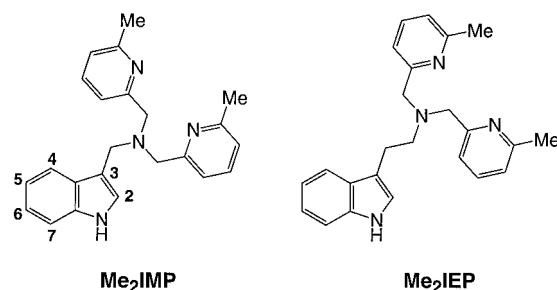


Kupfer(I)-Komplexe mit proximalem aromatischem Ring – eine neuartige Kupfer-Indol-Bindung**

Yuichi Shimazaki, Hiroshi Yokoyama und Osamu Yamauchi*

Nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen Metallionen und aromatischen Ringen spielen eine Rolle, in Kupfer(II)-Komplexen wie $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{L-Trp})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4^{[1]}$ und $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Trp})]\text{ClO}_4^{[2]}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin, $\text{phen} = 1,10$ -Phenanthrolin, $\text{Trp} = \text{Tryptophanat}$) in denen eine Stapelung der Seitenkette und der koordinierten aromatischen Ringe sowie ein kurzer Abstand zwischen dem Metallion und dem aromatischen Ring festgestellt wurden. Selbst bei Abwesenheit eines koordinierten aromatischen Ringes als Stapelungs-partner fand man, daß sich der Indolring in Cu^{II} -Glycyltryptophanat^[3] und der Phenolring in $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2]$ ^[4] ($\text{Tyr} = \text{Tyrosinat}$) nahe am quadratisch-planar umgebenen Cu^{II} -Ion befinden. Dies deutet darauf hin, daß zwischen dem Cu^{II} -Ion und dem aromatischen Ring eine bindende Wechselwirkung bestehen könnte. Kürzlich wurde ein Cu^{I} -Komplex mit einem makrocyclischen NS_2 -Liganden strukturell charakterisiert, der einen Naphthalring enthielt. Man fand hier eine Bindung zwischen dem Cu^{I} -Zentrum und einer π -Bindung des Naphthalringes.^[5] Erste Ab-initio-MO-Rechnungen mit der Dichtefunktional-Methode belegen die Bildung eines Bindungssorbitals zwischen dem Cu^{II} -Ion und dem fünfgliedrigen Indolring oberhalb der Koordinationsebene in $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{L-Trp})(\text{H}_2\text{O})]^+$.^[6] Hier berichten wir, daß ein dreizähniger N-Donorligand mit einer Indolgruppe einen verzerrt tetraedrischen Cu^{I} -Komplex bildet, in dem der Indolring in einziger Weise über die Indol-C(2)-C(3)-Einheit koordiniert.

Die Umsetzung der dreizähnigen Liganden N -(3-Indolylmethyl)- N,N -bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amin (Me_2IMP) und N -(3-Indolylethyl)- N,N -bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amin (Me_2IEP) mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in Methanol lieferte



Kristalle von $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{IMP})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$ **1** bzw. $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{IEP})]\text{PF}_6$ **2**. Den Kristallstrukturanalysen^[7] zufolge weisen sie Strukturen mit unterschiedlichen Konformationen der aromatischen Seitenkette auf, die von der Länge der 3-Indolylalkylkette abhängen. Die Elementarzelle von **1** enthält zwei kristallographisch unabhängige Cu^{I} -Komplex-Ionen und zwei PF_6^- -Ionen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Cu^{I} -Ion ist von den Stickstoffatomen zweier

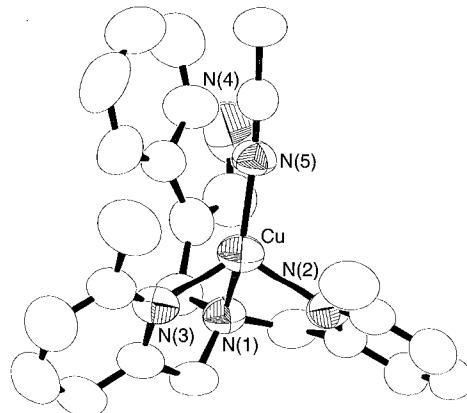


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung des $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{IMP})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ -Ions von **1** (thermische Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Pyridinmoleküle, eines tertiären Amins und eines Acetonitrilmoleküls tetraedrisch umgeben. Der Indolring koordiniert nicht, und es wurde weder eine Stapelung noch eine Wechselwirkung zwischen dem Cu^{I} -Ion und dem aromatischen Ring festgestellt. Die Struktur des Kations von **2** ist in Abbildung 2 dargestellt. Das Cu^{I} -Ion wird verzerrt tetraedrisch von drei Stickstoffatomen und der C(2)-C(3)-Einheit des

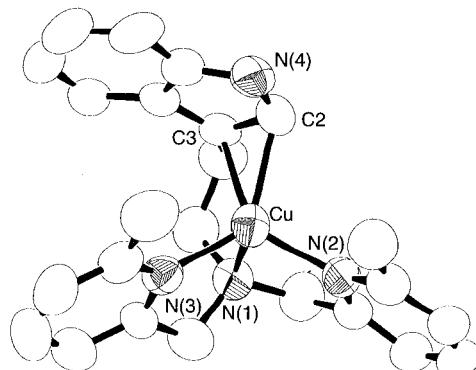


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung des $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{IEP})]^+$ -Ions von **2** (thermische Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Indolringes koordiniert. Die C(2)-C(3)-Bindung in **2** (1.379(7) Å) ist nur geringfügig länger als die des nicht koordinierenden Indolringes in **1** (1.365(9) Å). Dies steht im Einklang mit dem Befund, daß die C-C-Bindung von koordinierendem Ethylen (1.329–1.360 Å) in verschiedenen Cu^{I} -Alken-Komplexen^[8] nahezu ebenso lang ist wie die von freiem Ethylen (1.337 Å).^[9] Während die Cu^{I} -Naphthyl-Bindung im Cu^{I} -Komplex des makrocyclischen Liganden eine

[*] Prof. Dr. O. Yamauchi, Y. Shimazaki, H. Yokoyama
Department of Chemistry, Graduate School of Science and Research Center for Materials Science
Nagoya University, Nagoya 464-8602 (Japan)
Fax: (+81) 52-789-2953
E-mail: b42215a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch Grants-in-Aid for Scientific Research (No. 09304062 und No. 10149219 (Priority Areas „Metal-assembled Complexes“) an O.Y.) vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

kurze ($2.129(6)$ Å) und eine lange Cu-C-Bindung ($2.414(6)$ Å) aufweist,^[5] sind die beiden Cu-C-Bindungen in **2** (Cu-C(2) $2.228(5)$, Cu-C(3) $2.270(5)$ Å) nahezu gleich lang, aber viel länger als die in Cu¹-Ethylen-Komplexen ($1.943 - 2.028$ Å).^[8] An den Strukturen von **1** und **2** und Kalottenmodellen erkennt man, daß der beobachtete Strukturunterschied möglicherweise eine Folge der sterischen Anforderungen des Seitenketten-Indolringes bei Annäherung an das Cu¹-Zentrum ist. Der nah verwandte tripodale Ligand Tris(6-phenyl-2-pyridylmethyl)amin, der einen weiteren substituierten Pyridinring anstelle eines Indolringes wie Me₂IEP aufweist, bildet einen Cu¹-Komplex, in dem das Metallion von vier Stickstoffatomen trigonal-pyramidal koordiniert wird.^[10]

Das Absorptionspektrum von **2** in CH₂Cl₂ zeigte eine charakteristische Bande bei 308 nm ($\varepsilon = 18\,000$), welche einem Charge-Transfer von Cu¹ zum Indolring (Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)) zugeschrieben wird. Diese Bande verschwand, wenn **2** in CH₃CN gelöst wurde. Das zugehörige Spektrum war dem von **1**, in dem keine Cu¹-Indol-Bindung vorliegt, ähnlich, ein Hinweis darauf, daß der Indolring in **2** schwach an das Cu¹-Zentrum gebunden ist und leicht durch CH₃CN ersetzt wird. Die Unterschiede zwischen den ¹H-NMR-Verschiebungen der Indolprotonen der Komplexe und denen der freien Liganden waren relativ gering. Dies unterscheidet sich deutlich von der Situation bei Cu¹-koordinierter Styrol, dessen ¹H-NMR-Signale aufgrund der π -Rückbindung hochfeldverschoben sind ($\Delta\delta = 0.1 - 0.5$).^[11] Während im Spektrum von Me₂IEP in CDCl₂ die Ethylenprotonensignale bei $\delta = 2.96$ als Multiplett auftraten, wurden für **2** zwei separate Triplets bei $\delta = 3.03$ und 3.25 beobachtet. Das beweist, daß die beiden Methylengruppen ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) infolge der Koordination des Indolringes nicht äquivalent sind.

Die Cyclovoltammogramme von **1** und **2** in CH₂Cl₂ unter Stickstoff zeigen quasireversible Redoxwellen mit $E_{1/2} = -0.06\text{ V}$ ($\Delta E = 0.12\text{ V}$) bzw. 0.01 V ($\Delta E = 0.15\text{ V}$) gegen Ferrocen/Ferrocenium. Der Befund, daß **2** ein höheres Redoxpotential aufweist als **1**, kann als Folge der π -Rückbindung vom Cu¹-Ion zum koordinierenden Indolring gedeutet werden.

Die Strukturen der Cu¹-Komplexe der beiden hier beschriebenen Indolliganden weisen deutliche Unterschiede auf. Sie hängen entweder von der Länge der Seitenkette oder von der Beweglichkeit des Indolringes ab. Ungeachtet der verschiedenen bereits beschriebenen Typen direkter Metall-Indol-Bindungen^[12-15] verkörpert Komplex **2** eine neuartige Form der Metallbindung durch einen Indolring und weist auf die Bedeutung der Reaktivität der C(2)-C(3)-Einheit und die Vielseitigkeit des Indolringes bei der Bildung von Metallkomplexen hin.

Experimentelles

Me₂IMP: Indol (1.77 g, 10 mmol) und eine geringe Menge Essigsäure wurden zu einer Lösung von Bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amin (2.27 g, 10 mmol) in Methanol (100 mL) gegeben. Dann gab man unter Röhren wäßrige Formaldehydlösung (37proz., 0.81 g) in kleinen Portionen zu. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei Raumtemperatur gerührt und dann im Vakuum bis fast zur Trockne eingeengt. Den Rückstand löste man in einer gesättigten wäßrigen NaHCO₃-Lösung (50 mL) und extrahierte mit CHCl₃

(3×50 mL). Das braune, ölige Produkt, das man aus dem Extrakt erhielt, wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CHCl₃/Methanol als Elutionsmittel gereinigt (2.01 g, 56.3%). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 2.51$ (s, 6 H, CH₃py), 3.81 (s, 4 H, CH₂py), 3.87 (s, 2 H, CH₂Indol), 6.98 (d, 2 H, py-H), 7.10 – 7.16 (m, 2 H, Indol-4,7-H), 7.20 (d, 1 H, Indol-2-H), 7.33 (m, 1 H, Indol-5,6-H), 7.43 (d, 2 H, py-H), 7.53 (t, 2 H, py-H), 7.71 (m, 1 H, Indol-5,6-H), 18.1 (br. s, 1 H, Indol-NH).

Me₂IEP: Tryptamin (2.70 g, 16.8 mmol) und eine geringe Menge Essigsäure wurden zu einer Lösung von 6-Methylpyridin-2-aldehyd (4.08 g, 33.7 mmol) in Methanol (100 mL) gegeben. Danach gab man Natriumcyanotrihydroborat (2.14 g, 33.7 mmol) in kleinen Portionen unter Röhren zu. Die Reaktionsmischung wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt, mit konz. HCl angesäuert und dann im Vakuum bis fast zur Trockne eingeengt. Den Rückstand löste man in einer gesättigten wäßrigen NaHCO₃-Lösung (50 mL) und extrahierte mit CHCl₃ (3×50 mL). Das braune, ölige Produkt, das man aus dem Extrakt erhielt, wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CHCl₃/Methanol als Elutionsmittel gereinigt (4.34 g, 70.2%). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 2.53$ (s, 6 H, CH₃py), 2.96 (m, 4 H, CH₂CH₂), 3.92 (s, 4 H, CH₂py), 6.94 (d, 1 H, Indol-2-H), 6.98 (d, 2 H, py-H), 7.03 – 7.15 (m, 2 H, Indol-4,7-H), 7.32 (d, 2 H, py-H), 7.32 (m, 1 H, Indol-5,6-H), 7.44 (m, 1 H, Indol-5,6-H), 7.46 (t, 2 H, py-H), 8.0 (br. s, 1 H, Indol-NH).

1 und **2**: Die Komplexe wurden in Methanol unter Stickstoff aus [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ und Me₂IMP bzw. Me₂IEP hergestellt und in Form hellgelber Kristalle erhalten. **1**: Ausbeute 59%; ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C, TMS): $\delta = 2.69$ (s, 6 H, CH₃py), 3.68 (d, 2 H, CH₂py), 4.06 (s, 2 H, CH₂Indol), 4.08 (d, 2 H, CH₂py), 7.06 (d, 2 H, py-3,5-H), 7.07 (dd, 1 H, Indol-5,6-H), 7.13 (td, 1 H, Indol-5,6-H), 7.22 (d, 2 H, py-3,5-H), 7.36 (d, 1 H, Indol-2-H), 7.39 (m, 1 H, Indol-4,7-H), 7.42 (dt, 1 H, Indol-4,7-H), 7.63 (t, 2 H, py-4-H), 9.36 (br. s, 1 H, Indol-1-H); Elementaranalyse (%): ber. für C₂₅H₂₇N₅CuF₆P: C 49.54, H 4.49, N 11.55; gef.: C 49.41, H 4.60, N 11.24. **2**: Ausbeute 64%; ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C, TMS): $\delta = 2.64$ (s, 6 H, CH₃py), 3.03 (t, 2 H, CH₂CH₂), 3.25 (t, 2 H, CH₂CH₂), 3.80 (d, 2 H, CH₂py), 4.10 (d, 2 H, CH₂py), 6.98 (td, 1 H, Indol-5,6-H), 7.10 (d, 1 H, Indol-2-H), 7.16 (m, 1 H, Indol-5,6-H), 7.16 (m, 2 H, py-3,5-H), 7.24 (d, 2 H, py-3,5-H), 7.31 (d, 1 H, Indol-4,7-H), 7.44 (d, 1 H, Indol-5,8-H), 7.69 (t, 2 H, py-4-H), 8.96 (br. s, 1 H, Indol-1-H); Elementaranalyse (%): ber. für C₂₄H₂₆N₄CuF₆P: C 49.78, H 4.53, N 9.68; gef.: C 50.08, H 4.50; N 9.65.

Eingegangen am 27. Mai 1998,
überarbeitete Fassung am 12. März 1999 [Z 11904]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2401 – 2403

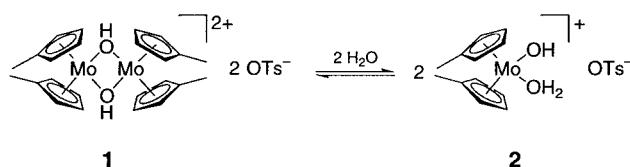
Stichwörter: Koordinationschemie • Kupfer • Indolliganden • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Redoxchemie

- [1] H. Masuda, T. Sugimori, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *180*, 73 – 79.
- [2] a) K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2017 – 2021; b) H. Masuda, O. Matsumoto, A. Odani, O. Yamauchi, *Nippon Kagaku Kaishi* **1988**, 783 – 788.
- [3] M. B. Hursthouse, S. A. A. Jayaweera, H. Milburn, A. Quick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2569 – 2572.
- [4] D. van der Helm, C. E. Tatsch, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2307 – 2312.
- [5] W. S. Striejewske, R. R. Conry, *Chem. Commun.* **1998**, 555 – 556.
- [6] H. Masuda, N. Fukushima, T. Sugimori, O. Yamauchi, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *51*, 158.
- [7] Kristallstrukturbestimmung: Die Röntgenbeugungsdaten wurden bei 295 K mit einem Rigaku-AFC-5R-Vierkreis-Diffraktometer und graphitmonochromatisierter Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å) gesammelt. Kristallstrukturdaten für **1**: C₂₅H₂₇N₅CuF₆P, $M_r = 606.03$, Kristallgröße: $0.6 \times 0.3 \times 0.2$ mm, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{I}$, $a = 14.109(4)$, $b = 16.601(5)$, $c = 12.392(7)$ Å, $\alpha = 100.86(4)$, $\beta = 90.48(4)$, $\gamma = 90.49(3)$ °, $V = 2760(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.458\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 22.42\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1240.0$, 9958 unabhängige Reflexe, 6895 Reflexe wurden verwendet, 686 Parameter, $R = 0.088$, $R_w = 0.088$. Kristallstrukturdaten für **2**: C₂₄H₂₆N₄CuF₆P, $M_r = 579.01$, Kristallgröße: $0.6 \times 0.2 \times 0.1$ mm, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{I}$, $a = 11.573(1)$, $b = 14.151(1)$, $c =$

- 8.0593(9) Å, $\alpha = 104.091(8)$, $\beta = 95.778(8)$, $\gamma = 92.197(8)^\circ$, $V = 1270.9(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.513$ g cm⁻³, $\mu = 23.93$ cm⁻¹, $F(000) = 592.0$, 3749 unabhängige Reflexe, 3280 Reflexe wurden verwendet, 326 Parameter, $R = 0.065$, $R_w = 0.066$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-115148 (**1**) und 115149 (**2**) 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).
- [8] a) J. S. Thompson, R. L. Harlow, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3522–3527; b) J. S. Thompson, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2813–2819; c) H. Masuda, N. Yamamoto, T. Taga, K. Machida, S. Kitagawa, M. Munakata, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 121–129.
- [9] a) L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu, J. E. Young, Jr., *J. Chem. Phys.* **1963**, *42*, 2683–2686; b) D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**, S. 1–88.
- [10] C. Chuang, K. Lim, Q. Chen, J. Zubietta, J. W. Canary, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2562–2568.
- [11] H. Masuda, K. Machida, M. Munakata, S. Kitagawa, H. Shimono, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1907–1910.
- [12] a) Y. Omote, N. Fukada, N. Sugiyama, *Nippon Kagaku Zasshi* **1969**, *90*, 1283–1285; b) M. G. Reinecke, J. F. Sebastian, H. W. Johnson, Jr., C. Pyun, *J. Org. Chem.* **1971**, *21*, 3091–3095; c) M. G. Reinecke, J. F. Sebastian, H. W. Johnson, Jr., C. Pyun, *J. Org. Chem.* **1972**, *22*, 3066–3068, zit. Lit.
- [13] O. Yamauchi, M. Takani, K. Toyoda, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1856–1860.
- [14] M. Takani, H. Masuda, O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 367–374.
- [15] R. Robson, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *57*, 71–77.

Cytostaticum von Interesse ist, berichtet.^[3] Die Struktur der in Wasser vorliegenden Molybdocen-Spezies wurde jedoch bislang nicht eindeutig geklärt. Berichte über den dimeren Molybdocenkomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\mu\text{-OH})_2\text{MoCp}_2](\text{OTs})_2$ ($\text{OTs} = p\text{-Toluolsulfonat}$)^[4] veranlaßten uns, das chemische Verhalten dieser Verbindung in Wasser mit dem von $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ zu vergleichen. Dazu stellten wir den Komplex $[\text{Cp}'\text{Mo}(\mu\text{-OH})_2\text{MoCp}_2](\text{OTs})_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) her und untersuchten sein Hydrolyseverhalten. Überraschenderweise zeigte sich, daß zwischen den $\text{Cp}'\text{-Methylgruppen}$ des Molybdocens und dem Lösungsmittel D_2O ein H/D-Austausch erfolgt. Weitere Untersuchungen ergaben, daß auch an Alkoholen in Gegenwart katalytischer Mengen **1** in wäßriger Lösung ein H/D-Austausch stattfindet. Die Reaktionen sind somit Beispiele für die Aktivierung von C-H-Bindungen in wäßriger Lösung.^[5]

Das Molybdocen-Dimer **1** wurde aus $[\text{Cp}'\text{MoH}_2]$ ^[6] und HOTs in wasserhaltigem Aceton hergestellt. Der Komplex löst sich bei Raumtemperatur rasch in Wasser (D_2O), wobei laut NMR-Spektrum zwei Haupthydrolyseprodukte entstehen (siehe Abbildung 1). Der pH-Wert einer 5 mm wäßrigen Lösung von **1** stabilisiert sich nach 3 h bei 6.7 und bleibt mehrere Tage konstant. Das ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{Cp}'\text{MoCl}_2]$ ^[6] in D_2O bei einem pH-Wert von 6.7 ist identisch mit dem von **1** in D_2O . Arbeiten von Kuo et al. deuten darauf hin, daß in einer wäßrigen Lösung von $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ bei diesem pH-Wert ein Aquahydroxokomplex analog **2** vorherrscht.^[3b] Die Hydrolysereaktion verläuft daher vermutlich gemäß Schema 1. Darüber hinaus stellten wir fest, daß die Konzentrationsabhängigkeit der beiden in wäßriger Lösung vorliegenden Verbindungen in Einklang mit einem Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer ist (siehe Hintergrundinformationen).



Schema 1. Mechanismus der Hydrolyse von **1**.

Um die Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse zu untersuchen, wurde eine Lösung von **1** in D_2O auf 75 °C erhitzt und die Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 1). Innerhalb von 3 h verschwanden die Signale der $\text{Cp}'\text{-Methylgruppen}$ ($\delta = 2.43, 2.31$ bei 75 °C), ohne daß eine wesentliche Änderung der übrigen Signalintensitäten auftrat und ohne daß sich der pH-Wert änderte. Das nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommene ²H-NMR-Spektrum^[7] dieser Probe zeigte, daß die Protonen der $\text{Cp}'\text{-Methylgruppe}$ einen H/D-Austausch mit dem Lösungsmittel D_2O eingegangen waren (Einschub in Abbildung 1).^[8]

Ein möglicher Mechanismus des H/D-Austauschs beruht auf der intramolekularen Insertion des Molybdänzentrums in eine C-H-Bindung der $\text{Cp}'\text{-Methylgruppe}$ (Schema 2). Diese Reaktion verläuft analog zur intramolekularen C-H-Aktivierung in $[\text{Cp}^*\text{W}]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), bei der nach Thermolyse oder Photolyse geeigneter Vorstufen der „Tucked-in“-Kom-

Molybdocenkatalysierter intra- und intermolekularer H/D-Austausch in wäßriger Lösung**

Christoph Balzarek und David R. Tyler*

Die Durchführung organischer Reaktionen in wäßriger Lösung mit Hilfe von Organometallverbindungen ist Gegenstand intensiver Untersuchungen. Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet haben zu hochinteressanten Entwicklungen im Bereich der Homogen- und der Zweiphasenkatalyse geführt.^[1] Als Teil unserer Arbeiten auf diesem Gebiet^[2] untersuchen wir gegenwärtig das katalytische Verhalten von Molybdocenen in wäßriger Lösung. Es wurde bereits über mehrere ausführliche Untersuchungen mit $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), das hauptsächlich wegen seines Potentials als

[*] Prof. D. R. Tyler, C. Balzarek
Department of Chemistry
University of Oregon
Eugene, OR 97403 (USA)
Fax: (+1) 541-346-0487
E-mail: dtyler@oregon.uoregon.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.