8] D. Walsh, S. Mann, *Nature* **1995**, 377, 320.
- [9] K. C. Yi, V. S. Mendieta, R. L. Castanarez, F. C. Meldrum, C. Wu, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9869.
- [10] J. P. Spatz, A. Roescher, M. Möller, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 337.
- [11] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science* **1996**, 273, 1690.
- [12] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 428.
- [13] S. A. Harfenist, Z. L. Wang, M. M. Alvarez, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13904.
- [14] *Biomimetic Material Chemistry* (Hrsg.: S. Mann), VCH, Weinheim, **1996**.
- [15] M. Antonietti, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1743.
- [16] M. Antonietti, W. Bremser, M. Schmidt, *Macromolecules* **1990**, 23, 3796.
- [17] M. Vollmer, U. Kreibitz, *Springer Ser. Mater. Sci.*, Springer, New York, **1995**.
- [18] *Iron Biomaterials* (Hrsg.: R. B. Frankel, R. P. Blakemore), Plenum Press, New York, **1989**.
- [19] M. Antonietti, A. Briel, S. Förster, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 7795.
- [20] M. Antonietti, A. Thünemann, E. Wenz, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 795.

Addition von Nitrilen an Metallsulfide: mögliche Informationen über metallsulfidkatalysierte Hydrierungen von Nitrilen und Distickstoff**

Jonathan T. Goodman und Thomas B. Rauchfuss*

Die Untersuchung löslicher Metallsulfide hilft beim Verständnis der Funktion biologischer und industrieller Katalysatoren und ist für das Design neuer Materialien nützlich.^[1] Ein bemerkenswerter Aspekt dabei ist die hohe Reaktivität bestimmter Sulfidometallkomplexe gegenüber kleinen Substraten. Während über die Bindung von Alkinen an Metallsulfide häufig berichtet wird,^[2] gibt es relativ selten Mitteilungen über entsprechende Additionen von Alkenen.^[3] Daher war für uns die Beobachtung interessant, daß das einfache anorganische Anion $[\text{ReS}_4]^-$ an einige Alkene, z. B. Ethylen, bindet $[\text{Gl. (1)}]$.^[4]



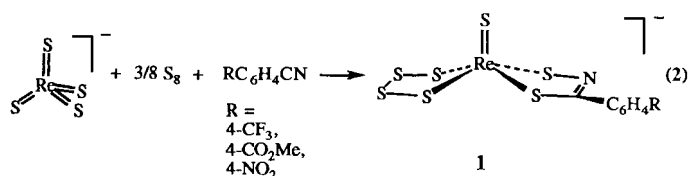
[*] Prof. T. B. Rauchfuss, J. T. Goodman
School of Chemical Sciences, University of Illinois
Urbana, IL 61801 (USA)
Telefax: Int. + 217/333-2685
E-mail: rauchfuz@uiuc.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt. Wir danken Dr. S. Inomata für unveröffentlichte Ergebnisse.

Die Reaktion von $\text{PPh}_4[\text{ReS}_4]^-$ mit dem recht inerten Olefin *trans*-Stilben untersuchten wir in siedendem Benzonitril in Gegenwart von Schwefel. Die Analyse der Rohprodukte mit Negativ-Ionen-FAB-Massenspektrometrie wies auf das Vorliegen der Alkandithiolate $[\text{ReS}(\text{Ph}(\text{CHS})(\text{CHS})\text{Ph})_2]^-$ und $[\text{ReS}_5(\text{Ph}(\text{CHS})(\text{CHS})\text{Ph})]^-$ hin. Außerdem stellten wir fest, daß unerwarteterweise in ähnlichen Mengen die Nitriladdukte $[\text{ReS}_5(\text{NCPh})_2]^-$ und $[\text{ReS}_7(\text{NCPh})]^-$ vorlagen sowie der gemischte Komplex $[\text{ReS}_3(\text{Ph}(\text{CHS})(\text{CHS})\text{Ph})(\text{NCPh})]^-$. Hier berichten wir über diese neuartige Reaktion.

Die Aktivierung von Nitrilen durch Metallsulfide ist bereits untersucht worden: Bestimmte Metallsulfide, besonders WS_2 und MoS_2 , katalysieren die Hydrierung von Nitrilen.^[5] Auch das Enzym Nitrogenase ist als Katalysator für die Hydrierung und Hydrogenolyse von Nitrilen bekannt.^[6] Ferner reagieren $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{S})(\text{SH})(\text{SCH}_2\text{S})]^+$ und MeCN in Gegenwart von Säure zum Imidothiolat $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{Me})(\text{S})(\text{SCH}_2\text{S})]^+$,^[7] was der Addition von H_2S an RCN ähnelt.^[8]

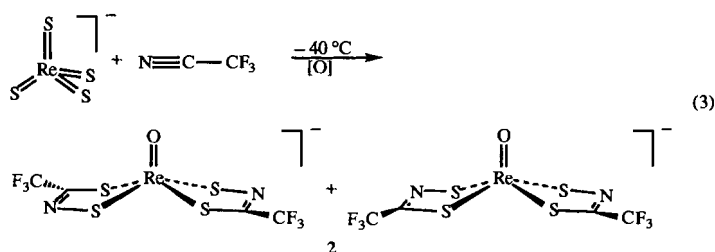
Anfangs konzentrierten wir uns auf die Reaktion von $\text{PPh}_4[\text{ReS}_4]^-$ mit S_8 und ArCN. Elektrophile Substituenten erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit. 4-X-substituierte Benzonitrile ($\text{X} = \text{CF}_3$, CO_2Me , NO_2) sind daher gut geeignete Substrate, wie massenspektrometrische und ^1H -NMR-Analysen der Produkte ergaben. Wir optimierten die Reaktion von Methyl-4-cyanobenzoat mit $\text{PPh}_4[\text{ReS}_4]^-$ in Gegenwart von 0.5 Äquivalenten S_8 (siehe *Experimentelles*). Die Analyse ergab als Produkt $\text{PPh}_4[\text{ReS}_7(\text{NCC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})]$. Alkenaddukte ähnlicher Zusammensetzung existieren mit einem Thiorhenium(v)-Zentrum, das an Tetrasulfid- und 1,2-Dithiolat-Liganden gebunden ist.^[4] Das 1:1-Verhältnis von PPh_4^+ zu Nitril wurde ^1H -NMR-spektroskopisch bestätigt. Das IR-Spektrum wies eine mittelstarke Bande bei 1602 cm^{-1} auf, die der $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung zugeordnet wurde, aber keine Bande in der für Nitrile typischen Region. Auf der Grundlage dieser Resultate postulieren wir, daß die Reaktion gemäß Gleichung (2) abläuft, d.h. daß es sich bei dem Produkt um das PPh_4 -Salz von **1** handelt.



Wir untersuchten den Zusammenhang zwischen den Nitriladdukten **1** und dem strukturell ähnlichen Bis(tetrasulfido)-Komplexion $[\text{ReS}_9]^-$.^[9] Unter den Bedingungen der Bildung von **1** [Gl. (2)] erwies sich $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ gegenüber $[\text{ReS}_9]^-$ ($= [\text{ReS}(\text{S}_4)]^-$) als unreaktiv. Daher postulieren wir, daß zur Adduktbildung Re^{VII} -Zentren nötig sind, d.h. daß es sich um einen Redoxprozeß handelt. Ferner reagieren Lösungen von PPh_4 -**1**, $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$, nicht mit Schwefel zu $[\text{ReS}_9]^-$.

Es gelang uns nicht, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Nitriladduktsalze zu erhalten. Untersuchungen mit CF_3CN ^[10] waren in dieser Hinsicht erfolgreicher. Die Wechselwirkung dieses reaktiven Nitrils mit Metallsulfiden war bisher noch nicht untersucht worden, aber das ihm ähnliche Alkin Hexafluor-2-butin bindet bekanntermaßen an Sulfidliganden.^[11] Die violette Farbe, die für $[\text{ReS}_4]^-$ -Lösungen charakteristisch ist, verschwindet schnell in Gegenwart von CF_3CN , sogar bei tiefer Temperatur. Wir führten die Reaktion bei -47°C in MeCN mit einem Äquivalent *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO) als Sauerstoffdonor durch und erwärmten anschließend zur vollständigen Abreaktion auf Raumtempera-

tur. Nach Umkristallisieren des Produkts aus Ethanol/Hexan wurden strohgelbe Kristalle von $\text{PPh}_4[\text{ReO}(\text{S}_2\text{NCCF}_3)_2] \text{PPh}_4$ -**2** [Gl. (3)] erhalten.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum dieser Spezies wies zwei gleichstarke Signale bei $\delta = 13.80$ und 13.95 auf, die wir dem *cis*- bzw. *trans*-Isomer zuordnen. Die Reaktion von $[\text{ReS}_4]^-$ mit CF_3CN in Gegenwart von Schwefel lieferte eine Verbindung, der wir ^{19}F -NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge die Formel $\text{PPh}_4[\text{ReS}(\text{S}_2\text{NCCF}_3)_2]$ zuordnen. Die Reaktion von $[\text{ReS}_4]^-$ mit CF_3CN verläuft auch ohne Oxidationsmittel schnell, führt aber zu einer komplexen Mischung.

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen^[12] von PPh_4 -**2** bestätigten das Vorliegen von $\text{ReSC}=\text{NS}$ -Ringen (Abb. 1). Ihre Struktur ähnelt stark der Ringstruktur von

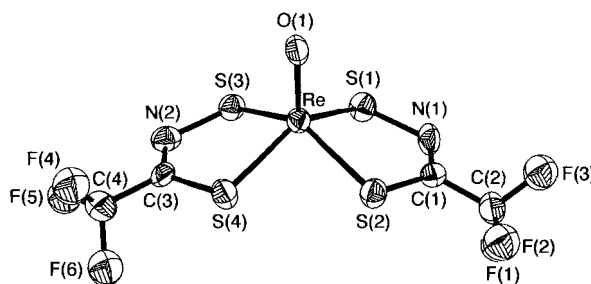


Abb. 1. Struktur des Anions von PPh_4 -**2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å]: $\text{Re}-\text{S}(2)$ 2.323(2), $\text{S}(2)-\text{C}(1)$ 1.757(10), $\text{C}(1)-\text{N}(1)$ 1.266(13), $\text{N}(1)-\text{S}(1)$ 1.720(9), $\text{S}(1)-\text{Re}$ 2.286(3).

$[\text{CpCoS}_2\text{NCPh}]$, das von Sugimori et al. durch oxidative Addition von CpCo^{I} -haltigen Verbindungen an vorgebildete RCNS-Heterocyclen erhalten wurde.^[13] Im ReSCNS -Ring ist der $\text{Re}-\text{S}$ -Abstand zum N-gebundenen Schwefelatom etwas kürzer als der zum C-gebundenen. Im übrigen entsprechen die $\text{Re}-\text{S}$ -Bindungslängen denen in ähnlichen $\text{Re}^{\text{V}}-\text{S}$ -Verbindungen.^[14]

Doch nicht nur elektrophile Nitrile reagieren mit $[\text{ReS}_4]^-$, sondern auch mit gewöhnlichen Nitrilen erhielten wir Belege für eine analoge Reaktion. Dieser überraschende Aspekt zeigte sich bei der sorgfältigen Analyse der Produkte, die aus Acetonitrillösungen von $\text{PPh}_4[\text{ReS}_4]^-$ und elementarem Schwefel (3 Äquivalente) erhalten wurden, nachdem die Lösungen 24 h unter Rückfluß erhitzt worden waren. Nach Entfernen von $[\text{ReS}_9]^-$ (ca. 80% Ausbeute) und einer kleinen Menge eingesetztem $[\text{ReS}_4]^-$ durch fraktionierende Kristallisation,^[15] erhielten wir in weniger als 5% Ausbeute ein Rohprodukt, dem wir die Formel $\text{PPh}_4[\text{ReS}_7\text{NCMe}]$ zuordnen. Die folgenden Daten stützen diese Zuordnung: eine $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung bei 1477 cm^{-1} im IR-Spektrum, ein Singulett bei $\delta = 3.13$, das der Methylgruppe zugeordnet wurde, im ^1H -NMR-Spektrum sowie Negativ-Ionen-ESI-MS-Signale, die den Fragmenten $[\text{ReS}_7\text{NCMe}]^-$ (m/z 451.8) und $[\text{ReS}_5(\text{NCMe})_2]^-$ (m/z 387.9) entsprechen. Die Arylnitriladdukte **1** und das $[\text{ReS}_7\text{NCMe}]^-$ -Ion weisen in den Massenspektren sehr ähnliche Fragmentierungsmuster auf.

Metallsulfide sind aktive Katalysatoren für die Reduktion von Nitrilen.^[15] Wir konnten bestätigen, daß $[\text{ReS}_4]^-$ -haltige Lösungen für die katalytische Hydrierung von Benzonitril zu NH_3 und Dibenzylamin sehr aktiv sind (typische Reaktionsbedingungen: reines Nitril, 175 °C, 1000 psi H_2 , 16 h; 75% Umsatz, Wechselzahl (turnover number, TON) ca. 3400). Dieser Arbeit zufolge sollten Mechanismusmodelle für metallsulfid-katalysierte Hydrierungen von Nitrilen die Möglichkeit der Substratbindung am Schwefelatom berücksichtigen. Eine spekulative, aber logische Erweiterung der hier vorgestellten Ergebnisse ist, daß es ähnliche Reaktionswege bei der biologischen Stickstofffixierung geben könnte, die von Clustern mit gut zugänglichen Sulfidliganden katalysiert wird.^[16, 17]

Experimentelles

$\text{NEt}_4[\text{ReS}_4]$ wurde nach der von Exxon modifizierten Vorschrift von Müller et al. hergestellt und durch Metathese in MeCN in das PPh_4^+ -Salz überführt [18]. CF_3CN wurde von PCR (Gainesville, FL, USA) bezogen.

PPh₄-1, $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$: Eine Mischung aus 0.36 g (0.55 mmol) $\text{PPh}_4[\text{ReS}_4]$, 0.054 g (0.21 mmol) Schwefel und 2.0 g (12.41 mmol) 4-NCC₆H₄CO₂Me wurde 1.5 h auf 85 °C erwärmt. In dieser Zeit änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von Violett nach Dunkelbraun. Das Produkt wurde mit 5 mL THF extrahiert und durch Abkühlen ausgefällt. Ausb. 0.36 g (72%). Analytisch reine Proben wurden durch Umkristallisieren aus THF/Hexan erhalten. Elementaranalyse ber. (gef.) für $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{PReS}_7$: C 43.50 (43.47), H 2.99 (3.24), N 1.54 (1.24), S 24.63 (24.62), P 3.40 (3.14); ¹H-NMR (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.90$ (Me, 3H), 7.83 (m, 16H), 7.98 (m, 4H), 8.06 (Ar, 2H, $J = 0.75$ Hz), 8.36 (Ar, 2H, $J = 0.75$ Hz); ¹³C-NMR (125 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 52.41$ (OMe), 118.94 (PPh, $J = 88.8$ Hz), 129.87, 130.40, 131.37 (PPh, $J = 12.9$ Hz), 131.58, 135.65 (PPh, $J = 10$ Hz), 136.34 (PPh, $J = 2.75$ Hz), 139.3, 166.85 (C=O), 181.5 (SCN); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1714$ (C=O), 1603 (C=N), 1278 cm^{-1} (C=O); MS (Negativ-Ionen-ESI): m/z : 571.8 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2\text{ReS}_7^-$).

Auf dieselbe Weise wurden Synthesen mit 4- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ und 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN}$ durchgeführt: **NEt₄-1**, $\text{R} = \text{CF}_3$: MS (Negativ-Ionen-ESI): m/z : 581.7 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{NReS}_7^-$); ¹H-NMR (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.17$ (tt, 12H), 3.11 (q, 8H), 7.77 (d, 2H, $J = 10$ Hz), 8.42 (d, 2H, $J = 10$ Hz). **NEt₄-1**, $\text{R} = \text{NO}_2$: MS (Negativ-Ionen-ESI): m/z : 558.9 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{ReS}_7^-$); ¹H-NMR (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.09$ (tt, 12H), 2.98 (q, 8H), 8.28 (d, 2H, $J = 9$ Hz), 8.46 (d, 2H, $J = 9$ Hz).

PPh₄-2: Eine Lösung aus 0.25 g (0.38 mmol) $\text{PPh}_4[\text{ReS}_4]$ und 0.051 g (0.43 mmol) NMO in 20 mL MeCN wurde auf -47°C gekühlt und mit gasförmigem CF_3CN umgesetzt. Die Lösung nahm sofort eine braune Farbe an. Man ließ die Lösung auf Raumtemperatur kommen. Nach 1 h wurde das Solvens aus der schwachgelben Lösung entfernt, wobei gelbe Mikrokristalle verblieben, die mit 50 mL Hexan gewaschen wurden. Ausb. 0.28 g (86%). Analytisch reine Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Ethanollösung des Produkts erhalten. Elementaranalyse ber. (gef.) für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{OPReS}_4$: C 39.11 (39.38), H 2.34 (2.28), N 3.26 (3.48), S 14.92 (14.75), F 13.26 (12.84), P 3.60 (3.47); ¹⁹F-NMR (376 MHz, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 13.80$, 13.95; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1560$ (C=N), 1278 (CF), 1194 (CF), 1182 (CF), 1125 (CF), 960 (Re=O), 630 cm^{-1} (CS); MS (Negativ-Ionen-ESI): m/z : 520.8 ($\text{C}_4\text{F}_6\text{N}_2\text{ORES}_4^-$).

Eingegangen am 17. März 1997 [Z 10250]

Stichworte: Oxidoreduktasen • Redoxchemie • Rhenium • Schwefel

- [10] H. Gilman, R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1458.
 [11] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6321.
 [12] Strukturanalyse von $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{OPReS}_4$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.0735(5)$, $b = 12.5437(6)$, $c = 22.2448(10)$ Å, $\beta = 94.065(2)^\circ$, $V = 3082.1(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.922$ g cm⁻³, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Kristallabmessungen: $0.08 \times 0.14 \times 0.36$ mm³. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, Re-, S-, C- sowie N-Atome wurden anisotrop verfeinert (SHELXS-86 und SHELXL-93). Einige Fluoratome sind etwas fehlgeordnet. Für 5415 unabhängige beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, die bei $T = 198(2)$ K auf einem Siemens-Dreikreisdiffraktometer im Bereich $3.68 < 2\theta < 56.60$ gesammelt wurden, betrug der abschließende R -Wert 0.063 ($wR_2 = 0.1574$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100280“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
 [13] A. Kato, M. Tono, N. Hisamatsu, S. Nozawa, K. Ninomiya, T. Sugiyama, M. Kajitani, T. Akiyama, A. Sugimori, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 313; A. Kato, M. Tono, N. Hisamatsu, S. Nozawa, T. Sugiyama, M. Kajitani, T. Akiyama, A. Sugimori, *Chem. Lett.* **1992**, 243.
 [14] M. Herberhold, G.-X. Jin, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **1996**, 2645; M. Herberhold, G.-X. Jin, W. Mihus, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 111, zit. Lit.
 [15] Kontrollexperimente: In Abwesenheit von S_8 sind MeCN-Lösungen von $[\text{ReS}_4]^-$ längere Zeit bei 80 °C stabil. Nitrile an sich beschleunigen die Umwandlung von $[\text{ReS}_4]^-$ in $[\text{ReS}_5]^-$ nicht; diese Reaktion läuft auch leicht in Pyridinlösung ab.
 [16] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965; D. C. Rees, M. K. Chen, J. Kim, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *40*, 89.
 [17] Neuere Arbeiten zu katalytisch aktiven Sulfidometallclustern: T. Wakabayashi, Y. Ishii, K. Ishikawa, M. Hidai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2123; K. D. Demadis, S. M. Malinak, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4038; M. D. Curtis, S. H. Drucker, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1027.
 [18] Jp. Patent 02 08 8428 (Exxon), **1990**; *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 214804; A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 61.

Ortsspezifische photochemische Spaltung von Proteinen mit einem Pyren-L-Phenylalanin-Konjugat**

Challa V. Kumar* und Apinya Buranaprapuk

Professor Nicholas J. Turro gewidmet

Reagentien, die Proteine thermisch oder photochemisch mit hoher Spezifität spalten, könnten für die Analyse von Struktur-Wirkungs-Beziehungen bei Proteinen, für die Untersuchung struktureller Aspekte von Proteindomänen, für die Entwicklung neuer therapeutischer Wirkstoffe und für die Umwandlung großer Proteine in kleinere und damit leichter sequenzierbare Fragmente von Nutzen sein.^[1] Der zunehmende Einsatz von chemischen Nucleasen in DNA-Spaltungsstudien demonstriert, wie auf kleinen Molekülen basierende Reagentien als Werkzeuge in der Molekularbiologie angewendet werden.^[2, 3] In Analogie dazu werden chemische Proteasen zur Manipulation von Proteinen verwendet.^[1, 4, 5] Bei der Konstruktion von chemischen Proteasen können zwei Herangehensweisen unterschieden werden: 1) Entwicklung von Reagentien, die an das zu

[*] Prof. C. V. Kumar, A. Buranaprapuk
 Department of Chemistry
 University of Connecticut
 Storrs, CT 06269-3060 (USA)
 Telefax: Int. + 860/486-2981
 E-mail: cvkumar@nucleus.chem.uconn.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Connecticut Research Foundation gefördert.

- [1] *Transition Metal Sulfur Chemistry* (Hrsg.: E. I. Stiefel, K. Matsumoto), American Chemical Society, Washington, DC, **1996**.
 [2] H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3885; A. A. Eagle, S. M. Harben, E. R. Tiekink, C. G. Young, *ibid.* **1994**, *116*, 9749; T. Shibahara, G. Sakane, S. Mochida, *ibid.* **1993**, *115*, 10408.
 [3] M. Rakowski DuBois, B. R. Jagirdar, S. Dietz, B. C. Noll, *Organometallics* **1997**, *16*, 294, zit. Lit.
 [4] J. T. Goodman, S. Inomata, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11674.
 [5] O. Weissner, S. Landa, *Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications*, Pergamon, New York, **1973**, S. 248.
 [6] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983.
 [7] P. Bernatis, J. C. V. Laurie, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* **1990**, *9*, 1607; D. E. Coons, J. C. V. Laurie, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 283.
 [8] A. Fatidi, *Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1983**.
 [9] A. Müller, M. Lemke, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Penk, *Monatsh. Chem.* **1993**, *124*, 857.