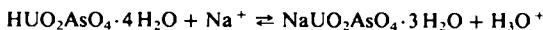


Tabelle 1. Vergleich von Daten aus Bestimmungen der Leitfähigkeit, der Rotation (Grotthuss-Mechanismus) und der Translation (Vehikel-Mechanismus) für zwei Protonenleiter.

Verbindung	Prozeß	Aktivierungs-enthalpie [eV]	Sprungfrequenz bei Raumtemperatur [ $\text{s}^{-1}$ ]	Messung
$\text{H}_2\text{O}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Leitfähigkeit	$0.64 \pm 0.03$	$10^9$	Komplexe Impedanz
	$\text{H}_2\text{O}$ -Rotation	$0.27 \pm 0.02$	$10^6$	$^1\text{H-NMR}$ [a]
$\text{LiN}_2\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$ -Translation	$0.8 \pm 0.2$	$3 \times 10^9$	$^{18}\text{O}$ -Selbstdiffusion, $\text{H}_2\text{O}$ -Desorption
	Leitfähigkeit	$0.75 \pm 0.07$	—	Komplexe Impedanz [4]
	$-\text{NH}_3^+$ -Rotation	$0.19 \pm 0.01$	—	$^1\text{H-NMR}$ [5]
	$\text{N}_2\text{H}_3^+$ -Translation	$0.7 \pm 0.04$	—	$^1\text{H-NMR}$ [5]

[a] In Zusammenarbeit mit R. Messer, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

denen nie einzelne Protonen, sondern immer Oxoniumionen ausgetauscht werden, z. B.



Mit dem Vehikel-Mechanismus als Arbeitskonzept wurde eine Reihe neuer Protonenleiter gefunden<sup>[3a]</sup>. Insbesondere konnte die Protonenleitung in Zeolithen optimiert werden. Da der Vehikel-Mechanismus nicht mehr ein unendliches Wasserstoffbrücken-Netzwerk erfordert, können auch wesentlich stärker basische Spezies, z. B.  $\text{NH}_3$ , die einen hohen Selbstdiffusionskoeffizienten zeigen, verwendet werden. Dies ist bei Zeolithen besonders wichtig, da  $\text{NH}_3$  im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{O}$  imstande ist, gegenüber dem amphoteren Wirtsgitter ein Proton unter Bildung von  $\text{NH}_4^+$  zu binden.

Das Konzept des Vehikel-Mechanismus führt zu neuen Anwendungen fester Protonenleiter in elektrochemischen Zellen<sup>[3b]</sup>. Während die bisher diskutierten Anwendungen auf reinem Protonentransport zwischen Elektroden unterschiedlicher H-Aktivität – wie z. B. gemischtleitenden Hydriden – beruhen, können nun auch Elektroden unterschiedlicher Sauerstoffaktivität in Betracht gezogen werden. Der entgegengesetzte Transport von Protonen und Wassermolekülen ergibt brutto einen  $\text{O}_2^-$ -Transport. Als Beispiel wurden bereits Protonenleiter mit Erfolg als feste Elektrolyte in Metall-Luft- sowie in Metall-Metallocid-Zellen verwendet (Tabelle 2).

Tabelle 2. Eigenschaften einiger galvanischer Elemente mit hydratisiertem  $\text{NH}_4^+$ -Zeolith A als Separatormaterial.

Anode	Kathode	Beobachtete Spannung der offenen Zelle [V]	Beobachtete Kurzschlußstromdichte [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]
Fe	$\text{MnO}_2$	0.7–1.2	120
Sn	$\text{MnO}_2$	0.85	80
Zn	$\text{MnO}_2$	1.3	800
Zn	$\text{PbO}_2$	1.7	5000

Eingegangen am 25. November 1981 [Z 32]

[1] a) A. T. Howe, M. G. Shilton, *J. Solid State Chem.* 23 (1979) 345; 34 (1980) 149; b) L. Bernard, A. Fitch, A. F. Wright, B. E. F. Fender, A. T. Howe, *Solid State Ionics* 5 (1981) 459.

[2] Gruppen wie  $\text{OH}_3^+$  oder auch  $\text{NH}_3^+$  wurden in festen Protonenleitern IR-spektroskopisch nachgewiesen.

[3] a) M. Bell et al., DBP angemeldet, Az P3127821.3 (1981); K. D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982), im Druck; b) K. D. Kreuer et al., DBP angemeldet, Az P3127820.5 (1981).

[4] K. D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, *Solid State Ionics* 3/4 (1981) 353.

[5] R. R. Knispel, H. E. Petch, *Can. J. Phys.* 49 (1971) 870.

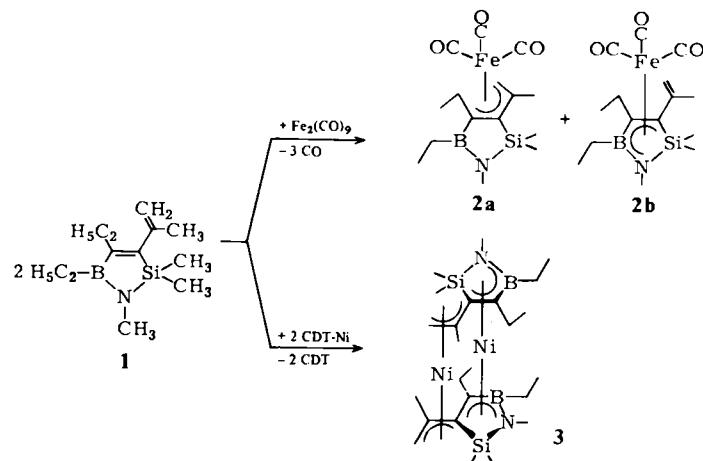
## Neuartiger BN-Ligand mit sechs um Übergangsmetall-Koordinationszentren konkurrierenden $\pi$ -Elektronen\*\*

Von Roland Köster\* und Günter Seidel

Hexaalkyl- $\Delta^3$ -1,2,5-azasilaboroline<sup>[1b]</sup> werden als 4 $\pi$ -Liganden an Übergangsmetalle koordiniert<sup>[1a]</sup>. Wir synthetisierten jetzt analog<sup>[1b]</sup> auch das 3-Vinyl-Derivat 1, um die Komplexierung der  $\pi$ -Bindungen des darin enthaltenen Triens  $\text{N}=\text{B}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  zu untersuchen.

Aus 1 ( $\delta(^{11}\text{B})=46$ )<sup>[2a]</sup> und Nonacarbonyl-dieisen entstehen bei ca. 160°C unter CO-Abspaltung mit 65% Gesamtausbeute die Einkernkomplexe 2a (gelb,  $\delta(^{11}\text{B})=50.3$ )<sup>[2a]</sup> und 2b (orangefarben,  $\delta(^{11}\text{B})=18.2$ )<sup>[2a]</sup> im stabilen Molverhältnis 4:1. Zusammensetzung und Struktur dieser  $\eta^4$ -Isomere sind massenspektrometrisch<sup>[2b]</sup> und durch  $^1\text{H-NMR}$ <sup>[2c]</sup> sowie  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie<sup>[2a]</sup> gesichert. 2a und 2b lassen sich chromatographisch (HPLC<sup>[2d]</sup>) trennen.

Aus  $\text{ttt}$ -1,5,9-Cyclododecatrien-nickel und 1 bildet sich bei ca. 80°C mit 80% Ausbeute der bei Raumtemperatur kurzzeitig luftbeständige, diamagnetische Zweikern-Sandwichkomplex 3 [rotschwarz,  $\text{Fp}=134$ –136°C (Zers.); Massenspektrum<sup>[2b]</sup>:  $m/z$  558 ( $\text{Ni}_2$ )]. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal von 3 [ $\delta(^{11}\text{B})=26.4$ ]<sup>[2a]</sup> sowie die im Vergleich zu 1 großen Verschiebungen  $\Delta\delta(^1\text{H})$  und  $\Delta\delta(^{13}\text{C})$  für die beiden  $\beta$ -Methylallylgruppen von 3 verdeutlichen, daß 3 zwei  $\eta^6$ -koordinierte Liganden 1 enthält. In dem anhand der MS<sup>[2b]</sup> und NMR-Daten<sup>[2a,c]</sup> als isomerenrein identifizierten Sandwichkomplex 3 werden die beiden Liganden 1 durch zwei zentrale,  $\pi$ -gebundene Nickelatome zusammengehalten.



[\*] Prof. Dr. R. Köster, G. Seidel  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr  
[\*\*] Borverbindungen, 53. Mitteilung. – 52. Mitteilung: [1a].

Wie die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[2e]</sup> von **3** [Ni-Ni-Abstand 264.3(1) pm] ergab, sind die beiden Liganden **1** in *syn*-Anordnung zueinander an die Ni<sub>2</sub>-Hantel  $\eta^3/\eta^4$ -fixiert. Die C<sup>3</sup>-Atome von **1** bilden in **3** mit beiden Ni-Atomen jeweils eine 2e/3z-Bindung. Die Sequenz der Ringatome – im Uhrzeigersinn gelesen – ist in beiden Liganden **1** verschieden.

Außer den Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen mit isolierten Bis( $\pi$ -allyl)-Strukturen<sup>[3]</sup> kennt man nur wenige Verbindungen mit linear<sup>[4]</sup> oder gekreuzt<sup>[5a]</sup> konjugierten  $\eta^6$ -C<sub>6</sub>-Liganden. Die Bindungsverhältnisse in **3** ähneln denen in Bis(pentadienyl)dinickel<sup>[5b]</sup> mit kumuliertem Elektronensystem.

Die aus den Strukturen von **2a**, **2b** und **3** ableitbare Konkurrenz der  $\pi$ -Elektronen von Hetero- und Homo-1,3,5-hexatrienen bei der Komplexbildung mit Übergangsmetallen eröffnet unter anderem für die Katalyse und deren Steuerung neue Ausblicke.

#### Arbeitsvorschrift

**2a** und **2b**: 2.07 g (5.69 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> und 2.89 g (13 mmol) **1** werden in 10 mL Mesitylen 3 h unter Rückfluß (ca. 160°C) erhitzt. Dabei werden 484 mL (21.6 mmol) CO frei, und es bildet sich ein Fe-Spiegel. Nach Abfiltrieren (wenig Fe) wird bei  $\leq 30^\circ\text{C}$  (Bad)/10<sup>-3</sup> Torr eingeeengt und der Rückstand bei  $\leq 60^\circ\text{C}/10^{-1}$  Torr sublimiert: 2.6 g (63%) orangerotes, wachsartiges Gemisch aus (HPLC<sup>[2d]</sup>) 78% **2a** und 22% **2b**.

**3**: Die dunkelrote Suspension aus 1.7 g (7.7 mmol) *III*-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel und 5.6 g (25 mmol) **1** erwärmt man 4 h auf ca. 80°C. Nach Einengen der dunkelbraunen Suspension bei  $\leq 60^\circ\text{C}$  (Bad)/10<sup>-1</sup> Torr kristallisiert man den Rückstand aus ca. 30 mL Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  um: 1.6 g (75%) **3**.

Eingegangen am 19. Oktober 1981 [Z 33]

- [1] a) R. Köster, G. Seidel, S. Amirkhaiili, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 115 (1982) 738; b) R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 972.
- [2] Messung: a) R. Mynott; b) D. Henneberg, W. Joppek; c) R. Benn, A. Rufinska, G. Schrotth; d) G. Schomburg, A. Dege; e) C. Krüger, A. Chiang, Mülheim an der Ruhr.
- [3] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*. Academic Press, New York 1974, Bd. I, S. 336 ff.
- [4] a) D. J. Brauer, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 265; b) H. Lehmkühl, R. Paul, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1139.
- [5] a) W. Keim, *Angew. Chem.* 80 (1968) 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 879; b) R. Rienäcker, H. Yoshiura, *ibid.* 81 (1969) 708 bzw. 8 (1969) 677; C. Krüger, *ibid.* 81 (1969) 708 bzw. 8 (1969) 678.

#### Häm-Biosynthese aus isomeren Uroporphyrinogenen\*\*

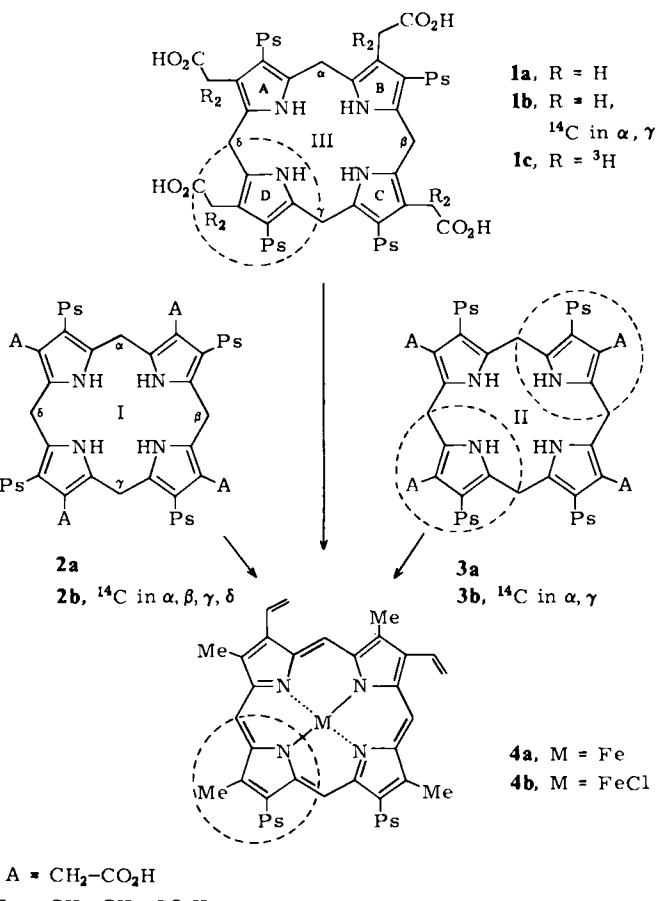
Von *Burchard Franck\*, Wilfried Bock* und *Udo Wolters*

Uroporphyrinogen III **1a** ist Vorstufe und Schlüsselbaustein<sup>[1]</sup> für die Biosynthese des Blutfarbstoffs Häm **4a**<sup>[2]</sup> sowie verwandter biologisch aktiver Tetrapyrrole<sup>[3]</sup>. Von den drei weiteren **1a**-Isomeren, die sich durch „Umkehrung“ von Pyrrolringen (in punktierten Kreisen) unterscheiden, wurde nur Uroporphyrinogen I **2a** in der Natur

[\*] Prof. Dr. B. Franck, W. Bock, U. Wolters  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[\*\*] Tetrapyrrol-Biosynthese, 15. Mitteilung. - 14. Mitteilung: G. Bringmann, B. Franck, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

gefunden. Da Uroporphyrin I, das rote Dehydrierungsprodukt von **2a**, bei krankhaften Störungen der Häm-Biosynthese (Porphyrien) in allen Organen abgeschieden wird, wurde angenommen, daß **2a** keine Biosynthesevorstufe von **4a** ist<sup>[4]</sup>. Wir fanden nun, daß Uroporphyrinogen I **2a** und sogar II **3a** enzymatisch in Häm **4a** umgewandelt werden.



A = CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H  
Ps = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H

Als Enzymsystem für die Inkorporationsversuche diente hämolysiertes Entenblut. Um zuverlässige Aussagen zu erhalten, dimensionierten wir die Ansätze auf Produktmengen im mmol-Bereich. Die <sup>14</sup>C- bzw. <sup>3</sup>H-markierten Uroporphyrinogene I **2b**, II **3b**, III **1b** bzw. **1c** wurden durch Totalsynthesen in 15–22 Stufen gewonnen. Die selektive <sup>3</sup>H-Markierung von **1c** erfolgte mit [Mg(py)<sub>6</sub>]I<sub>2</sub>/<sup>3</sup>H<sub>2</sub>O.

Um die Inkorporation der isomeren Uroporphyrinogene unbeeinträchtigt von Schwankungen der Enzymaktivität vergleichen zu können, wurden sie als Paare, deren eine Komponente mit <sup>14</sup>C, die andere mit <sup>3</sup>H markiert war, an das Enzymsystem „versüttert“. Anschließende <sup>14</sup>C- und

Tabelle 1. Konkurrierende Inkorporation der isomeren Uroporphyrinogene (Uro'gene) III **1b**, **1c**, **2b** und II **3b** in Häm 4b während 48 h.

Ver- such	Vorstufe	Radioaktivität [nCi] Vorstufe	Einbau <b>4b</b> [%]
1	<sup>14</sup> C-Uro'gen III <b>1b</b>	360	34.5
	<sup>3</sup> H-Uro'gen III <b>1c</b>	750	23
2	<sup>14</sup> C-Uro'gen I <b>2b</b>	1920	56.6
	<sup>3</sup> H-Uro'gen III <b>1c</b>	910	32.8
3	<sup>14</sup> C-Uro'gen II <b>3b</b>	610	10.2
	<sup>3</sup> H-Uro'gen III <b>1c</b>	920	37.3

[a] Korrigiert mit dem Tritium-Verlustfaktor aus Versuch 1 (= 3.10).