

- Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 553–565; B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**; e) D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417–439, 489–513; in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 715–777; f) J. M. Tedder, J. C. Walton, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 701–707.
- [2] G. A. Molander, C. Kenny, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1439–1445; G. A. Molander, J. A. McKie, *ibid.* **1995**, *60*, 872–882; D. P. Curran, M. J. Tottleben, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6050–6058; D. P. Curran, T. L. Fevig, C. P. Jasperse, M. J. Tottleben, *Synlett* **1992**, 943–961; G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307–338; T. Skrydstrup, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 355–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 345–347.
- [3] Kupplung von Ketonen mit einem 1,3-Dien in Gegenwart von SmI_2 unter protischen Bedingungen: O. Ujikawa, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2837–2840.
- [4] Intramolekulare C-C-Bindungsknüpfung von Radikalen mit anschließender Einelektronenreduktion und anionischer Addition: a) Cr^{III} /Vitamin B_{12} oder Cr^{III} : K. Takai, K. Nitta, O. Fujimura, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4732–4734; T. Lübbers, H. J. Schäfer, *Synlett* **1992**, 743–744; b) $\text{Et}_2\text{Zn}/[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ oder $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ ($\text{dppf} = 1,1'$ -Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen; $\text{Hacac} = \text{Acetylaceton}$): H. Stadtmüller, R. Lentz, C. E. Tucker, T. Stüdemann, W. Dörner, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7027–7028; H. Stadtmüller, C. E. Tucker, A. Vaupel, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7911–7914; A. Vaupel, P. Knochel, *ibid.* **1994**, *35*, 8349–8352; *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5743–5753; c) Zn : B. S. Bronk, S. J. Lippard, R. L. Danheiser, *Organometallics* **1993**, *12*, 3340–3349.
- [5] K. Takai, T. Ueda, N. Ikeda, T. Moriwake, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7990–7991.
- [6] a) Y. Okude, T. Hiyama, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3829–3830; b) C. T. Buse, C. H. Heathcock, *ibid.* **1978**, 1685–1688; c) T. Hiyama, K. Kimura, H. Nozaki, *ibid.* **1981**, *22*, 1037–1040.
- [7] C. Jubert, S. Nowotny, D. Kornemann, I. Antes, C. E. Tucker, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6384–6386; S. Nowotny, C. E. Tucker, C. Jubert, P. Knochel, *ibid.* **1995**, *60*, 2762–2772.
- [8] Übersichten über Organochromreagentien: a) K. Takai, K. Utimoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1988**, *46*, 66–77; b) N. A. Saccomano in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 173–209; c) P. Cintas, *Synthesis* **1992**, 248–257.
- [9] Zur Reduktion von Alkylhalogeniden mit Chrom(II) in protischen Lösungsmitteln siehe: a) F. A. L. Anet, E. Isabelle, *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 589–590; b) J. K. Kochi, D. D. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5264–5271; c) J. K. Kochi, J. W. Powers, *ibid.* **1970**, *92*, 137–146; d) J. K. Crandall, W. J. Michaely, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4244–4248.
- [10] Die Reduktionkraft von Chrom(II) wird durch Ethylenediamine verstärkt: a) J. K. Kochi, P. E. Mocadlo, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4094–4096; b) H. I. Tashtoush, R. Sustmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 287–289.
- [11] A. Fürstner, N. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2533–2534, 12349–12357.
- [12] Chrom(II)-chlorid (>95 % Reinheit) wurde bei Aldrich Chemical Co. erworben.

Isolierung und Charakterisierung der Bis(anthracen)metallkomplexe $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^2\text{-dmpe})]$ und $[\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^{-*}$

John K. Seaburg, Paul J. Fischer, Victor G. Young, Jr. und John E. Ellis*

Professor Wolfgang Beck zum 65. Geburtstag gewidmet

Reagentien, die als lagerfähige Quellen für „nackte“ Metallatome oder hochungesättigte metallorganische Gruppen dienen, bieten wegen ihrer leichten Umsetzbarkeit mit vielen kleinen Molekülen und ihrer stark reduzierenden Eigenschaften reizvolle Synthesemöglichkeiten.^[1] Besondere Bedeutung haben dabei die Metall(0)-Komplexe von kondensierten Arenen, die angesichts der bemerkenswerten Labilität der Arenliganden als potentielle Vorstufen für die Untersuchung von Übergangsmetallen in der Oxidationsstufe Null interessant sind.^[2] Unter diesen Komplexen sind die Bis(naphthalin)metall(0)-Verbindungen hervorzuheben,^[3] für die kürzlich erstmals konventionelle Synthesen beschrieben wurden.^[4] Basolo wies darauf hin, daß Bis(anthracen)metall(0)-Komplexe sogar noch labiler sein könnten als die entsprechenden Naphthalinverbindungen.^[5] Der einzige bisher bekannte Komplex dieses Typs, Bis(anthracen)chrom(0), wurde durch Cokondensation von Chromatomen und Anthracendampf in einem Metallatomreaktor zusammen mit nicht abtrennbarem Anthracen erhalten.^[6] Ligandenaustauschreaktionen dieser Verbindung wurden unseres Wissens noch nicht beschrieben.

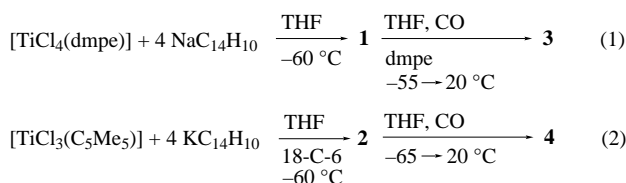
Da über die potentiell interessanten Bis(anthracen)metallkomplexe nur wenig bekannt war, wurde versucht, sie durch konventionelle Umsetzung von Hauptgruppenmetallanthracenen mit Übergangsmetallhalogeniden zu erhalten, doch lieferte diese Methode bisher nur Mono(anthracen)metallkomplexe.^[7] Wir beschreiben nun die Synthesen und die Molekülstrukturen der ersten gut untersuchten Metallkomplexe, die zwei Anthracenliganden enthalten: $[\text{Ti}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_2(\text{dmpe})]$ **1** ($\text{dmpe} = 1,2\text{-Bis(dimethylphosphino)ethan}$) und $[\text{Ti}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]^-$ **2** (Gegenion $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2]^+$). Diese Verbindungen sind außerdem die ersten strukturell charakterisierten Anthracenkomplexe eines Metalls der 4. Nebengruppe.^[8]

Die Reduktion von $[\text{TiCl}_4(\text{dmpe})]$ und $[\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ mit vier Äquivalenten Na- oder K-Anthracen in THF bei –55 bis –65 °C lieferte eine tief rotbraune bzw. grünschwärze Lösung, aus der **1** (54 %) bzw. $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2]\text{-2}$ (28 %) als diamagnetische, dunkelvioletten bzw. schwarze Mikrokristalle

[*] Prof. J. E. Ellis, J. K. Seaburg, P. J. Fischer, Dr. V. G. Young, Jr. Department of Chemistry, University of Minnesota Minneapolis, MN 55455 (USA) Telefax: Int. + 612/626-7541 E-mail: ellis@chem.umn.edu

[**] Highly Reduced Organometallics, 44. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society gefördert. Wir danken Mikhail V. Barybin für Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten, einem Gutachter für hilfreiche Anmerkungen zu den NMR-Spektren und Christine Lundby für sachkundige Unterstützung bei der Anfertigung des Manuskripts. – 43. Mitteilung: Lit.^[4]

zufriedenstellender Reinheit isoliert wurden (siehe *Experimentelles*). Die Umsetzung von reinem **1** (in Gegenwart eines weiteren Äquivalents dmpe) und **2** in THF bei -55 bis -65°C mit Kohlenmonoxid unter Normaldruck und unter den Bedingungen, die für entsprechende Alkalimetallnaphthalin-vermittelte Carbonylierungen beschrieben wurden,^[9, 10] lieferte die bekannten Komplexe $[\text{Ti}(\text{CO})_5(\text{dmpe})_2]$ **3**^[11] (57 %) bzw. $[\text{Ti}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{Me}_5)]^-$ **4**^[12] (62 % als $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+\text{-Salz}$). Die in den Gleichungen (1) und (2) zusammengefaßten Reaktionen haben große Ähnlichkeit mit einer früher beschriebenen Synthese solcher Carbonylverbindungen über Naphthalin-Anionen und stützen damit die ursprüngliche Annahme, daß labile Naphthalinmetallkomplexe an derartigen Carbonylierungen beteiligt sind.^[13, 14] Die Anthracen-



komplexe **1** und **2** scheinen in Lösung und im festen Zustand erheblich stabiler zu sein als die entsprechenden Naphthalinverbindungen, die trotz zahlreicher Versuche nicht als Reinsubstanzen isoliert werden konnten.^[15] **1** und **2** können aber, zumindest in den Reaktionen mit Kohlenmonoxid, als effektive Quellen für die hochungesättigten Molekülfragmente $[\text{Ti}(\text{dmpe})]$ und $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^-$ dienen. Ihre Umsetzungen mit anderen kleinen Molekülen werden derzeit untersucht.

NMR-Spektren von **1** und **2** in Lösung bei Raumtemperatur oder etwas darunter ließen erkennen, daß die Zusammensetzung dieser Verbindungen in Lösung und im festen Zustand gleich ist. In den HETCOR- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** konnten für die quartären Kohlenstoffatome vier ^{13}C -Signale gleicher Intensität bei $\delta = 127.5$, 133.9 , 135.3 und 148.6 nachgewiesen werden, die auf zwei nichtäquivalent gebundene Anthracenliganden schließen lassen. Die ^1H -NMR-Spektren enthielten unterhalb von $\delta = 5.4$ vier AA'BB'-Multipletts gleicher Intensität, die den Wasserstoffatomen zweier unterschiedlich gebundener Anthracenliganden zugeordnet werden können. Die Spektren waren bis etwa 30°C temperaturunabhängig, bei höherer Temperatur verbreiterten sich die Signale der gebundenen Anthracenliganden. Eindeutige Zuordnungen von ^1H - oder ^{13}C -Signalen zu den unterschiedlichen Anthracenliganden waren in den meisten Fällen nicht möglich. Zusammen mit den anderen NMR-Daten ist aber vor allem das NMR-Signal eines quartären C-Atoms bei $\delta = 148.6$ ein guter Hinweis auf ein η^4 -gebundenes Anthracenmolekül,^[16] die Haptizität des anderen Anthracenliganden von **1** in Lösung konnte mit den verfügbaren Daten nicht zweifelsfrei bestimmt werden.

Die HETCOR-NMR-Spektren von **2** in Lösung bei 25°C sprachen hingegen für die Äquivalenz der beiden Anthracenliganden, denn die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren enthielten nur je fünf korrelierte Signale. Das Fehlen von Anthracen-Protonensignalen unterhalb $\delta = 5.4$ und von ^{13}C -Signalen quar-

tärer Kohlenstoffatome oberhalb $\delta = 133$ schloß aus, daß **2** ein 18-Elektronen-Komplex mit zwei äquivalenten η^4 -Anthracenliganden ist. Unter den NMR-Daten aller bekannten Übergangsmetall(o)-Komplexe kondensierter Arene haben die von $[\text{Ni}(\eta^2\text{-Naphthalin})(i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}i\text{Pr}_2)]$ **5**^[17] und $[\text{Ni}(\eta^2\text{-Anthracen})(\text{PET}_3)_2]$ **6a**^[7f] die größte Ähnlichkeit mit denen von **2**: Ihre Aren-Protonensignale liegen oberhalb von $\delta = 5.3$, und beide sind stark fluktuierende Moleküle, die in Lösung vorwiegend als η^2 -Arenkomplexe vorliegen.^[17] Die Ähnlichkeit der NMR-Spektren von **2**, **5** und **6a** und die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **2** lassen darauf schließen, daß **2** in Lösung als 16-Elektronen-Komplex $[\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^-$ vorliegen könnte, in dem beide Anthracenliganden durch sehr schnelle konzentrierte $\eta^2 \rightleftharpoons \eta^4$ -Gleichgewichte der gebundenen terminalen Ringe äquivalent werden. Die verfügbaren spektroskopischen Daten schließen allerdings eine Beteiligung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^-$ nicht aus, das mit der 16-Elektronenspezies $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{trmps})]$ **7**^[19] und der 14-Elektronenspezies $[\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^-$ eng verwandt wäre ($\text{trmps} = t\text{BuSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$). Weitere NMR-Untersuchungen sind erforderlich, um das Verhalten und die Strukturen von **1** und **2** in Lösung zu verstehen.

Um detailliertere Informationen über die Strukturen von **1** und **2** zu erhalten, wurden Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt.^[18] Aus den in den Abbildungen 1 und 2 gezeigten Strukturen geht hervor, daß $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^2\text{-dmpe})]$ **1** formal ein 18-Elektronen-Komplex, $[\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^-$ **2** dagegen ein 16-Elektronen-Komplex ist. Alle bisher strukturell charakterisierten Aren-Titan(o)-Verbindungen einschließlich $[\text{Ti}(\eta^6\text{-Aren})_2]$ (Aren = Benzol, Toluol) **7** und $[\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)_2(\text{SnMe}_3)_2]^{2-}$ **8**^[21] sind ebenfalls 16-Elektronen-Verbindungen. Die Komplexe **1**

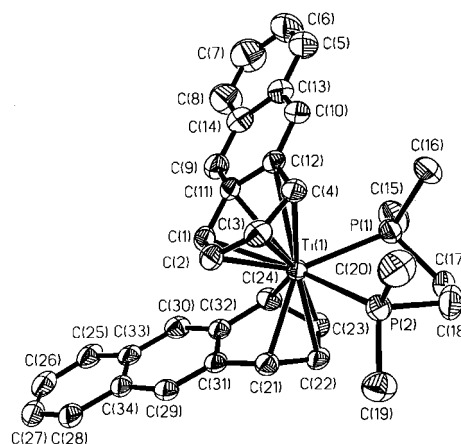


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall mit Atomnumerierung (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-C(1) 2.311(4), Ti-C(2) 2.356(4), Ti-C(3) 2.341(4), Ti-C(4) 2.322(4), Ti-C(11) 2.603(4), Ti-C(12) 2.656(4), Ti-C(21) 2.343(4), Ti-C(22) 2.320(4), Ti-C(23) 2.354(4), Ti-C(24) 2.424(4), Ti-P(1) 2.593(1), Ti-P(2) 2.626(1), C(1)-C(2) 1.399(6), C(2)-C(3) 1.398(6), C(3)-C(4) 1.419(6), C(1)-C(11) 1.447(6), C(11)-C(12) 1.459(5), C(4)-C(12) 1.431(6), C(21)-C(22) 1.433(6), C(22)-C(23) 1.375(6), C(23)-C(24) 1.427(6), C(24)-C(32), 1.463(6), C(21)-C(31) 1.464(5), C(31)-C(32) 1.443(5), C-C-Mittelwert für nichtkoordinierte „exo-Naphthalin“-Kohlenstoffatome 1.40(3), P-C-Mittelwert 1.83(1); P(1)-Ti-P(2) 74.44(1).

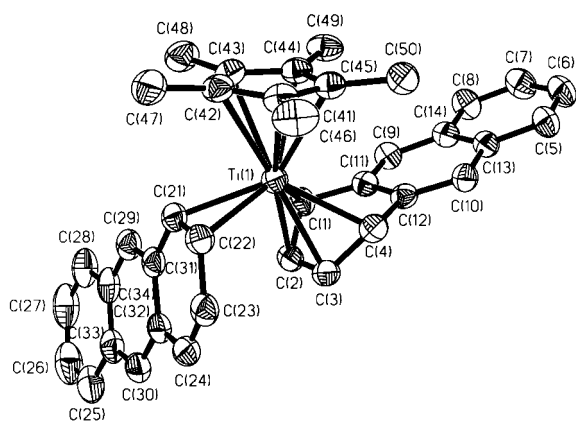


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall mit Atomnumerierung (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ti–C(1) 2.306(3), Ti–C(2) 2.295(3), Ti–C(3) 2.305(3), Ti–C(4) 2.322(3), Ti–C(21) 2.264(3), Ti–C(22) 2.273(3), Ti–C(41) 2.444(3), Ti–C(42) 2.509(3), Ti–C(43) 2.451(3), Ti–C(44) 2.399(3), Ti–C(45) 2.407(3), C(1)–C(2) 1.452(4), C(2)–C(3) 1.386(5), C(3)–C(4) 1.430(4), C(1)–C(11) 1.469(4), C(11)–C(12) 1.444(4), C(4)–C(12) 1.473(4), C(21)–C(22) 1.476(4), C(22)–C(23) 1.441(4), C(23)–C(24) 1.352(5), C(24)–C(32) 1.448(5), C(21)–C(31) 1.453(4), C(31)–C(32) 1.450(4), C–C-Mittelwert für nichtkoordinierte „*exo*-Naphthalin“-Kohlenstoffatome 1.41(3), C–C-Mittelwert im C₅Me₅-Ring 1.420(7), C–C(Me)-Mittelwert von C₅Me₅ 1.507(6).

und **2** sind Beispiele für seltene Bis(aren)metall-Verbindungen, die zwei gleiche Arenliganden unterschiedlicher Haptizitäten enthalten.^[22a] Zwar sind einige Mono(aren)metall(0)-Verbindungen mit η^2 - oder η^4 -Areneinheiten bekannt,^[7, 17, 23] doch scheint **2** der erste gut charakterisierte η^2 -Arenkomplex eines niedervalenten frühen Übergangsmetalls zu sein.^[22b]

Die in **1** und **2** vorliegenden η^4 -Anthracenliganden sind eindeutig nicht planar, sondern bestehen aus einer planaren, koordinierenden Dienkomponente und einem nichtkoordinierenden „*exo*-Naphthalinteil“ mit den für η^4 -Anthracenkomplexe üblichen Diederwinkeln von 35.5° bzw. 31.5°.^[7e, 7i, 16] Die C–C-Abstände der koordinierenden Dienanteile der Anthracenliganden weisen das übliche „Lang-kurz-lang“-Muster auf, das für die meisten frühen Übergangsmetall- η^4 -Dien-Komplexe charakteristisch ist und auf die ausgezeichneten Akzeptoreigenschaften dieser Liganden in **1** und **2** hinweist.^[24] Die Ti–C-Abstände der η^4 -C₁₄H₁₀-Einheit in **2** variieren kaum; der Durchschnittswert von 2.31(1) Å entspricht dem Abstand 2.32(2) Å in **8**, dem einzigen bisher bekannten η^4 -Aren-Titankomplex.^[21] Die entsprechenden Ti–C-Abstände in **1** schwanken stärker und sind mit Ausnahme von Ti–C(22) um 0.02–0.13 Å länger als in **2**. Diese längeren Ti–C-Bindungen könnten aus der gedrängten Koordinationsumgebung des Titanzentrums in **1** resultieren, da es siebenfach koordiniert ist und nicht sechsfach wie das in **2**.

Einen weiteren Hinweis auf die gedrängte Umgebung des Titanzentrums in **1** liefern die Ti–C(η^6)-Bindungen, die signifikant länger sind als die entsprechenden Bindungen im η^6 -Naphthalinkomplex **7**.^[19] Im übrigen sind die Verbindungen **1** und **7** sehr ähnlich, da beide kondensierte η^6 -Arenliganden enthalten, die an C(1) und C(4) mit Diederwinkeln von 15.1 bzw. 12.4° abgeknickt sind. Aus dieser Faltung ergeben sich drei Arten von Ti–C-Bindungen; ihre Längen betragen in **1**

durchschnittlich: Ti–C(1,4) = 2.317(8), Ti–C(2,3) = 2.35(1) und Ti–C(11,12) = 2.63(3) Å. Die Abstände zwischen dem Titanzentrum und quartären C-Atomen sind in **1** um ca. 0.27 Å länger als in **7**. Dies weist auf einen deutlichen η^4 -Charakter der formal η^6 -koordinierenden Anthraceneinheit hin.

Das Vorliegen eines η^2 -Anthracenliganden in **2** war unerwartet. Auf der Grundlage des 18-Elektronen-Formalismus sollten beide Anthracenliganden η^4 gebunden sein, doch wird dies möglicherweise durch die Größe des η^5 -C₅Me₅-Liganden verhindert. Als einzige η^2 -Anthracenmetall(0)-Verbindungen sind unseres Wissens bisher nur die Nickelkomplexe [Ni(η^2 -Anthracen)(PR₃)₂] **6** (R = Alkyl) gut untersucht.^[7b, f] Der η^2 -Anthracenligand in **2** ist wie bei diesen Nickelkomplexen nahezu planar, wobei der durch C(21)–C(23) und C(24)–C(34) gegebene Winkel zwischen den Ebenen nur 6.2° beträgt. Auch die C–C-Bindungen der nichtkoordinierenden Kohlenstoffatome der η^2 -Anthracenliganden sowohl in **2** als auch in den Nickelkomplexen **6** sind ähnlich lang wie die im freien Anthracen.^[25] Die durchschnittliche C–C-Bindungslänge der beiden koordinierenden Kohlenstoffatome in **2** ist mit 1.476(4) Å aber deutlich größer als die Bindungslängen von 1.422(6)–1.423(5) Å in **6**. Dieser Unterschied deutet darauf hin, daß das 16-Elektronen-Titan(0)-Zentrum stärker an der Rückbindung zum η^2 -Anthracenliganden beteiligt ist als die sicherlich weniger stark reduzierenden 16-Elektronen-Nickel(0)-Zentren. Der durchschnittliche Ti–C-Abstand der η^2 -Anthraceneinheit ist mit 2.268(5) Å größer als die Ti–C-Abstände von 2.217–2.247(8) Å in [Ti(η^6 -C₆H₆)₂],^[20a] aber kleiner als die der η^4 -Anthraceneinheit in **2** (siehe oben). Die Synthese ähnlicher Anthracenkomplexe der frühen Übergangsmetalle wird derzeit von uns untersucht.

Experimentelles

1: Eine auf –50 °C gekühlte Lösung von [TiCl₄(dmpc)] (1.75 g, 5.15 mmol) in 125 mL THF wurde unter Rühren zu einer auf –60 °C gekühlten Aufschlämmung von NaC₁₄H₁₀ (21 mmol) in 100 mL THF gegeben und in 4 h auf 0 °C gebracht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf –60 °C gekühlt, bei dieser Temperatur filtrierte und erneut auf 0 °C gebracht. Nach Verdampfen von etwa 150 mL THF im Vakuum wurde Pentan im Überschuß zugegeben, wobei ein schwarzer, mikrokristalliner Niederschlag ausfiel. Die Umkristallisation aus THF/Pentan bei 0 °C lieferte 1.54 g **1** als glänzende, schwarze Kristalle. Korrekte C,H-Analyse; Schmp. 194 °C (leichte Zers.). ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 0 °C, Numerierung siehe Abb. 1): δ = 0.92, 1.06 (m, je 6H; PCH₃), 1.62, 2.29 (m, je 2H; PCH₂), 3.18, 3.94, 4.38, 5.38 (m, je 2H; H(1)–H(4), H(21)–H(24)), 6.08, 6.38 (s, je 2H; H(9), H(10), H(29), H(30)), 6.76, 7.02 (m, je 2H; H(5), H(6), H(25), H(26)); ¹³C{¹H}-NMR (75.4 MHz, [D₈]THF, 0 °C): δ = 13.8, 15.7 (br.; PCH₃), 27.7 (t; PCH₂), 77.3, 93.8, 105.1, 105.8 (s; C(1)–C(4)), 111.1, 120.8 (s; C(9), C(10), C(29), C(30)), 122.6, 123.9, 125.5, 125.7 (s; C(5)–C(8), C(25)–C(28)), 127.5 (s; C(11), C(12)), 133.9, 135.3 (s; C(13), C(14), C(33), C(34)), 148.6 (s; C(31), C(32)); ³¹P{¹H}-NMR (121.4 MHz, [D₈]THF, 0 °C): δ = 35.5 (s). ¹H-¹³C-korrelierte NMR-Spektren und Spektren bekannter Monoanthracen- oder Mononaphthalin-Metall(0)-Komplexe^[7, 23] ermöglichten die Zuordnung der Signale zu Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen von gebundenen und ungebundenen Anthracenringen, aber mit Ausnahme der ¹³C-NMR-Signale quartärer Kohlenstoffatome bei δ = 148.6 und 127.5 reichten die Daten für genauere Zuordnungen nicht aus. Für die Kristallstrukturanalyse wurden aus Pentan/THF bei –30 °C unter Argon in einer Woche dunkelviolette, fast schwarze Nadeln von **1**·THF gezüchtet.^[18a]

2: Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von [TiCl₃(C₅Me₅)] (1.43 g, 4.94 mmol) in 50 mL THF wurde zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von KC₁₄H₁₀ (19.9 mmol) in 100 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 3 h bei

dieser Temperatur gerührt. Nach Filtration bei 0 °C wurde das Filtrat mit 18-Krone-6 (1.43 g, 5.4 mmol) versetzt und weitere 3 h bei 0 °C gerührt. Nach Entfernen von etwa 50 mL Lösungsmittel und Filtration bei –70 °C wurde das Filtrat im Vakuum auf 25 mL eingengt. Nach Zugabe von 200 mL Pentan fiel ein schwarzer Feststoff aus, der aus THF/Pentan und anschließend aus THF/Diethylether umkristallisiert wurde, wobei 1.36 g **2** als schwarze Mikrokristalle erhalten wurden. Korrekte C,H-Analyse; Schmp. 165 °C. ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 25 °C, Numerierung siehe Abb. 2): δ = 1.65 (s, 15H; C₅(CH₃)₅), 3.45 (s, 24H; 18-Krone-6), 5.43, 5.77 (m, je 4H; H(1)–H(4), H(21)–H(24)), 6.62, 6.80 (m, je 4H; H(5)–H(6), H(25)–H(28)), 6.91 (s, 4H; H(9), H(10), H(29), H(30)); ¹³C{¹H}-NMR (75.4 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ = 15.9 (s; C₅(CH₃)₅), 76.0 (s; 18-Krone-6), 108.5, 113.4 (s; C(1)–C(4), C(21)–C(24)), 118.9 (s; C(9), C(10), C(29), C(30)), 119.1 (s; C₅(CH₃)₅), 121.2, 124.8 (s; C(5)–C(8), C(25)–C(28)), 133.3 (s; C(11)–C(14), C(31)–C(34)). Wie bei **1** ermöglichten ¹H-¹³C-korrelierte NMR-Spektren und Spektren ähnlicher Komplexe^[7, 23] die Zuordnung von Signalen gebundener und ungebundener Ringe der Anthracenliganden in **2**. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von [K(18-Krone-6)(thf)₂]-**2** · 0.5 Pentan wurden als schwarze Blöcke in drei Wochen unter Argon aus Pentan/THF bei –30 °C gezüchtet^[18b].

Eingegangen am 4. August 1997 [Z10774]

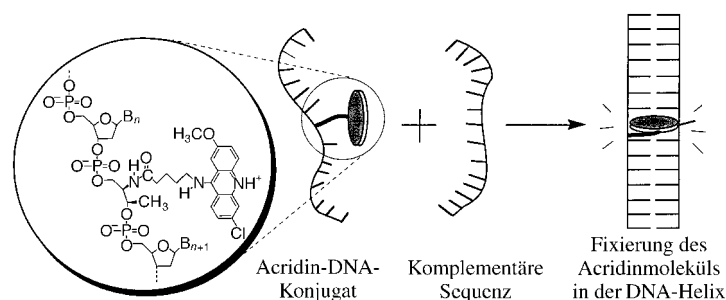
Stichwörter: Arenkomplexe • Carbonylkomplexe • Nieder-valente Verbindungen • Sandwichkomplexe • Titan

- [1] a) K. Jonas, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 295; b) G. Wilke, *ibid.* **1988**, 100, 189 bzw. **1988**, 27, 186; c) K. Jonas, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1169; d) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 164; e) H. Bönnemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, B. Spliethoff, D.-W. He, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 451, 23, zit. Lit.
- [2] a) T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3396; b) E. P. Kündig, C. Perret, S. Sprichiger, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 183.
- [3] a) E. P. Kündig, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 912; b) C. Elschenbroich, R. Möckel, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 870.
- [4] M. K. Pomije, C. J. Kurth, J. E. Ellis, M. V. Barybin, *Organometallics* **1997**, 16, 3582.
- [5] F. Basolo, *New J. Chem.* **1994**, 18, 19.
- [6] C. Elschenbroich, R. Möckel, L. Bilger, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 375.
- [7] a) K. Jonas, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 78, 273; b) D. J. Braun, C. Krüger, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 884; c) H.-F. Klein, K. Ellrich, S. Lamac, G. Lull, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1377; d) J. Scholz, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 7; e) J. D. Protasiewicz, P. A. Bianconi, I. D. Williams, S. Liu, C. P. Rao, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4132; f) A. Stanger, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, 235; g) A. Stanger, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1992**, 11, 317; h) D. M. Roitershtein, L. F. Rybakova, E. S. Petrov, A. M. Ellern, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 460, 39; i) R. Boese, A. Stanger, P. Stellberg, A. Shazar, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1475; j) S. Lee, S. J. Geib, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9572.
- [8] Verbindungen der Zusammensetzung [M(C₅H₅)₂(C₁₄H₁₀)] mit M = Ti, Zr wurden beschrieben, über die Art ihrer Anthracen-Metall-Wechselwirkungen ist aber wenig bekannt.^[7d]
- [9] K.-M. Chi, S. R. Frerichs, B. K. Stein, D. W. Blackburn, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 163.
- [10] J. E. Ellis, S. R. Frerichs, B. K. Stein, *Organometallics* **1993**, 12, 1048.
- [11] P. J. Domaile, R. L. Warlow, S. S. Wreford, *Organometallics* **1982**, 1, 935.
- [12] B. A. Kelsey, J. E. Ellis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 331.
- [13] J. E. Ellis, *Polyhedron* **1989**, 8, 1611.
- [14] a) C. E. Dewey, J. E. Ellis, K. L. Fjare, K. M. Pfahl, G. R. Warnock, *Organometallics* **1983**, 2, 388; b) K. Jonas, V. Wiskamp, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 113.
- [15] J. K. Seaburg, J. E. Ellis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] Dieser Wert liegt in dem charakteristischen Bereich für quartäre Kohlenstoffatome von strukturell untersuchten η⁴-Polyaren-Übergangsmetallkomplexen wie [Ta(η⁴-C₁₀H₁₀)(dmpe)₂Cl] (δ_C = 151.8^[7e]) und [Fe(5-8-η⁴-1,4-Dimethylnaphthalin)[P(OMe)₃]] (δ_C = 144.9): H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Organometallics* **1989**, 8, 396.
- [17] a) R. Binn, R. Mynott, I. Topalovic, F. Scott, *Organometallics* **1989**, 8, 2299; b) F. Scott, C. Krüger, P. Betz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 113; c) A. Stanger, J. Weismann, *ibid.* **1996**, 515, 183.
- [18] Kristallstrukturanalysen: a) **1** · THF: C₃₈H₄₄OP₂Ti, M_r = 626.57, monoklin, Raumgruppe P₂₁/c, a = 20.5789(1), b = 9.6620(1), c = 16.6477(2) Å, β = 98.797(1)°, V = 3271.18(5) Å³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.272 g cm⁻³, F(000) = 1328, μ(MoKα) = 0.388 mm⁻¹, λ = 0.71073 Å, T = 173(2) K; Siemens-SMART-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor. Von 16421 gemessenen Reflexen waren 5719 unabhängig (2θ_{max} = 50°, R_{int} = 0.0525, semiempirische Absorptionskorrektur). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren bei voller Matrix gegen F² (statistische Wichtung, Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop) verfeinert; wR2 = [Σw(F_o² – F_c²)/Σw(F_c²)]^{1/2} = 0.1581 für alle Daten, R = 0.0666 für 5720 Reflexe mit F_o² > 2σF_o², GOF = 1.095 für alle F²-Werte und 463 verfeinerte Parameter. Max./min. Restelektro-nendichte = 0.690 e Å⁻³ / –0.528 e Å⁻³. Alle Rechnungen wurden an SGI-INDY-R4400-SC- oder Pentium-Computern mit dem Programm SHELXTL-Plus durchgeführt. b) [K(18-Krone-6)(thf)₂]-**2** · 1/2 Pentan: C_{60.5}H₈₁KO₈Ti, M_r = 1023.25, triklin, Raumgruppe P₁, a = 13.0974(2), b = 15.6482(2), c = 15.7479(2) Å, α = 96.170(1), β = 107.993(1), γ = 111.119(1)°, V = 2775.09(7) Å³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.225 g cm⁻³, F(000) = 1098, μ(MoKα) = 0.282 mm⁻¹, λ = 0.71073 Å, T = 173(2) K; Siemens-SMART-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor. Von 14.304 gemessenen Reflexen waren 9364 unabhängig (2θ_{max} = 50°, R_{int} = 0.0280, semiempirische Absorptionskorrektur). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und wie für **1** beschrieben verfeinert; wR2 = 0.1711 für alle Daten, R = 0.0637 für 9368 Reflexe mit F_o² > 2σ(F_o²), GOF = 1.075 für alle F²-Werte und 635 verfeinerte Parameter. Max./min. Restelektro-nendichte = 1.771 e Å⁻³ / –0.707 e Å⁻³. Ein nahe dem Inversionzentrum lokalisiertes Pentan-molekül war schlecht definiert; dies wurde durch Constraints für alle interatomaren 1,2- und 1,3-Abstände behoben, nachdem C(3)S vom Inversionszentrum entfernt worden war. Diese Atome wurden mit einem gemeinsamen Parameter für alle Kohlenstoffatome isotrop verfeinert. In der Differenzkarte verblieb in der Nähe eines der THF-Sauerstoffatome ein großer, nicht identifizierter Peak. Rechnungen wurden wie für **1** beschrieben ausgeführt. c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100606“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [19] T. G. Gardner, G. S. Girolami, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1693.
- [20] a) G. G. Tairova, E. F. Krashina, O. N. Krasochka, G. A. Kichigina, Y. A. Shvetsov, E. M. Lisetsky, L. O. Atovmyan, Y. G. Borod'ko, *Nouv. J. Chim.* **1981**, 5, 603; b) G. G. Tairova, O. N. Krasochka, V. I. Ponomaryov, V. J. Kvashina, Y. A. Shvetsov, E. M. Lisetsky, D. P. Kiryushkin, L. O. Atovmyan, Y. G. Borod'ko, *Transition Met. Chem.* **1982**, 7, 189.
- [21] J. E. Ellis, D. W. Blackburn, P. Yuen, M. Jang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11616.
- [22] a) Das einzige bisher gesicherte Beispiel ist unseres Wissens [Ru(η⁶-C₆Me₆)(η⁴-C₆Me₆)]: G. Huttner, S. Lange, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 2049; b) ein ungewöhnlicher höhervalenter Tantal-η²-Benzol-Komplex, [{Ta(silox)₃}(μ-η²:η²-C₆H₆)], wurde beschrieben (silox = (tBu)₃SiO⁻): D. R. Neithamer, L. Parkanyi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4421.
- [23] a) J. O. Albright, S. Datta, B. Dezube, J. K. Kouba, D. S. Marynick, S. S. Wreford, B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 611; b) W. L. Gladfelter, J. W. Hull, *Organometallics* **1984**, 3, 605; c) R. L. Thompson, S. Lee, N. J. Cooper, *ibid.* **1991**, 10, 1657; d) A. V.

Protchenko, L. N. Zakharov, M. N. Bockharev, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 209; e) I. L. Fedushkin, M. N. Bochkarev, H. Schumann, L. Esser, G. Kociok-Köhn, *ibid.* **1995**, 489, 145; f) S. Sun, C. A. Dullaghan, G. A. Carpenter, A. L. Rieger, P. H. Peiger, D. A. Sweigart, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2540.

[24] M. Jang, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1973, zit. Lit.

[25] R. Mason, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 547.



Schema 1. Schematische Darstellung der Fixierung von ACMA in einer DNA-Helix.

Zur Abhängigkeit des photoinduzierten Elektronentransfers in der DNA von der Entfernung

Keihiro Fukui und Kazuyoshi Tanaka*

Die DNA-Helix ist sehr nützlich für die Untersuchung von Elektronentransferreaktionen, die durch den Basenstapel vermittelt werden. In den letzten Jahren wurden etliche photoinduzierte Elektronentransferreaktionen in der DNA untersucht, wobei z. B. ein Elektronendonator und ein -acceptor statistisch an die DNA assoziiert waren^[1–6] oder ein Donor und ein Acceptor am DNA-Terminus kovalent gebunden waren, um so einen einheitlichen Abstand zu gewährleisten.^[7, 8] Den deutlichsten Hinweis darauf, daß der Basenstapel Elektronentransfer vermitteln kann, erhält man über die Abstandsabhängigkeit. Die Effektivität der Basenpaare wird durch den β -Wert beschrieben, und für DNA-Farbstoff-Gemische wurden bereits β -Werte geschätzt.^[3a, 5b] Weitere Bestimmungen von β -Werten wären zwar wünschenswert, doch ist es schwierig, die Abstandsabhängigkeit zu beurteilen, da es keine Methode gibt, den Farbstoff in definierter Weise in die DNA-Helix „einzuführen“. Wir berichten hier über die Abhängigkeit des Elektronentransfers in der DNA von der Entfernung zwischen Donor und Acceptor. Für diese Untersuchungen haben wir einen Chromophor präzise in DNA-Helices definierter Sequenz fixiert.

Um einen Chromophor an jeder gewünschten Stelle in einer DNA verankern und die unerwünschte thermische Fluktuation um den Chromophor herum unterdrücken zu können, entschieden wir uns dafür, 9-Amino-6-chlor-2-methoxyacridin (ACMA) an einer definierten Stelle zwischen den Nucleotiden einer DNA einzuführen^[9a, b] (Schema 1). Wir fanden heraus, daß die thermische Stabilität der Helix und die Fluoreszenzquantenausbeuten von ACMA sehr von der Länge der Kette zwischen dem Farbstoff und der DNA sowie von der Gegenwart einer Nucleobase auf der entgegengesetzten Seite des Acridinrings abhängen.^[9c] Mit einem Tetramethylen-Linker (Schema 1) und Adenosin auf der der ACMA-Einheit gegenüberliegenden Seite gelingt es am besten, ACMA in einer DNA-Helix zu fixieren. ACMA weist dann die stärkste Emission in der modifizierten DNA auf, und

die DNA-Struktur ist thermisch besonders stabil.^[9c] 2D-NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß ACMA zwischen benachbarten Basenpaaren intercaliert ist und das Adenosin auf der gegenüberliegenden Seite aus der Helix herausgedrückt wird (extrahelicale Konformation).^[10]

Mit dem entsprechenden Acridinphosphoramidit^[9b] stellten wir in einem DNA-Synthesizer das ACMA-DNA-Konjugat **I** her, das nur aus Adenosin- und Thymidin-Nucleotiden besteht, sowie die Konjugate **II–VIII**, die in einer ähnlichen Sequenz wie der von **I** in unterschiedlichen Abständen in der 5'- oder 3'-Richtung zusätzlich Guanin enthalten (Tabelle 1). Um die Bindungsgeometrie zwischen ACMA und den Nucleobasen zu erhalten, wurden beide Seiten von ACMA zwischen Purinbasen (Adenin oder Guanin) fixiert. Die Absorptionsspektren von ACMA sowie die Wellenlänge der Fluoreszenzmaxima (siehe unten) sind in der Reihe der ACMA-DNA-Konjugate unverändert. Das Energieniveau der ACMA-Einheiten ist also bei allen ACMA-DNA-Konjugaten identisch.

Um die Elektronentransferreaktion durch den DNA-Basenstapel zu untersuchen, wurden die Fluoreszenzspektren der ACMA-Einheiten in den Duplex-DNAs **I–VIII** gemessen, unter Bedingungen, bei denen alle DNA-Moleküle ausreichend stabil sind (0 °C).^[9c] Die Fluoreszenzquantenausbeuten dieser Duplex-DNAs sind in Tabelle 1 aufgeführt, und die Fluoreszenzspektren von **I–IV** sind in Abbildung 1 gezeigt. Die DNA **I** wies starke Emissionsbanden bei 475 und 500 nm auf, die dem Spezies-assoziierten Spektrum (SAS) von ACMA zuzuordnen sind und dessen starre Mikroumgebung widerspiegeln.^[9c, 11] Die Intensitätsabnahme war monoexponentiell, und die durch Einzelphotonenmessung ermittelte Lebensdauer des angeregten Zustands betrug 22.8 ns.^[12] Diese Emissionsbanden treten bei ACMA in Wasser und bei allen anderen ACMA-DNA-Konjugaten nicht auf.^[9c] Die schnelle Relaxation durch die Umgebung des angeregten ACMA führte nur zu einer Emissionsbande bei 500 nm.^[9c, 11] Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die ACMA-Einheit in definierter Weise und in einer definierten Konformation in der DNA-Helix fixiert ist und daß der Ursprung der Elektronentransferreaktion zweifelsfrei ermittelt werden kann.

Da die Fluoreszenz einer ACMA-Einheit durch ein d(AT)-Basenpaar nicht gelöscht wird,^[9c, 13, 14] wirkt **I** als „inerte Matrix“ für angeregtes ACMA. Guanin kann hingegen die ACMA-Fluoreszenz löschen,^[13, 14] und der zugrundeliegende

[*] Prof. Dr. K. Tanaka, Dr. K. Fukui
Department of Molecular Engineering
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-01 (Japan)
Telefax: Int. +75/771-0172
E-mail: a51053@sakura.kudpc.kyoto-u.ac.jp