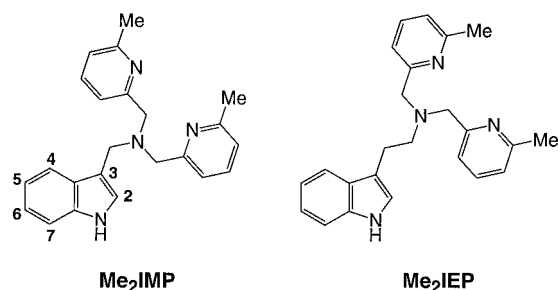


# Kupfer(I)-Komplexe mit proximalem aromatischem Ring – eine neuartige Kupfer-Indol-Bindung\*\*

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,  $\text{Trp}$  = 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 Stapelungspartner fand man, daß sich der Indolring in  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Glycyltryptophanat<sup>[3]</sup> und der Phenolring in  $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2]^{[4]}$  ( $\text{Tyr}$  = Tyrosinat) nahe am quadratisch-planar umgebenen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion befinden. Dies deutet darauf hin, daß zwischen dem  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion und dem aromatischen Ring eine bindende Wechselwirkung bestehen könnte. Kürzlich wurde ein  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplex mit einem makrocyclischen  $\text{NS}_2$ -Liganden strukturell charakterisiert, der einen Naphthylring enthält. Man fand hier eine Bindung zwischen dem  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentrum und einer  $\pi$ -Bindung des Naphthylrings.<sup>[5]</sup> Erste Ab-initio-MO-Rechnungen mit der Dichtefunktional-Methode belegen die Bildung eines Bindungsorbitals zwischen dem  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion und dem fünfgliedrigen Indolring oberhalb der Koordinationsebene in  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{L-Trp})(\text{H}_2\text{O})]^+.$ <sup>[6]</sup> Hier berichten wir, daß ein dreizähliger N-Donorligand mit einer Indolgruppe einen verzerrt tetraedrischen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplex bildet, in dem der Indolring in einzigartiger Weise über die Indol-C(2)-C(3)-Einheit koordiniert.

Die Umsetzung der dreizähligen Liganden *N*-(3-Indolylmethyl)-*N,N*-bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amin ( $\text{Me}_2\text{IMP}$ ) und *N*-(3-Indolyethyl)-*N,N*-bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amin ( $\text{Me}_2\text{IEP}$ ) mit  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  in Methanol lieferte



[\*] 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.

Kristalle von  $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{IMP})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$  **1** bzw.  $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{IEP})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$  **2**. Den Kristallstrukturanalysen<sup>[7]</sup> 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  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplex-Ionen und zwei  $\text{PF}_6^-$ -Ionen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 1 dargestellt. Das  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ion ist von den Stickstoffatomen zweier

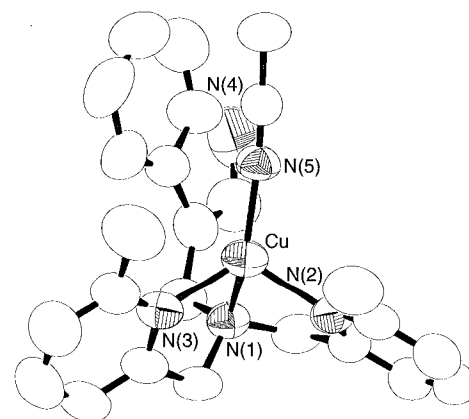


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung des  $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{IMP})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ -Ions von **1** (thermische Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

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

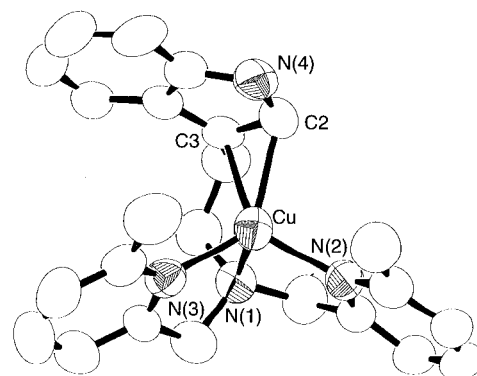


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung des  $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{IEP})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ -Ions von **2** (thermische Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Indolrings koordiniert. Die C(2)-C(3)-Bindung in **2** (1.379(7) Å) ist nur geringfügig länger als die des nicht koordinierenden Indolrings 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  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Alken-Komplexen<sup>[8]</sup> nahezu ebenso lang ist wie die von freiem Ethylen (1.337 Å).<sup>[9]</sup> Während die  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Naphthyl-Bindung im  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplex des makrocyclischen Liganden eine

kurze (2.129(6) Å) und eine lange Cu-C-Bindung (2.414(6) Å) aufweist,<sup>[5]</sup> 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 Cu<sup>I</sup>-Ethylen-Komplexen (1.943–2.028 Å).<sup>[8]</sup> An den Strukturen von **1** und **2** und Kalottenmodellen erkennt man, daß der beobachtete Strukturunterschied möglicherweise eine Folge der sterischen Anforderungen des Seitenketten-Indolrings bei Annäherung an das Cu<sup>I</sup>-Zentrum ist. Der nah verwandte tripodale Ligand Tris(6-phenyl-2-pyridylmethyl)amin, der einen weiteren substituierten Pyridinring anstelle eines Indolrings wie Me<sub>2</sub>IEP aufweist, bildet einen Cu<sup>I</sup>-Komplex, in dem das Metallion von vier Stickstoffatomen trigonal-pyramidal koordiniert wird.<sup>[10]</sup>

Das Absorptionsspektrum von **2** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigte eine charakteristische Bande bei 308 nm ( $\epsilon$  = 18000), welche einem Charge-Transfer von Cu<sup>I</sup> zum Indolring (Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)) zugeschrieben wird. Diese Bande verschwand, wenn **2** in CH<sub>3</sub>CN gelöst wurde. Das zugehörige Spektrum war dem von **1**, in dem keine Cu<sup>I</sup>-Indol-Bindung vorliegt, ähnlich, ein Hinweis darauf, daß der Indolring in **2** schwach an das Cu<sup>I</sup>-Zentrum gebunden ist und leicht durch CH<sub>3</sub>CN ersetzt wird. Die Unterschiede zwischen den <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen der Indolprotonen der Komplexe und denen der freien Liganden waren relativ gering. Dies unterscheidet sich deutlich von der Situation bei Cu<sup>I</sup>-koordiniertem Styrol, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Signale aufgrund der  $\pi$ -Rückbindung hochfeldverschoben sind ( $\Delta\delta$  = 0.1–0.5).<sup>[11]</sup> Während im Spektrum von Me<sub>2</sub>IEP in CDCl<sub>3</sub> 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 (–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–) infolge der Koordination des Indolrings nicht äquivalent sind.

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

Die Strukturen der Cu<sup>I</sup>-Komplexe der beiden hier beschriebenen Indolliganden weisen deutliche Unterschiede auf. Sie hängen entweder von der Länge der Seitenkette oder von der Beweglichkeit des Indolrings ab. Ungeachtet der verschiedenen bereits beschriebenen Typen direkter Metall-Indol-Bindungen<sup>[12–15]</sup> 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 Indolrings bei der Bildung von Metallkomplexen hin.

### Experimentelles

Me<sub>2</sub>IMP: 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 Rühren 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 eingeeengt. Den Rückstand löste man in einer gesättigten wäßrigen NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) und extrahierte mit CHCl<sub>3</sub>

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

Me<sub>2</sub>IEP: 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 Rühren zu. Die Reaktionsmischung wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt, mit konz. HCl angesäuert und dann im Vakuum bis fast zur Trockne eingeeengt. Den Rückstand löste man in einer gesättigten wäßrigen NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) und extrahierte mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 50 mL). Das braune, ölige Produkt, das man aus dem Extrakt erhielt, wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CHCl<sub>3</sub>/Methanol als Elutionsmittel gereinigt (4.34 g, 70.2%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 2.53 (s, 6H, CH<sub>3</sub>py), 2.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.92 (s, 4H, CH<sub>2</sub>py), 6.94 (d, 1H, Indol-2-H), 6.98 (d, 2H, py-H), 7.03–7.15 (m, 2H, Indol-4,7-H), 7.32 (d, 2H, py-H), 7.32 (m, 1H, Indol-5,6-H), 7.44 (m, 1H, Indol-5,6-H), 7.46 (t, 2H, py-H), 8.0 (br.s, 1H, Indol-NH).

**1** und **2**: Die Komplexe wurden in Methanol unter Stickstoff aus [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> und Me<sub>2</sub>IMP bzw. Me<sub>2</sub>IEP hergestellt und in Form hellgelber Kristalle erhalten. **1**: Ausbeute 59%; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 2.69 (s, 6H, CH<sub>3</sub>py), 3.68 (d, 2H, CH<sub>2</sub>py), 4.06 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Indol), 4.08 (d, 2H, CH<sub>2</sub>py), 7.06 (d, 2H, py-3,5-H), 7.07 (dd, 1H, Indol-5,6-H), 7.13 (td, 1H, Indol-5,6-H), 7.22 (d, 2H, py-3,5-H), 7.36 (d, 1H, Indol-2-H), 7.39 (m, 1H, Indol-4,7-H), 7.42 (dt, 1H, Indol-4,7-H), 7.63 (t, 2H, py-4-H), 9.36 (br.s, 1H, Indol-1-H); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>CuF<sub>6</sub>P: C 49.54, H 4.49, N 11.55; gef.: C 49.41, H 4.60, N 11.24. **2**: Ausbeute 64%; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 2.64 (s, 6H, CH<sub>3</sub>py), 3.03 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.25 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.80 (d, 2H, CH<sub>2</sub>py), 4.10 (d, 2H, CH<sub>2</sub>py), 6.98 (td, 1H, Indol-5,6-H), 7.10 (d, 1H, Indol-2-H), 7.16 (m, 1H, Indol-5,6-H), 7.16 (m, 2H, py-3,5-H), 7.24 (d, 2H, py-3,5-H), 7.31 (d, 1H, Indol-4,7-H), 7.44 (d, 1H, Indol-5,8-H), 7.69 (t, 2H, py-4-H), 8.96 (br.s, 1H, Indol-1-H); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>CuF<sub>6</sub>P: 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 [Z11904]

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. Striejewski, 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 CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 1.54178 Å) gemessen. Kristallstrukturdaten für **1**: C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>CuF<sub>6</sub>P,  $M_r$  = 606.03, Kristallgröße: 0.6 × 0.3 × 0.2 mm, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 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) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.458 g cm<sup>–3</sup>,  $\mu$  = 22.42 cm<sup>–1</sup>,  $F(000)$  = 1240.0, 9958 unabhängige Reflexe, 6895 Reflexe wurden verwendet, 686 Parameter,  $R$  = 0.088,  $R_w$  = 0.088. Kristallstrukturdaten für **2**: C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>CuF<sub>6</sub>P,  $M_r$  = 579.01, Kristallgröße: 0.6 × 0.2 × 0.1 mm, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 11.573(1),  $b$  = 14.151(1),  $c$  =

- 8.0593(9) Å,  $\alpha = 104.091(8)$ ,  $\beta = 95.778(8)$ ,  $\gamma = 92.197(8)^\circ$ ,  $V = 1270.9(2) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.513 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 23.93 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 592.0$ , 3749 unabhängige Reflexe, 3280 Reflexe wurden verwendet, 326 Parameter,  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.066$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) 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. Zubieta, 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.

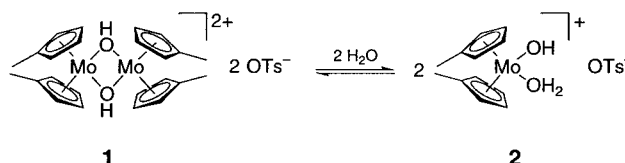
## Molybdocenkatalysierter intra- und intermolekularer H/D-Austausch in wässriger Lösung\*\*

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.<sup>[1]</sup> Als Teil unserer Arbeiten auf diesem Gebiet<sup>[2]</sup> 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

Cytostaticum von Interesse ist, berichtet.<sup>[3]</sup> Die Struktur der in Wasser vorliegenden Molybdocen-Spezies wurde jedoch bislang nicht eindeutig geklärt. Berichte über den dimeren Molybdocenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\mu\text{-OH})_2\text{MoCp}_2](\text{OTs})_2$  ( $\text{OTs} = p\text{-Toluolsulfonat}$ )<sup>[4]</sup> 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  $[\text{Cp}'_2\text{Mo}(\mu\text{-OH})_2\text{MoCp}'_2](\text{OTs})_2$  (**1**) ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ) her und untersuchten sein Hydrolyseverhalten. Überraschenderweise zeigte sich, daß zwischen den  $\text{Cp}'$ -Methylgruppen des Molybdocens und dem Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$  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.<sup>[5]</sup>

Das Molybdocen-Dimer **1** wurde aus  $[\text{Cp}'_2\text{MoH}_2]$ <sup>[6]</sup> und HOTs in wasserhaltigem Aceton hergestellt. Der Komplex löst sich bei Raumtemperatur rasch in Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ), 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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Cp}'_2\text{MoCl}_2]$ <sup>[6]</sup> in  $\text{D}_2\text{O}$  bei einem pD-Wert von 6.7 ist identisch mit dem von **1** in  $\text{D}_2\text{O}$ . 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.<sup>[3b]</sup> 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  $\text{D}_2\text{O}$  auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt und die Reaktion  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 1). Innerhalb von 3 h verschwanden die Signale der  $\text{Cp}'$ -Methylgruppen ( $\delta = 2.43, 2.31$  bei  $75^\circ\text{C}$ ), ohne daß eine wesentliche Änderung der übrigen Signalintensitäten auftrat und ohne daß sich der pD-Wert änderte. Das nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommene  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[7]</sup> dieser Probe zeigte, daß die Protonen der  $\text{Cp}'$ -Methylgruppe einen H/D-Austausch mit dem Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$  eingegangen waren (Einschub in Abbildung 1).<sup>[8]</sup>

Ein möglicher Mechanismus des H/D-Austauschs beruht auf der intramolekularen Insertion des Molybdänzentrums in eine C-H-Bindung der  $\text{Cp}'$ -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-

[\*] 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.