

($a = 10.62 \text{ \AA}$) durch Tempern bei 900°C in ein borärmeres τ -Borid ($a = 10.56 \text{ \AA}$), NiB und eine noch unbekannte, vermutlich ternäre Phase um. (Dies würde die unterschiedlichen Befunde von Kuz'ma et al. und Stadelmaier et al. bestätigen.) Für Strukturanalysen geeignete Einkristalle wurden nur erhalten, wenn ein leichter Al-Überschuß vorlag, der offensichtlich im Sinne eines Flußmittels wirkt. Aus dem Schmelzregulus ließen sich dann unregelmäßig geformte, luftstabile, metallisch glänzende Einkristalle isolieren.

Eingegangen am 26. Juni,
veränderte Fassung am 19. November 1997 [Z10602]

Stichwörter: Aluminium • Bor • Boride • Nickel •
Strukturaufklärung

- [1] a) „Borides: Solid State Chemistry“: T. Lundström in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, Großbritannien **1994**; b) *Boron and Refractory Borides* (Hrsg.: V. I. Matkovich), Springer, Berlin, **1977**.
- [2] A. Westgren, *Nature* **1933**, 132, 480–481.
- [3] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, Metals Park, OH USA, **1985**.
- [4] A. V. Gribanov, Yu. D. Seropegin, *J. Alloys Compd.* **1994**, 204, L9–11.
- [5] a) M. Andersson-Söderberg, Y. Andersson, *J. Solid State Chem.* **1990**, 85, 315–317; b) V. Keimes, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 35–38.
- [6] Y. Khan, H. Wibbeke, *Z. Metallkde.* **1991**, 82, 703–706.
- [7] M. Ade, Dissertation, Universität Freiburg, **1997**.
- [8] W. Jung, *Z. Kristallogr.* **1980**, 151, 113–120.
- [9] H. H. Stadelmaier, H. H. Davis, H. K. Manaktala, E.-T. Henig, *Z. Metallkde.* **1989**, 80, 370–373.
- [10] a) H. H. Stadelmaier, A. C. Fraker, *Metall* **1962**, 16, 212–215; b) H. H. Stadelmaier, R. A. Draughan, G. Hofer, *Z. Metallkde.* **1963**, 54, 640–644.
- [11] N. F. Chaban, Y. B. Kuz'ma, *Inorg. Mater.* **1973**, 9, 1886–1888.
- [12] Angaben zur Strukturanalyse der τ -Phasen im System Ni/Al/B: Unregelmäßige, metallisch glänzende Polyeder $0.04 \times 0.04 \times 0.04 \text{ mm}$; kubisch; Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ – Nr. 225; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator; $\omega/2\theta$ -Scan; $T = 293 \text{ K}$; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Cr_{23}C_6 -Typ als Startmodell (Programm SHELXL-93, G. Sheldrick, Göttingen **1993**), alle Atome anisotrop mit Ausnahme der B-Atome in $\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$; Lorentz- und Polarisationskorrektur; empirische Absorptionskorrektur nach der Psi-Scan-Methode. – $\text{Ni}_{20.51(2)}\text{Al}_{2.49(2)}\text{B}_6$: $a = 10.4859(2) \text{ \AA}$, $V = 1153.0 \text{ \AA}^3$, $2^\circ < \theta < 35^\circ$, 717 Meßwerte; 160 unabhängige Reflexe mit $I > 0$; $\mu = 32.71 \text{ mm}^{-1}$, $0.529 > t > 0.414$; 15 freie Parameter; $R1(F) = 0.014$ (157 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2(I) = 0.032$; $+0.64/-0.90\text{e}^-/\text{\AA}^3$, Ni1: $x = 0.38254(2)$, Ni2: $x = 0.16938(2)$, B1: $x = 0.2733(3)$. – $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$: $a = 10.5110(4) \text{ \AA}$, $V = 1161.3 \text{ \AA}^3$, $2^\circ < \theta < 40^\circ$; 882 Meßwerte; 217 unabhängige Reflexe mit $I > 0$; $\mu = 31.37 \text{ mm}^{-1}$, $0.653 > t > 0.478$; 14 freie Parameter; $R1(F) = 0.073$ (193 Refl mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2(I) = 0.033$; $+1.90/-0.90\text{e}^-/\text{\AA}^3$, Ni1: $x = 0.38241(4)$, Ni2: $x = 0.16950(4)$, B1: $x = 0.2739(6)$. – $\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$: $a = 10.6167(3) \text{ \AA}$, $V = 1176.2 \text{ \AA}^3$, $2^\circ < \theta < 40^\circ$; 1040 Meßwerte; 208 unabhängige Reflexe mit $I > 0$; $\mu = 30.73 \text{ mm}^{-1}$, $0.746 > t > 0.546$; 16 freie Parameter; $R1(F) = 0.024$ (176 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2(I) = 0.065$; $+3.30/-1.43\text{e}^-/\text{\AA}^3$ (*Lage 4b, vermutlich Artefakt als Folge der nicht optimalen Kristallqualität (breite Reflexprofile), auf dieser Lage konvergiert kein Atom), Ni1: $x = 0.37978(4)$, Ni2: $x = 0.16903(3)$, B1: $x = 0.2758(7)$, B2: $x = 0.1940(5)$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlimm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408 417 ($\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$), -408 418 ($\text{Ni}_{20}\text{AlB}_{14}$) und -408 419 ($\text{Ni}_{20.5}\text{Al}_{2.5}\text{B}_6$) angefordert werden.
- [13] W. P. Pearson, *The Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York, **1972**.
- [14] W. Biltz *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss, Leipzig, **1934**.
- [15] D. Thierry, Dissertation, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1992**.

- [16] T. Menneke, P. Paetzold, R. Boese, D. Blaser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 199–201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 172–174.
- [17] S. Rundquist, S. Pramatus, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 191–194.
- [18] S. Rundquist, *Acta Chem. Scand.* **1959**, 13, 1193–1208.
- [19] a) M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, 39, 943–946; b) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 135–154; c) S. M. Kauzlarich, *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions*, VCH, New York, **1996**; d) H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742–760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 725–743.
- [20] a) R. Telle, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 22, 93–99; b) E. Lugscheider, H. Reimann, R. Pankert, *Metall* **1982**, 36, 247–251.
- [21] C. B. Finch, P. F. Becher, M. K. Ferber, V. J. Tennery, C. S. Yust, *J. Cryst. Growth* **1982**, 58, 647–655.

Deprotoniertes 2,3:5,6-Dibenzo-7-aza-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, eine Nitridstickstoffquelle durch Abspaltung von Anthracen: Synthese eines Iodo(nitrido)chrom(vi)-Komplexes**

Daniel J. Mindiola und Christopher C. Cummins*

Nitride sind eine bedeutende Verbindungsklasse in der Chemie der Festkörper^[1,2] und der Lösungen.^[3] Ein gebräuchliches Edukt für das sechs Valenzelektronen aufweisende N^- -Ion, das isoelektronisch mit einem Sauerstoffatom ist, ist das Azidion.^[3] Ein typisches Beispiel für die Herstellung eines Nitrids aus einem Azid ist die klassische Synthese von $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}_3(\text{bpy})]$.^[4] Zur Erzeugung eines Nitrids aus einem Azid ist ein Zwei-Elektronen-Donor erforderlich. Demzufolge verlaufen Synthesen in der Regel dann erfolgreich, wenn ein d^n -Metallzentralatom ($n \geq 2$) verwendet wird, so daß das entstehende Nitrid d^{n-2} -Konfiguration aufweist. Die Oxidation des Zentralatoms erfolgt gleichzeitig mit der Stickstoffabspaltung. Azide haben jedoch als Edukt für Nitride Nachteile: Einerseits sind viele Azide explosiv und, wie z. B. Natriumazid, in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich, andererseits fehlt eine sterische Schutzwirkung, was zu mehrfachen oder unselektiven Substitutionen führen kann.

Bei Untersuchungen zur Organometallchemie von Chrom(vi)-Verbindungen^[5,6] benötigten wir das Iodidnitrid $[\text{Cr}(\text{I})(\text{N})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$, $\text{Ar}_\text{F} = 2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{FMe}$).

[*] Prof. Dr. C. C. Cummins, D. J. Mindiola
Department of Chemistry, Room 2–227
Massachusetts Institute of Technology
77 Massachusetts Ave., Cambridge, MA, 02139-4307 (USA)
Fax: (+1) 617-253-7030
E-mail: ccummins@mit.edu

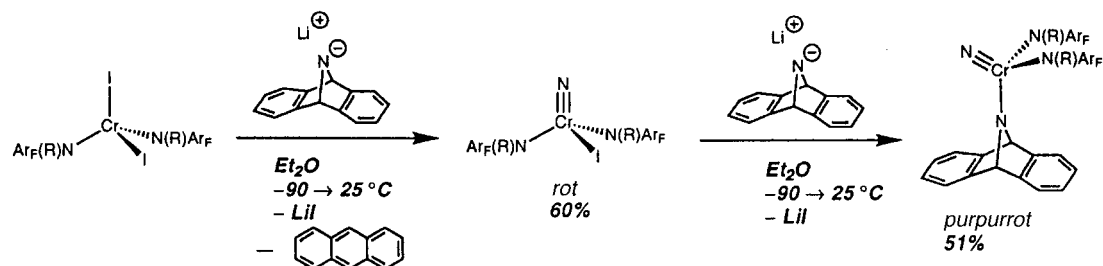
[**] C. C. Cummins dankt für Förderung durch ein Packard Foundation Fellowship (1995–2000), ein Alfred P. Sloan Foundation Fellowship (1997–2000), einen National Science Foundation CAREER Award (CHE-9501992), einen 3M Innovation Fund Award (1996–1997), einen DuPont Young Professor Award (1995–1998) und einen Union Carbide Innovation Recognition Award (1996–1997). Dr. W. M. Davis, Dr. A. L. Odom und Dr. R. Baumann danken wir für Hilfe.

Versuche, die Verbindung aus dem entsprechenden Azid zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich. Das entsprechende Nitrosylderivat $[\text{Cr}(\text{I})(\text{NO})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ ^[7] ließ sich nicht mit Vanadium(III)^[5] desoxygenieren, was auf die Anwesenheit des reaktiven Iodoliganden zurückzuführen ist. Wir beschreiben hier die Synthese von $[\text{Cr}(\text{I})(\text{N})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ durch Reaktion von $\text{d}^2\text{-}[\text{CrI}_2(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ mit $[\text{Li}(\text{dbabh})(\text{OEt}_2)]$, wobei Hdbabh = 2,3:5,6-Dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien.^[8] Dies zeigt, daß Hdbabh in der Chemie der Übergangsmetallnitride als organisches Analogon der Stickstoffwasserstoffsäure aufgefaßt werden kann.

Hdbabh wurde nach bekannter Methode^[8] hergestellt und durch Behandeln mit *n*-Butyllithium in $[\text{Li}(\text{dbabh})(\text{OEt}_2)]$ überführt. Die Chrom(IV)-Ausgangsverbindung $[\text{CrI}_2(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ wurde in 82% Ausbeute als schwarzer Feststoff aus der Reaktion von $[\text{Cr}(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_3]$ ^[5] mit Iod erhalten. Die Behandlung von $[\text{CrI}_2(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ mit einem Äquivalent $[\text{Li}(\text{dbabh})(\text{OEt}_2)]$ in Ether lieferte unter einem Farbwechsel nach rotbraun diamagnetisches $[\text{Cr}(\text{I})(\text{N})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ zusammen mit Anthracen in nahezu quantitativer Ausbeute, wie das ¹H-NMR-Spektrum des Rohgemischs zeigte (Schema 1). Nach Entfernen des Anthracens wurde $[\text{Cr}(\text{I})(\text{N})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ in ca. 60% Ausbeute isoliert. Während der Reaktion von $[\text{CrI}_2(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ mit $[\text{Li}(\text{dbabh})(\text{OEt}_2)]$ wurde intermediär ein ²H-NMR-Signal bei $\delta = 14.8$ ($\Delta\nu_{1/2} = 28$ Hz) beobachtet, das der Chrom(IV)-Zwischenverbindung $[\text{Cr}(\text{dbabh})(\text{I})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ zugeordnet wird.

$[\text{Cr}(\text{I})(\text{N})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ wurde durch eine Elementaranalyse sowie durch ¹H-, ²H-, ¹⁹F- und ¹³C-NMR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte das Vorliegen eines terminalen Nitridoliganden in $[\text{Cr}(\text{I})(\text{N})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ mit einer Cr-N-Bindungslänge von 1.541(5) Å (Abb. 1). Die Struktur von $[\text{Cr}(\text{I})(\text{N})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ ist durch eine parallele Anordnung der 2,5-C₆H₃FMe-Reste gekennzeichnet; die freien Elektronenpaare der Amidostickstoffatome stehen senkrecht zur Chrom-Nitrido-Bindung, die durch die *tert*-Butylgruppen abgeschirmt wird. Eine analoge Konformation hat $[\text{V}(\text{I})(\text{N}_3\text{Mes})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$,^[9] wobei auch hier eine Pseudospiegelebene dem Komplex eine Pseudo-C_s-Symmetrie verleiht und zwei parallele, π -gestapelte Arylringe vorliegen.

Es wurde vermutet, daß wegen der Stabilität von $[\text{Li}(\text{dbabh})(\text{OEt}_2)]$ bei 25 °C d⁰-Komplexe von dbabh kein Anthracen eliminieren. Folglich führte die Behandlung von $[\text{CrI}_2(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ mit zwei Äquivalenten $[\text{Li}(\text{dbabh})(\text{OEt}_2)]$ zur Bildung von einem Äquivalent Anthracen und einem neuen Nitridokomplex $[\text{Cr}(\text{N})(\text{dbabh})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ (Schema 1).



Schema 1. R = C(CD₃)₂CH₃, Ar_F = 2,5-C₆H₃FMe.

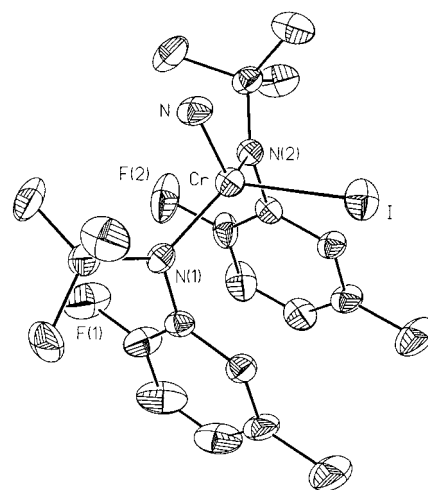


Abb. 1. Struktur von $[\text{Cr}(\text{I})(\text{N})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ (die Ellipsoide entsprechen 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å]: Cr-N 1.541(5), Cr-N(1) 1.823(5), Cr-N(2) 1.835(5), Cr-I 2.5995(11).

Nach der Abtrennung des Anthracens konnte der purpurne Komplex in 51% Ausbeute isoliert werden. $[\text{Cr}(\text{N})(\text{dbabh})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse, eine Elementaranalyse und spektroskopisch charakterisiert. Die Cr-N_{Nitrido}-Bindungslänge beträgt 1.536(3) Å. Das Gedränge der Liganden im Komplex ist in Abbildung 2 klar zu erkennen. Ein interessanter Aspekt der Struktur des Komplexes ist die fast planare Umgebung des Stickstoffatoms des komplexierten dbabh-Liganden; die planare Anordnung an diesem

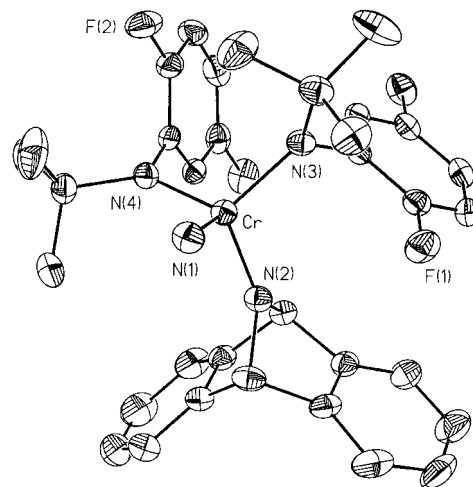


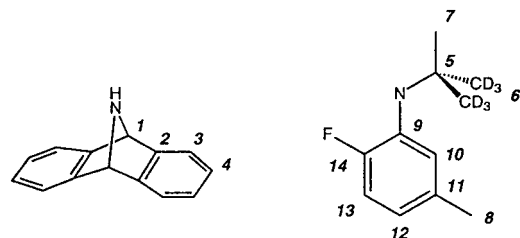
Abb. 2. Struktur von $[\text{Cr}(\text{N})(\text{dbabh})(\text{NR}_\text{Ar}_\text{F})_2]$ (die Ellipsoide entsprechen 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å]: Cr-N(1) 1.536(3), Cr-N(2) 1.814(3), Cr-N(3) 1.863(3), Cr-N(4) 1.856(3).

N-Atom ist eigentlich durch die Molekülspannung benachteiligt.^[8] Der Cr-N_{dbabh}-Abstand von 1.814(3) Å ähnelt den Abständen zwischen dem Cr-Atom und den N-Atomen der NRAr_F-Liganden (1.856(3) und 1.863(3) Å). Extended-Hückel-MO-Rechnungen^[10] für [Cr(N)(dbabh)(NRAr_F)₂] ergaben, daß dbabh bezüglich der π -Donoreigenschaften den NRAr_F-Gruppen ähnelt, weil die freien Elektronenpaare aller drei Amidliganden wesentlich zum HOMO beitragen. Tatsächlich zeigt die Untersuchung der Cr-N-Überlappungspopulation (o.p.), daß das dbabh-Stickstoffatom stärker mit dem Cr-Atom wechselwirkt (o.p. 0.74) als die beiden NRAr_F-Stickstoffatome (o.p. 0.65, 0.66); die Cr-N_{Nitrido}-Überlappungspopulation beträgt 1.18. In Lösung wurden zwei Isomere von [Cr(N)(dbabh)(NRAr_F)₂] ¹⁹F- und ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das im Überschuß vorliegende Isomer zeigt, in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur (Abb. 2), zwei inäquivalente NRAr_F-Liganden. Die Gleichheit der NRAr_F-Liganden im anderen Isomer ist ein Indiz für die Pseudo-Spiegelsymmetrie, die auch bei [Cr(I)(N)(NRAr_F)₂] beobachtet wurde.

Wir haben gezeigt, daß das durch Deprotonierung von Hdbabh erhaltene Anion in der Nitridchemie als ein organisches Analogon des Azidions dienen kann. Weitere Anwendungen dieses Reagens zur Synthese von Festkörpersnitriden und Nitridkomplexen sind schon gelungen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N₂ in einem Handschuhkasten oder unter Verwendung einer Vakuumlinie (Schlenk-Technik) durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit. Die Zuordnung der NMR-Signale wurde entsprechend der Bezifferung in Schema 2 vorgenommen.



Schema 2. Numerierungen für die Zuordnungen der NMR-Signale.

Lithiierung von Hdbabh: Zu einer gekühlten Lösung von 5.88 g Hdbabh^[8] (30.42 mmol) in 90 mL Ether werden mit der Pipette tropfenweise 20 mL Hexanlösung von *n*-Butyllithium (32.0 mmol, 1.6 M) gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur fällt das Lithiumamid als leicht lachsrosafarbener Niederschlag aus. Nach der teilweisen Entfernung des Lösungsmittels wird der farblose Feststoff durch Filtration abgetrennt, mit kaltem Pentan gewaschen und getrocknet (6.24 g, 22.8 mmol, 75.1%). Aus dem ¹H-NMR-Spektrum geht durch Integration hervor, daß ein Molekül Ether pro Lithiumatom vorliegt. ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 4.99 (1), 6.46–6.87 (3, 4); ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 71.24 (1), 158.22 (2), 115.81, 120.00 (3, 4).

[CrI₂(NRAr_F)₂]: Eine Lösung von [Cr(NRAr_F)₃]^[5] (1.1805 g, 1.97 mmol) in 30 mL Benzol wird tropfenweise mit 10 mL einer benzolischen Lösung von Iod (0.5050 g, 1.99 mmol) versetzt. Nach 2 h bei 28°C wird ²H-NMR-spektroskopisch die vollständige Umsetzung von [Cr(NRAr_F)₃] festgestellt. Benzol wird entfernt, und durch Umkristallisieren in Ether bei –35°C wird [CrI₂(NRAr_F)₂] in Form schwarzer Nadeln (1.096 g, 82%) erhalten. Schmp. 146–147°C; ²H-NMR (C₆D₆): δ = 16.6 ($\Delta\nu_{1/2}$ = 14.5 Hz); magnetische Suszeptibilität (Benzol, 25°C): 2.83 μ_B ; EIMS: 678 [*M*⁺]; C,H,N-Analyse (C₂₂H₁₈D₁₂CrF₂I₂N₂), gef. (ber.): C 42.55 (43.00), H 5.25 (5.41), N 4.01 (4.18).

[Cr(I)(N)(NRAr_F)₂]: Eine kalte Lösung von [Li(dbabh)(OEt₂)] (0.388 g, 1.420 mmol) in 15 mL Ether wird tropfenweise zu einer gekühlten Lösung von [CrI₂(NRAr_F)₂] (1.002 g, 1.477 mmol) in 75 mL Ether gegeben. Man rührt und läßt auf 25°C erwärmen. Die Mischung wird weitere 16 h gerührt, wobei die Farbe von braunschwarz nach rotbraun wechselt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der Extrakt wird über Celite filtriert und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit THF extrahiert und der Extrakt über Aktivkohle filtriert, um Anthracen zu entfernen. Nach dem Entfernen von THF und der Gefriertrocknung aus Benzol wird ein rotbraunes Pulver (0.505 g, 0.894 mmol, 60.54%) erhalten. Umkristallisieren aus Acetonitril führt zu roten Kristallen (0.301 g, 0.532 mmol, 36%). Schmp. 188–190°C; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.504 (10), 6.314–6.222 (12, 13), 1.873 (8), 1.721 (7); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 19.96 (8), 33.28 (6), 33.88 (7), 72.03 (5), 116.5, 130.5, 132.9, 134.1, 148.7 (9–13), 150.7 (14); ¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ = –113.7 (Hauptsignal), –109.7, –115.1 (Nebensignal); UV/Vis (Acetonitril): λ = 365 nm (ϵ 1951), 283 nm (ϵ 2699); C,H,N-Analyse (C₂₂H₁₈D₁₂CrF₂I₂N₃), gef. (ber.): C 46.73 (46.73), H 5.35 (4.95), N 7.23 (7.43). – Röntgenstrukturanalyse: Kristalle (der undeutierten Verbindung) aus Acetonitril bei –30°C. Rote Tafel (0.79 × 0.35 × 0.09 mm). Datensammlung auf einem Siemens-Goniometer mit CCD-Detektor. Die Struktur wurde durch direkte Methoden in Verbindung mit Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.^[11] Kristalldaten und Verfeinerung: C₂₂H₃₀CrF₂I₂N₃, Raumgruppe *P*₂₁/*n*, *a* = 9.269(2), *b* = 28.634(8), *c* = 9.443(2) Å, α = 90, β = 97.09(3), γ = 90°, *Z* = 4, *V* = 2487.2(11) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.478 g cm^{–3}, *T* = 183(2) K, Mo_{K α} -Strahlung (λ = 0.71073 Å), μ (Mo_{K α}) = 1.728 mm^{–1}, *F*(000) = 1112, 9945 gemessene Reflexe, davon 3578 unabhängig, Daten/Parameter-Verhältnis 3574/263, *R*₁ = 0.0474, *wR*₂ = 0.0980, *GOF* = 1.062, Restelektronendichte [*I* > 2 σ (*I*)].

[Cr(N)(dbabh)(NRAr_F)₂]: Eine kalte Lösung von [Li(dbabh)(OEt₂)] (0.164 g, 0.600 mmol) in 15 mL Ether wird tropfenweise zu einer gekühlten Lösung von [CrI₂(NRAr_F)₂] (0.200 g, 0.295 mmol) in 20 mL Ether gegeben. Nach Erwärmen auf 25°C wird 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Pentans im Vakuum wird der Rückstand mit THF aufgenommen, die Lösung über Aktivkohle filtriert und im Vakuum eingeengt. Umkristallisieren aus Acetonitril ergibt einen Rotbete-farbenen Feststoff (0.094 g, 0.149 mmol, 51%). Schmp. 170°C (Zers.); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.48–1.57 (7, 8), 1.98–2.09 (7, 8), 5.70–5.86 (1), 6.51–7.00 (3, 4, 9–14); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 21.0, 28.0 (8), 32.91 (7), 64–66 (1), 81.13 (5), 116.5, 121.9, 126.2, 133.1 (9–13, 3, 4), 140.7, 150.0 (14); ¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ = –110.5, –117.7 (Hauptsignale), –113.5 (Nebensignal); UV/Vis (Acetonitril): λ = 249 nm (ϵ 15146), 353 nm (ϵ 9709), 505 nm (ϵ 8932); C,H,N-Analyse (C₃₆H₂₈D₁₂CrF₂N₄), gef. (ber.): C 68.55 (68.55), H 6.08 (6.39), N 7.85 (8.88). – Röntgenstrukturanalyse von undeutertem [Cr(N)(dbabh)(NRAr_F)₂] · 0.5 MeCN: Kristalle aus Acetonitril bei –30°C. Rote Tafel (0.70 × 0.41 × 0.22 mm). Datensammlung auf einem Siemens-Goniometer mit CCD-Detektor. Die Struktur wurde durch direkte Methoden in Verbindung mit Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.^[11] Kristalldaten und Verfeinerung: C₃₇H₄₀CrF₂N_{4.5}, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 9.5207(3), *b* = 11.0757(3), *c* = 17.9577(5) Å, α = 83.3100(10), β = 89.8710(10), γ = 71.4340(10)°, *Z* = 2, *V* = 1781.62(9) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.189 g cm^{–3}, *T* = 188(2) K, Mo_{K α} -Strahlung (λ = 0.71073 Å), μ (Mo_{K α}) = 0.362 mm^{–1}, *F*(000) = 671, 7324 gemessene Reflexe, davon 5002 unabhängig, Daten/Parameter-Verhältnis = 4992/405, *R*₁ = 0.0611, *wR*₂ = 0.1757, *GOF* = 1.084, Restelektronendichte [*I* > 2 σ (*I*)].

Eingegangen am 30. Oktober 1997 [Z11104]

Stichwörter: Azide • Chrom • Nitride • N-Liganden • Stickstoff

- [1] D. S. Bem, C. M. Lampeonnerud, H. P. Olsen, H. C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 581.
- [2] F. J. DiSalvo, S. J. Clarke, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 241.
- [3] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 955; K. Dehnicke, J. Strähle, *ibid.* **1981**, 93, 451 bzw. **1981**, 20, 413.
- [4] J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 517.

- [5] A. L. Odom, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6613.
 [6] A. L. Odom, C. C. Cummins, *Organometallics* **1996**, *15*, 898.
 [7] A. L. Odom, C. C. Cummins, unveröffentlicht.
 [8] L. A. Carpino, R. E. Padykula, D. E. Barr, F. H. Hall, J. G. Krause, R. F. Dufresne, C. J. Thoman, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2565.
 [9] M. G. Fickes, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6384.
 [10] G. A. Landrum, YAcHMOP: Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package. YAcHMOP ist kostenlos erhältlich im World Wide Web unter <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yeahmop.html>.
 [11] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407951 und CSD-407952 angefordert werden.

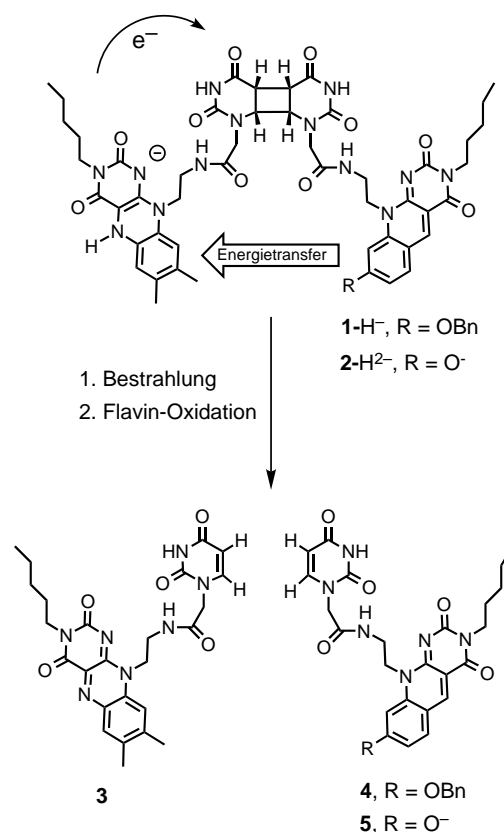
Charakterisierung des Energietransfers in DNA-Photolyasen vom Typ II mit Flavin und Desazaflavin enthaltenden Modellverbindungen**

Robert Epple und Thomas Carell*

DNA-Photolyasen sind DNA-Reparaturenzyme, die auf Pyrimidindimeren beruhende Schäden im Genom beseitigen. Diese Schäden entstehen durch Einwirkung von UV-Licht auf Zellen.^[1, 2] Die Grundlage für die Reparaturreaktion ist ein lichtgetriebener Elektronentransfer vom Enzym zum Dimer unter Bildung eines Radikalanions, das spontan in die Monomere zerfällt.^[3] Für die Reparaturreaktion benötigen DNA-Photolyasen einen reduzierten und deprotonierten Flavin-Cofaktor als Elektronendonator und ein Methenyltetrahydrofolat oder ein 8-Hydroxy-5-desazaflavin als zweiten Cofaktor.^[4] Modellstudien haben ergeben, daß auch mit Desazaflavinen die durch Elektronentransfer getriebene Reparatur durchgeführt werden kann, allerdings nur mit einer sehr niedrigen Quantenausbeute.^[5] Laut detaillierten enzymatischen Untersuchungen fungiert das Desazaflavin im Enzym ausschließlich als „Photoantenne“ und überträgt Anregungsenergie auf das reduzierte Flavin.^[6] Dieser Energietransfer beschleunigt die Reparaturgeschwindigkeit und verschiebt die für die maximale Aktivität erforderliche Wellenlänge von 370 auf 430 nm.^[7]

Auch wenn diese Ergebnisse darauf hinweisen, daß eine effiziente Wechselwirkung zwischen dem reduzierten Flavin und dem oxidierten Desazaflavin und somit eine dichte Anordnung dieser beiden Cofaktoren vorteilhaft wäre, erga-

ben zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen^[8] sowie Kristallstrukturanalysen der Photolyasen aus *E. coli*^[9a] und *A. nidulans*^[9b] einen überraschend großen Abstand von 16.8 bzw. 17.5 Å zwischen den Zentren der Cofaktoren. Dieser unerwartete Befund führte zur Mutmaßung, daß der Energietransfer nicht geschwindigkeitsbestimmend ist und während der Evolution nicht optimiert wurde.^[9, 10] Im Photosyntheseapparat wird hingegen der große Abstand zwischen dem letzten Antennenpigment und dem Elektronendonator mit der Notwendigkeit erklärt, einen konkurrierenden Elektronentransfer vom Elektronendonator auf die Antenne zu unterdrücken.^[11] Um den Energietransferprozeß zwischen Desazaflavinen und Flavinen, den Einfluß des Protonierungszustands des Desazaflavins auf diesen Energietransfer sowie die Möglichkeiten für einen Elektronentransfer zwischen den beiden Cofaktoren zu untersuchen, haben wir eine Serie von Flavin und Desazaflavin enthaltenden Modellverbindungen wie **1** und **2** (Schema 1) synthetisiert. Die Untersuchung



Schema 1. Die Flavin und Desazaflavin enthaltenden Modellverbindungen **1-H⁻** und **2-H²⁻** sowie ihre photoinduzierte Spaltung zu **3–5**.

dieser Verbindungen lieferte Einblicke bezüglich der Wechselwirkung beider Cofaktoren in Abhängigkeit vom Redox- und Protonierungszustand.

Die Synthese der Desazaflavin und Desazaflavin/Flavin enthaltenden Verbindungen **1**, **2** und **6–8** ist in Schema 2 dargestellt. Für die Herstellung des aminoethylsubstituierten Desazaflavins **9** wurde 6-Chloruracil **10** mit dem einfach Boc-geschützten Ethylendiamin **11** umgesetzt.^[13] Die Reaktion des Produktes **12** mit dem doppelt benzylgeschützten 2,4-Dihy-

[*] Dr. T. Carell, Dipl.-Natw. R. Epple
 Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
 Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
 Fax: (+41) 1-632-1109
 E-mail: tcarell@org.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der ETH Zürich gefördert. Wir danken J. Wytko-Weiss für die Durchsicht des Manuskriptes und Prof. F. Diederich für die sehr großzügige Unterstützung.