

einer Berechnung der Abstände zwischen den Protonen aus den NOE-Daten wurden bei jedem Modell Grenzen für diese Abstände festgelegt. Die Abstände wurden für starke, mittlere und schwache NOEs im Bereich 2.5–4.5, 3.0–5.0 bzw. 4.0–5.0 Å festgelegt, jeweils mit Kraftkonstanten von 20 kcal mol⁻¹ Å⁻². Insgesamt acht identifizierbare NOE-Bedingungen für den Abstand zwischen dem 2-Picolin-Ring und dem DNA-Duplex wurden in das Modell eingebaut. Teilstrukturen jedes Modells (T₆G₇*G₈T₉ + [Pt(NH₃)₂(2-Pic)]²⁺) wurden einer Energieminimierung mit konjugiertem Gradienten in 200 Schritten unterzogen, damit die Modelle jeweils den Abstandsbedingungen genügen konnten.

Eingegangen am 18. Februar 1999 [Z13053]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2060–2063

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Cytostatika • DNA-Erkennung • Platin • Stereoselektivität

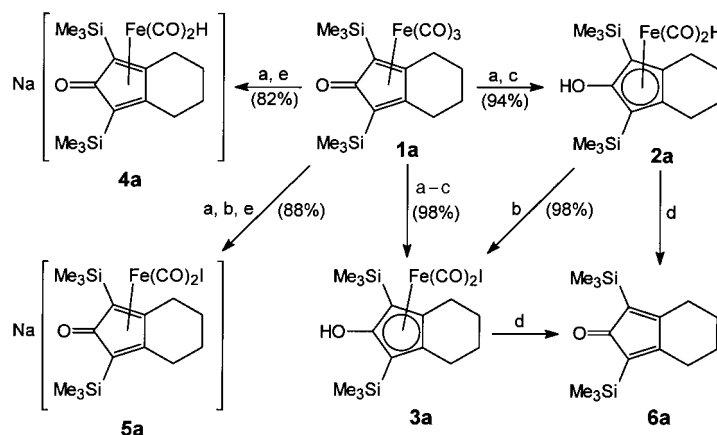
- [1] R. P. Perez, *Eur. J. Cancer* **1998**, 34, 1535–1542.
- [2] F. I. Raynaud, F. E. Boxall, P. M. Goddard, M. Valenti, M. Jones, B. A. Murrer, M. Abrams, L. R. Kelland, *Clin. Cancer Res.* **1997**, 3, 2063–2074.
- [3] J. Holford, S. Y. Sharp, B. A. Murrer, M. Abrams, L. R. Kelland, *Br. J. Cancer* **1998**, 77, 366–373.
- [4] Y. Chen, Z. Guo, S. J. Parsons, P. J. Sadler, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 672–676.
- [5] Y. Chen, Z. Guo, J. A. Parkinson, P. J. Sadler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3577–3585.
- [6] Für d(G*pG*): $\delta(^1\text{H}/^{15}\text{N}) = 4.61/-65.68, 4.57/-65.73, 4.48/-65.63, 4.46/-65.31$ (relative Intensitäten: 2:2:3:3). Für **2a**: $\delta(^1\text{H}/^{15}\text{N}) = 4.84/-65.12, 4.82/-65.03, 4.69/-65.12, 4.65/-65.25$ (zum Teil mit Signalen für Wasser überlappt, relative Intensitäten: ungefähr 2:2:3:3).
- [7] J. A. Parkinson, Y. Chen, Z. Guo, S. J. Berners-Price, T. Brown, P. J. Sadler, unveröffentlichte Ergebnisse. Das Cisplatin-G*G*-Chelat von **2** hat im wesentlichen die gleichen Strukturmerkmale wie der von Gelasco und Lippard beschriebene platingebundene 12mer-DNA-Duplex d(CCTCTG*G*TCTCC) · (GGAGACCAGAGG).^[8]
- [8] A. Gelasco, S. J. Lippard, *Biochemistry* **1998**, 37, 9230–9239.
- [9] C. Giessner-Pretre, B. Pullman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1976**, 70, 578–581.
- [10] J. A. Parkinson, S. E. Ebrahimi, J. H. McKie, K. T. Douglas, *Biochemistry* **1994**, 33, 8442–8452.
- [11] A. H. Krotz, L. Y. Kuo, T. P. Shields, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3877–3882.
- [12] T. W. Hambley, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 166, 181–223.
- [13] M. J. Bloemink, R. J. Heetebrij, K. Inagaki, Y. Kidani, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4656–4661.
- [14] J. F. Hartwig, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5646–5654.
- [15] S. U. Dunham, S. U. Dunham, C. J. Turner, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5395–5406.
- [16] C. Bauer, T. Peleg-Shulman, D. Gibson, A. H.-J. Wang, *Eur. J. Biochem.* **1998**, 256, 253–260.
- [17] F. Reeder, Z. Guo, P. del S. Murdoch, A. Corazza, T. W. Hambley, S. J. Berners-Price, J.-C. Chottard, P. J. Sadler, *Eur. J. Biochem.* **1997**, 249, 370–382.
- [18] T. Matsumoto, K. Endoh, K. Akamatsu, K. Kamisango, H. Mitsui, K. Koizumi, K. Morikawa, M. Koizumi, T. Matsuno, *Br. J. Cancer* **1991**, 64, 41–46.
- [19] E. Cvitkovic, *Br. J. Cancer* **1998**, 77, 8–11.
- [20] S. J. Barton, K. J. Barnham, A. Habtemariam, R. E. Sue, P. J. Sadler, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 273, 8–13.
- [21] P. M. Takahara, C. A. Frederick, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12309–12321.

Demetallierung von Tricarbonyl(cyclopentadienon)eisen-Komplexen durch eine Ligandenaustauschreaktion mit NaOH – Röntgenstrukturanalyse eines Komplexes mit nahezu quadratisch-planar koordiniertem Natrium**

Hans-Joachim Knölker,* Elke Baum,
Helmut Goesmann und Rüdiger Klauss

Die [2+2+1]-Cycloaddition von zwei Alkinen und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Pentacarbonyleisen repräsentiert eine nützliche Methode zum Aufbau fünfgliedriger Ringe.^[1, 2] Die Demetallierung der resultierenden Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen-Komplexe zu den freien Cyclopentadienonen eröffnet Anwendungen in der organischen Synthese. Diese Transformation wurde durch Oxidation mit Trimethylamin-*N*-oxid durchgeführt.^[1, 3] Wir beschrieben kürzlich eine neuartige Methode zur Demetallierung von Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen über einen photochemisch induzierten Austausch der Carbonylliganden mit Acetonitril.^[4] Im folgenden berichten wir über ein alternatives Verfahren für den Ligandenaustausch an Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen-Komplexen und die anschließende Demetallierung an der Luft.

Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen-Komplexe gehen eine Transformation ein, die analog zur Hieber-Reaktion ist.^[5] Daher führt die Reaktion des Komplexes **1a** mit wässriger NaOH in THF zu einem Gleichgewicht der korrespondierenden Hydridkomplexe **2a** und **4a**, die in einem Verhältnis von ca. 13:1 vorliegen (Schema 1). Tricarbonyl-



Schema 1. a) 1M NaOH/THF (1/2); b) C₅H₁₁I; c) H₃PO₄; d) Luft, Tageslicht, Et₂O/THF, Na₂S₂O₃, Kieselgur, 3 h; e) NaH, Et₂O/THF.

[*] Prof. Dr. H.-J. Knölker, Dr. R. Klauss
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee, D-76131 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-698-529
E-mail: knoe@ochhades.chemie.uni-karlsruhe.de
Dr. E. Baum, Dr. H. Goesmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe

[**] Übergangsmetall-Komplexe in der organischen Synthese, 51. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Kn 240/5-3) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der BASF AG, Ludwigshafen, für eine großzügige Spende an Pentacarbonyleisen. – 50. Mitteilung: H.-J. Knölker, D. Herzberg, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3547.

(cyclohexa-1,3-dien)eisen-Komplexe sind unter diesen Bedingungen inert. Die Addition von H_3PO_4 führt zu **2a** in 94 % Ausbeute, während die Reaktion mit NaH das Gleichgewicht zum Salz **4a** verschiebt (82 % Ausbeute). Die Reaktion des Hydridkomplexes **2a** mit 1-Iodpentaan liefert den Iodkomplex **3a** in 98 % Ausbeute. Eine ähnliche Transformation wurde mit dem Hydridkomplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{H}]$ durchgeführt.^[6] Die Addition von 1-Iodpentaan im Anschluß an die Reaktion von **1a** mit NaOH führt zu einem Gleichgewicht der Iodkomplexe **3a** und **5a**, welches wiederum durch Zugabe von H_3PO_4 bzw. NaH verschoben werden kann. Die Herstellung von **3a** ohne Isolierung des intermediären Hydridkomplexes **2a** erhöht die Ausbeute (98 % bezogen auf **1a**).

Die ^{13}C -NMR- und die IR-Daten von **2a** und **3a** deuten in beiden Verbindungen auf einen η^5 -koordinierten Hydroxycyclopentadienyl-Liganden.^[7] Die Struktur des Hydridkomplexes **2a** zeichnet sich durch die unsymmetrische Anordnung der Coliganden aus, die im ^{13}C -NMR-Spektrum durch zwei Signale für die CO-Liganden deutlich wird. Diese Zuweisung wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 1),^[8] welche auf einen η^5 -koordinierten Hydroxycyclo-

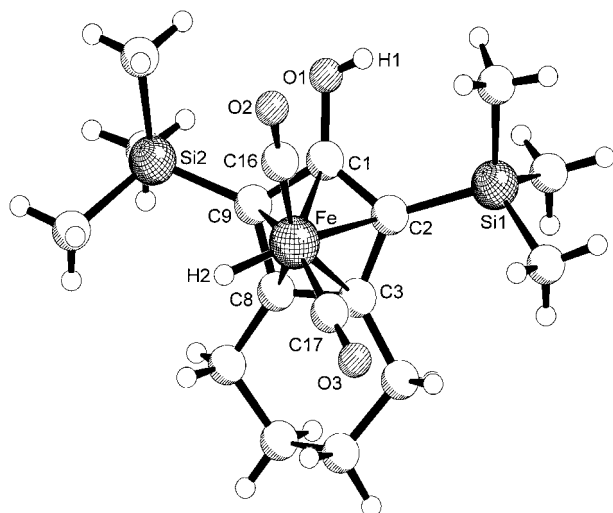


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Fe-C1 2.1353(13), Fe-C2 2.1485(14), Fe-C3 2.0992(14), Fe-C8 2.0981(14), Fe-C9 2.1087(14), Fe-H2 1.38(2), Fe-C16 1.752(2), Fe-C17 1.741(2), C16-O2 1.143(2), C17-O3 1.153(2), C1-C2 1.437(2), C2-C3 1.452(2), C3-C8 1.430(2), C8-C9 1.445(2), C1-C9 1.445(2), C1-O1 1.366(2), O1-H1 0.75(2), C2-Si1 1.8876(14), C9-Si2 1.887(2).

pentadienyl-Liganden hinweist und eine C1-O1-Bindungslänge von 1.366 Å ergab.^[9] Ein Verlust der C_s -Symmetrie wurde auch beim Hydridkomplex **4a** festgestellt, welcher im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale für die Carbonylliganden und eines bei $\delta = 170.13$ für C1 aufweist.^[7]

Der Iodkomplex **5a** wurde aus Pentaan/THF (6/1) kristallisiert. Die Röntgenstrukturanalyse von **5a** zeigt eine dimere Struktur im Festkörper (Abbildung 2a).^[8] Die Sauerstoffatome O1 und O1* sind beide an die Natrium-Ionen Na1 und Na1* koordiniert. Das Natrium-Ion ist mit Iod und einem THF-Molekül als weiteren Liganden tetrakoordiniert, aber es weist statt der zu erwartenden tetraedrischen Koordination eine außergewöhnliche nahezu quadratisch-planare Anord-

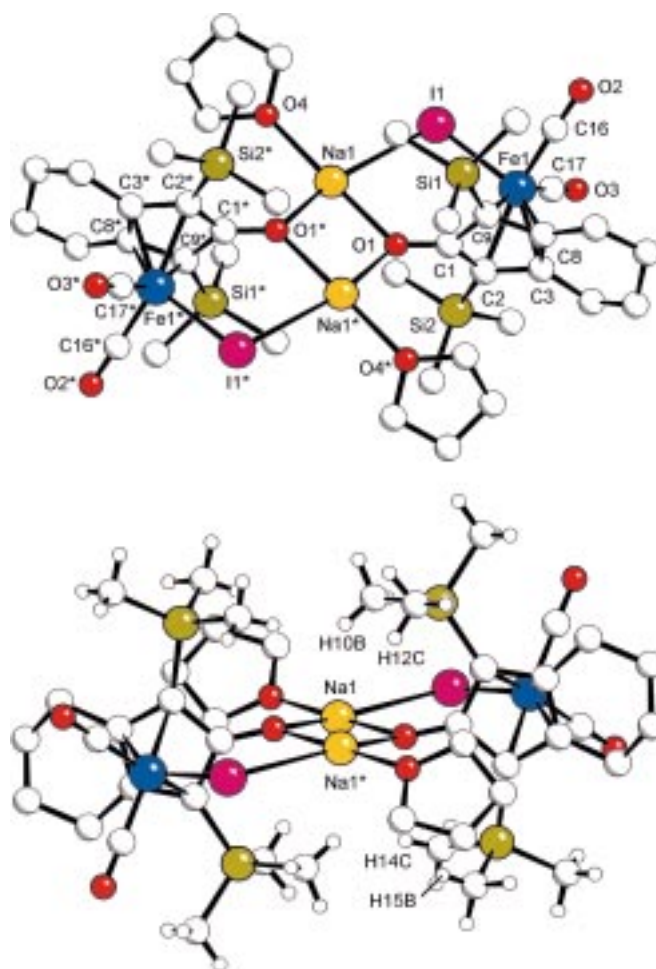


Abbildung 2. Dimere Struktur von **5a** im Kristall. a) Blick senkrecht auf die Ebene, die durch die am Natrium koordinierten Liganden gebildet wird; die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-C2 2.144(4), Fe1-C3 2.075(4), Fe1-C8 2.063(4), Fe1-C9 2.136(4), Fe1-I1 2.6409(8), Fe1-C16 1.766(6), Fe1-C17 1.763(5), C16-O2 1.151(6), C17-O3 1.148(6), C1-C2 1.468(6), C2-C3 1.453(6), C3-C8 1.419(6), C8-C9 1.442(6), C1-C9 1.466(6), C1-O1 1.268(5), Na1-O1 2.240(3), Na1-O1* 2.280(3), Na1-O4 2.298(4), Na1-I1 3.165(2); O1-Na1-O1* 83.13(12), O1-Na1-O4 179.02(14), O1*-Na1-O4 97.65(13), O1-Na1-I1 82.25(9), O1*-Na1-I1 162.86(10), O4-Na1-I1 96.88(10), Na1-O1-Na1* 96.87(12). b) Seitenansicht; nur die Wasserstoffatome der TMS-Gruppen sind dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Na1-H10B 2.625, Na1*-H12C 3.014, Na1-H14C 3.249, Na1*-H15B 3.805; C10-H10B-Na1 118.32, C12-H12C-Na1* 148.62, C14-H14C-Na1 128.48, C15-H15B-Na1* 142.83.

nung der Liganden auf. Der sperrige Cyclopentadienon-Ligand mit den Trimethylsilyl(TMS)-Substituenten und dem $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ -Fragment zwingt das Natriumatom in die ungewöhnliche quadratisch-planare Koordinationsgeometrie, welche nur leicht verzerrt ist. Das Natrium-Ion und die drei Sauerstoffliganden liegen in einer Ebene, und der Iodligand befindet sich nur wenig außerhalb dieser Ebene.^[10] Die entsprechenden Bindungswinkel O1-Na1-O4 und O1*-Na1-I1 betragen $179.02(14)^\circ$ bzw. $162.86(10)^\circ$. Die beidseitige Abschirmung des Natrium-Ions durch die TMS-Gruppen, oberhalb und unterhalb der nahezu quadratisch-planar angeordneten Liganden, verhindert wahrscheinlich die Anlage weiterer Liganden am Natrium-Ion und somit die Bildung einer oktaedrischen Koordination (Abbildung 2b).

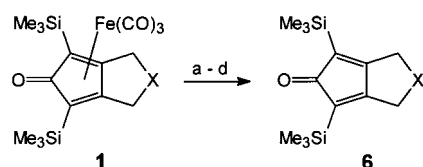
Der Cyclopentadienonring besteht aus zwei Ebenen, eine wird durch das koordinierte Butadien gebildet, und die zweite, die durch C2, C1 und C9 definiert wird, ist vom Eisenatom abgewinkelt. Der Neigungswinkel zwischen diesen beiden Ebenen beträgt 13.9° . Dies entspricht einem für Cyclopentadienoneisen-Komplexe typischen Wert ($12-20^\circ$).^[1a, 2a, 11] Das IR-Spektrum von **5a** in KBr zeigt eine Carbonyl-Streckschwingung für das Cyclopentadienon bei 1492 cm^{-1} . Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **5a** in CD_3OD weist für C1 eine chemische Verschiebung von 176.05 ppm auf und deutet damit auf eine monomere Struktur in Lösung hin.^[7]

Für **4a** konnte durch Röntgenstrukturanalyse ebenfalls eine dimere Struktur im Festkörper festgestellt werden. In diesem Fall wird die quadratisch-planare Anordnung der Liganden am Natrium-Ion durch die Koordination eines Carbonylliganden erreicht. In Lösung ist **4a** monomer, wie durch die Abwesenheit der Carbonyl-Banden im IR-Spektrum bei $1859, 1836$ und 1819 cm^{-1} , welche im IR-Spektrum in KBr vorhanden sind, bestätigt wird.^[7]

Anschließend untersuchten wir das Demetallierungsverhalten der Komplexe **2a** und **3a**. Die Kristalle von **2a** können über einen kurzen Zeitraum an der Luft gehandhabt werden. Unter Inertgas kann **2a** bei -30°C gelagert werden. Rührt man eine Lösung von **2a** in Diethylether 5 h an der Luft, führt dies zur Demetallierung, und der freie Ligand **6a** kann in 80 % Ausbeute bezogen auf **1a** erhalten werden (Schema 1). Eine ähnliche Demetallierung eines Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen-Komplexes unter gleichzeitiger Oxidation des Liganden wurde durch Umsetzung einer alkalischen Lösung mit molekularem Sauerstoff erreicht.^[11d] Diese Bedingungen sind jedoch im vorliegenden Fall zu drastisch, da Basen eine Isomerisierung und eine anschließende Desilylierung bewirken.^[1b]

Rührt man eine Lösung des Iodkomplexes **3a** 42 h unter Ausschluß von Licht an der Luft, so bleibt dieser nahezu unverändert. Rührt man jedoch eine Lösung von **3a** im Tageslicht an der Luft, führt dies innerhalb von 3 h zu einer hochselektiven Demetallierung und liefert das freie Cyclopentadienon **6a** in 95 % Ausbeute bezogen auf **1a**. In der optimierten Vorschrift wird etwas Kieselgur zur Entfernung von Eisenpartikeln und Natriumthiosulfat zur Reduktion von photochemisch gebildetem Iod zugegeben (siehe *Experimentelles*). Ein photochemisch induzierter Austausch der Carbonylliganden wurde bei dem verwandten Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}]$ beobachtet.^[12] An der Luft ist die Abspaltung des Carbonylliganden irreversibel und führt zur Demetallierung.

Die Anwendung der neuen Eintopf-Demetallierungsmethode auf eine Reihe bicyclischer Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen-Komplexe **1**^[1a, b] lieferte die korrespondierenden freien Liganden **6a–d** in exzellenten Ausbeuten (Schema 2, Tabelle 1). Daher konnten die Ergebnisse der



Schema 2. a) 1 M NaOH/THF (1/2); b) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$; c) H_3PO_4 ; d) Luft, Tageslicht, $\text{Et}_2\text{O/THF}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Kieselgur, 3 h.

Tabelle 1. Demetallierung der Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen-Komplexe **1** über die intermediären Iodkomplexe **3**.

| 1 | X | Ausb.(6) [%] |
|----------|----------------------------|-----------------------|
| a | $(\text{CH}_2)_2$ | 95 |
| b | CH_2 | 93 |
| c | O | 89 |
| d | S | 87 |
| e | $\text{C}(\text{COOMe})_2$ | 12 |

Demetallierung der Komplexe **1**, die wir zuvor durch photochemisch induzierten Ligandenaustausch erhalten hatten, noch einmal verbessert werden.^[4] Nur die Demetallierung von **1e** zu **6e** verlief aufgrund der gleichzeitigen Esterspaltung in schlechter Ausbeute.

Wir haben eine neuartige Methode zur Demetallierung von Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen-Komplexen entwickelt, die über einen durch Natriumhydroxid-initiierten Ligandenaustausch verläuft. Die Röntgenstrukturanalyse eines intermediären dimeren Komplexes belegt eine außergewöhnliche nahezu quadratisch-planare Koordination am Natrium.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Demetallierung der bicyclischen Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadienon)eisen-Komplexe **1** über einen NaOH-initiierten Ligandenaustausch: Eine Lösung von **1** (0.478 mmol) in THF (8 mL) und wäßriger 1 M NaOH (4 mL) wird 2.5 h in einer Argonatmosphäre gerührt. Danach wird 1-Iodpentan (0.15 mL , 228 mg , 1.15 mmol) zugegeben, und die Farbe der gelben Lösung schlägt nach Braun um. Anschließend wird weitere 15 min unter Argon gerührt, H_3PO_4 (0.15 mL) zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nach Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (200 mg) und Kieselgur (200 mg) wird das Filtrat 3 h an der Luft im Tageslicht langsam gerührt. Man filtriert über eine kurze Kieselgursäule und entfernt das Lösungsmittel. Die Reinigung des Rückstandes durch Flash-Chromatographie (Pentan/Diethylether) an Kieselgel liefert den freien Liganden **6**.

Eingegangen am 9. Februar 1999 [Z13016]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2064–2066

Stichwörter: Cyclopentadienone • Eisen • Hydridkomplexe • Natrium • Synthesemethoden

- a) H.-J. Knölker, J. Heber, C. H. Mahler, *Synlett* **1992**, 1002; b) H.-J. Knölker, J. Heber, *Synlett* **1993**, 924; c) H.-J. Knölker, E. Baum, J. Heber, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7647.
- a) A. J. Pearson, R. J. Shively, R. A. Dubbert, *Organometallics* **1992**, 11, 4096; b) A. J. Pearson, R. J. Shively, *Organometallics* **1994**, 13, 578; c) A. J. Pearson, X. Yao, *Synlett* **1997**, 1281.
- Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 336; H.-J. Knölker, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 190.
- H.-J. Knölker, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 702.
- a) W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 204, 145; b) W. Reppe, H. Vetter, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 582, 133.
- R. J. Kazlauskas, M. S. Wrighton, *Organometallics* **1982**, 1, 602.
- Spektroskopische Daten: **2a**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3581, 1991, 1932\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (400 MHz , C_6D_6): $\delta = -11.62$ (s, 1H), 0.30 (s, 18H), 1.23 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 2.01 (m, 2H), 2.36 (m, 2H), 3.75 (s, 1H); ^{13}C -NMR und DEPT (100 MHz , C_6D_6): $\delta = 1.48$ (6 CH_3), 23.65 (2 CH_2), 26.09 (2 CH_2), 70.73 (2 C), 103.61 (2 C), 146.18 (C), 217.57 (CO), 217.64 (CO); C-H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{FeO}_3\text{Si}_2$: C 52.03, H 7.19; gef. C 51.97, H 7.21. **3a**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3584, 2011, 1968\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR

(400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.35$ (s, 18H), 1.03 (m, 2H), 1.13 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 2.14 (m, 2H), 4.34 (s, 1H); ^{13}C -NMR und DEPT (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.34$ (6 CH_3), 22.81 (2 CH_2), 24.92 (2 CH_2), 75.65 (2C), 102.15 (2C), 147.74 (C), 216.57 (2CO); C,H-Analyse (%): ber. für $C_{17}H_{27}FeIO_3Si_2$: C 39.39, H 5.25; gef. C 39.54, H 5.10. **4a**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2000, 1967, 1943, 1859, 1836, 1819\text{ cm}^{-1}$; IR (CH_3OH): $\tilde{\nu} = 1997, 1970, 1937, 1904\text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD): $\delta = -13.05$ (s, 1H), 0.25 (s, 18H), 1.56 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 2.30 (m, 2H), 2.52 (m, 2H); ^{13}C -NMR und DEPT (125 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.56$ (6 CH_3), 24.60 (2 CH_2), 27.49 (2 CH_2), 68.47 (2C), 102.53 (2C), 170.13 (C=O), 221.06 (CO), 221.18 (CO). **5a**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1993, 1957, 1911, 1492\text{ cm}^{-1}$; IR (CH_3OH): $\tilde{\nu} = 1992, 1937\text{ cm}^{-1}$; ^{13}C -NMR und DEPT (125 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.11$ (6 CH_3), 23.93 (2 CH_2), 26.67 (2 CH_2), 65.41 (2C), 106.29 (2C), 176.05 (C=O), 219.17 (2CO); C,H-Analyse (%): ber. für $C_{21}H_{34}FeNaO_4Si_2$: C 41.19, H 5.60; gef. C 41.14, H 5.52.

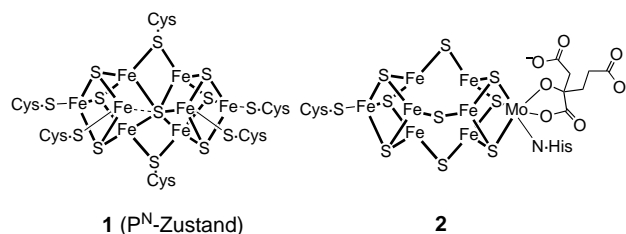
- [8] Kristallstrukturanalysen: **2a**: gelbe Nadeln, $C_{17}H_{28}FeO_3Si_2$; $M = 392.42\text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, $a = 6.7797(4)$, $b = 11.2561(8)$, $c = 13.9334(12)\text{ \AA}$, $\alpha = 104.343(5)^\circ$, $\beta = 92.265(5)^\circ$, $\gamma = 97.624(4)^\circ$, $V = 1018.14(13)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\mu = 0.868\text{ mm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.280\text{ g cm}^{-3}$, $T = 200(2)\text{ K}$, θ -Bereich: $2.70 - 27.50^\circ$; 4598 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung; $R_1 = 0.0272$, $wR_2 = 0.0710$ [$I > 2\sigma(I)$]; max. Restelektronendichte 0.620 e \AA^{-3} . Alle Wasserstoffatome wurden durch Fourier-Differenz-Berechnung bestimmt und isotrop verfeinert. **5a**: braune Würfel, $C_{17}H_{26}FeNaO_3Si_2 \cdot C_4H_8O$; $M = 612.40\text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, $a = 11.254(2)$, $b = 15.508(3)$, $c = 15.254(3)\text{ \AA}$, $\beta = 93.52(3)^\circ$, $V = 2657.2(9)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.531\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.859\text{ mm}^{-1}$, $T = 200(2)\text{ K}$, θ -Bereich: $1.87 - 25.50^\circ$; 4950 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung; $R_1 = 0.0390$, $wR_2 = 0.0712$ [$I > 2\sigma(I)$]; max. Restelektronendichte 0.565 e \AA^{-3} . Programme: G. M. Sheldrick, SHELXS-86 (Göttingen, 1986), SHELXL-93 (Göttingen, 1993); E. Keller, SCHAKAL-97 (Freiburg im Breisgau, 1997). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114303 (**5a**) und CCDC-114304 (**2a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] Vergleiche: a) E. Weiss, W. Hübner, R. Merényi, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1155; b) E. Weiss, R. Merényi, W. Hübner, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1170.
- [10] Zu Natrium in verzerrt-tetraedrischer oder quadratisch-pyramidalen Koordination siehe z.B.: S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1709; M. Veith, J. Böhnlein, V. Huch, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 841; M. Hong, F. Jiang, X. Huang, W. Su, W. Li, R. Cao, H. Liu, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 137; E. Gallo, E. Solari, N. Re, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5144.
- [11] a) N. A. Bailey, R. Mason, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 652; b) K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128, 237; c) G. G. Cash, R. C. Pettersen, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 650; d) D. Fornals, M. A. Pericàs, F. Serratos, J. Vinaixa, M. Font-Altaba, X. Solans, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2749.
- [12] D. G. Alway, K. W. Barnett, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2826; X. Pan, C. E. Philbin, M. P. Castellani, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 671.

Ein Molybdän-Eisen-Schwefel-Cluster mit Strukturelementen des Nitrogenase-P-Clusters**

Frank Osterloh, Yiannis Sanakis, Richard J. Staples, Eckard Münck* und Richard H. Holm*

Die Synthese und Untersuchung von Analoga der häufig auftretenden Eisen-Schwefel-Cluster – Fe_2S_2 , Fe_3S_4 und Fe_4S_4 – hat zu einem Verständnis der Bildung, Struktur und Funktion dieser Cluster in der Biologie beigetragen.^[1] Unsere gegenwärtige Forschung ist auf die Synthese komplizierterer Koordinationsverbindungen ausgerichtet, die als verbrückte Cluster beschrieben wurden^[2] und die die beiden im MoFe-Protein von Nitrogenase vorkommenden Clustertypen beinhalten.^[3] Der P-Cluster **1** enthält einen Fe_8S_7 -Kern, bestehend aus zwei kuboiden Fe_4S_3 -Fragmenten, die durch ein zentrales S-Atom und durch zwei Cysteinyl-S-Atome verbrückt werden.^[4] Der FeMo-Cofaktor(FeMoco)-Cluster **2** hat einen



$MoFe_7S_9$ -Kern, der sich aus kuboiden Fe_4S_3 - und $MoFe_3S_4$ -Fragmenten aufbaut, die durch drei S-Atome μ_2 -artig verbrückt sind. Der P-Cluster scheint den Elektronentransfer vom Fe-Protein zu FeMoco, dem katalytischen Zentrum, zu vermitteln.^[5]

Kürzlich haben wir mit dem sulfidverbrückten Doppelcubancuster $[Fe_4S_4-S-MoFe_3S_4]$ eine Verbindung beschrieben, deren Mo/Fe/S-Zusammensetzung der von FeMoco entspricht.^[6] Das symmetrische Doppelcuban $[MoFe_3S_4-S-MoFe_3S_4]$ wurde ebenfalls hergestellt. In diesen Verbindungen sind die individuellen Cubancuster über μ_2 -Sulfid-Einheiten verbrückt, und die $[Fe_4S_4]^{2+}$ - und $[MoFe_3S_4]^{3+}$ -Fragmente liegen als oxidierte Spezies vor. Demgegenüber sind die Fe-Zentren des isolierten FeMoco ($S = 3/2$) und des P-Clusters (P^N -Zustand) deutlich elektronenärmer. Die für den Cofaktor beobachtete ^{57}Fe -Isomerieverschiebung von 0.47 mm s^{-1} bei 4.2 K ^[7] ist in Übereinstimmung mit einer

[*] Prof. Dr. E. Münck, Dr. Y. Sanakis
Department of Chemistry
Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213 (USA)
Fax: (+1) 412-268-1061
E-mail: em40@andrew.cmu.edu

Prof. Dr. R. H. Holm, Dr. F. Osterloh, Dr. R. J. Staples
Department of Chemistry and Chemical Biology
Harvard University, Cambridge, MA 02138 (USA)
Fax: (+1) 617-496-9289
E-mail: holm@chemistry.harvard.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch Mittel der National Institutes of Health (GM 28856 Harvard University) und der National Science Foundation (MCB 94-06224 Carnegie Mellon University) gefördert. F.O. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktoranden-Stipendium.