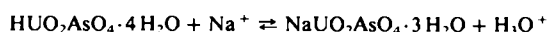


Tabelle 1. Vergleich von Daten aus Bestimmungen der Leitfähigkeit, der Rotation (Grotthuss-Mechanismus) und der Translation (Vehikel-Mechanismus) für zwei Protonenleiter.

Verbindung	Prozeß	Aktivierungs-enthalpie [eV]	Sprungfrequenz bei Raumtemperatur [s ⁻¹]	Messung
H ₂ O ₂ AsO ₄ ·4 H ₂ O	Leitfähigkeit	0.64 ± 0.03	10 ⁹	Komplexe Impedanz
	H ₂ O-Rotation	0.27 ± 0.02	10 ⁶	¹ H-NMR [a]
	H ₂ O-Translation	0.8 ± 0.2	3 × 10 ⁹	¹⁸ O-Selbstdiffusion, H ₂ O-Desorption
LiN ₂ H ₅ SO ₄	Leitfähigkeit	0.75 ± 0.07	—	Komplexe Impedanz [4]
	—NH ₂ ⁺ -Rotation	0.19 ± 0.01	—	¹ H-NMR [5]
	N ₂ H ₅ ⁺ -Translation	0.7 ± 0.04	—	¹ 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^[3a]. 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. NH₃, die einen hohen Selbstdiffusionskoeffizienten zeigen, verwendet werden. Dies ist bei Zeolithen besonders wichtig, da NH₃ im Gegensatz zu H₂O imstande ist, gegenüber dem amphoteren Wirtsgitter ein Proton unter Bildung von NH₄⁺ zu binden.

Das Konzept des Vehikel-Mechanismus führt zu neuen Anwendungen fester Protonenleiter in elektrochemischen Zellen^[3b]. 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 O²⁻-Transport. Als Beispiel wurden bereits Protonenleiter mit Erfolg als feste Elektrolyte in Metall-Luft- sowie in Metall-Metalloxid-Zellen verwendet (Tabelle 2).

Tabelle 2. Eigenschaften einiger galvanischer Elemente mit hydratisiertem NH₄-Zeolith A als Separatormaterial.

Anode	Kathode	Beobachtete Spannung der offenen Zelle [V]	Beobachtete Kurzschlußstromdichte [µA cm ⁻²]
Fe	MnO ₂	0.7–1.2	120
Sn	MnO ₂	0.85	80
Zn	MnO ₂	1.3	800
Zn	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 OH⁺ oder auch NH₄⁺ wurden in festen Protonenleitern IR-spektroskopisch nachgewiesen.

[3] a) M. Bell et al., DBP angemeldet, Az P3 127821.3 (1981); K. D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982), im Druck; b) K. D. Kreuer et al., DBP angemeldet, Az P3 127820.5 (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.

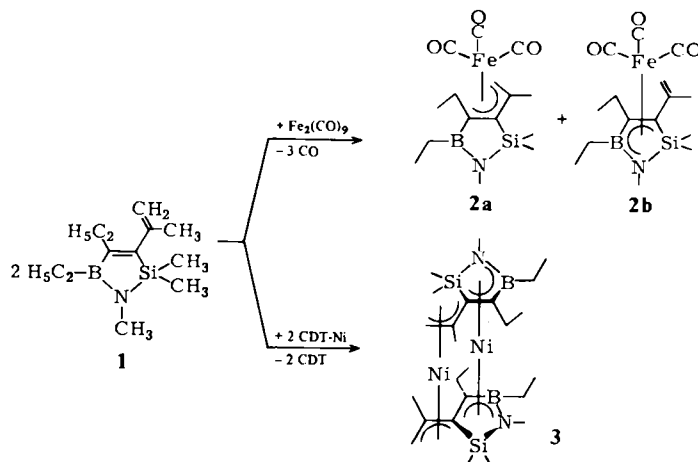
Neuartiger BN-Ligand mit sechs um Übergangsmetall-Koordinationszentren konkurrierenden π-Elektronen**

Von Roland Köster* und Günter Seidel

Hexaalkyl-Δ³-1,2,5-azasilaboroline^[1b] werden als 4π-Liganden an Übergangsmetalle koordiniert^[1a]. Wir synthetisierten jetzt analog^[1b] auch das 3-Vinyl-Derivat **1**, um die Komplexierung der π-Bindungen des darin enthaltenen Triens N=B—C=C—C=C zu untersuchen.

Aus **1** (δ(¹¹B)=46)^[2a] und Nonacarbonyl-dieisen entstehen bei ca. 160 °C unter CO-Abspaltung mit 65% Gesamtausbeute die Einkernkomplexe **2a** (gelb, δ(¹¹B)=50.3^[2a]) und **2b** (orangefarben, δ(¹¹B)=18.2^[2a]) im stabilen Molverhältnis 4:1. Zusammensetzung und Struktur dieser η⁴-Isomere sind massenspektrometrisch^[2b] und durch ¹H-NMR^[2c] sowie ¹³C-NMR-Spektroskopie^[2a] gesichert. **2a** und **2b** lassen sich chromatographisch (HPLC^[2d]) trennen.

Aus *trans*-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, Fp = 134–136 °C (Zers.); Massenspektrum^[2b]: *m/z* 558 (Ni₂)]. Das ¹¹B-NMR-Signal von **3** [δ(¹¹B)=26.4^[2a]] sowie die im Vergleich zu **1** großen Verschiebungen Δδ(¹H) und Δδ(¹³C) für die beiden β-Methylallylgruppen von **3** verdeutlichen, daß **3** zwei η⁶-koordinierte Liganden **1** enthält. In dem anhand der MS^[2b] und NMR-Daten^[2a,c] als isomerenrein identifizierten Sandwichkomplex **3** werden die beiden Liganden **1** durch zwei zentrale, π-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^[2e] von **3** [NiNi-Abstand 264.3(1) pm] ergab, sind die beiden Liganden **1** in *syn*-Anordnung zueinander an die Ni₂-Hantel η³/η⁴-fixiert. Die C³-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-π-Komplexen mit isolierten Bis(π-allyl)-Strukturen^[3] kennt man nur wenige Verbindungen mit linear^[4] oder gekreuzt^[5a] konjugierten η⁶-C₆-Liganden. Die Bindungsverhältnisse in **3** ähneln denen in Bis(pentadienyl)dinickel^[5b] mit kumuliertem Elektronensystem.

Die aus den Strukturen von **2a**, **2b** und **3** ableitbare Konkurrenz der π-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) Fe₂(CO)₉ 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 ≤30 °C (Bad)/10⁻³ Torr eingengt und der Rückstand bei ≤60 °C/10⁻¹ Torr sublimiert: 2.6 g (63%) orangerotes, wachsartiges Gemisch aus (HPLC^[2d]) 78% **2a** und 22% **2b**.

3: Die dunkelrote Suspension aus 1.7 g (7.7 mmol) *ttt*-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 ≤60 °C (Bad)/10⁻¹ Torr kristallisiert man den Rückstand aus ca. 30 mL Pentan bei –78 °C um: 1.6 g (75%) **3**.

Eingegangen am 19. Oktober 1981 [Z 33]

- [1] a) R. Köster, G. Seidel, S. Amirkhalili, 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. Jopek; c) R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth; d) G. Schomburg, A. Deege; 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. 336ff.
[4] a) D. J. Brauer, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 265; b) H. Lehmkuhl, 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**

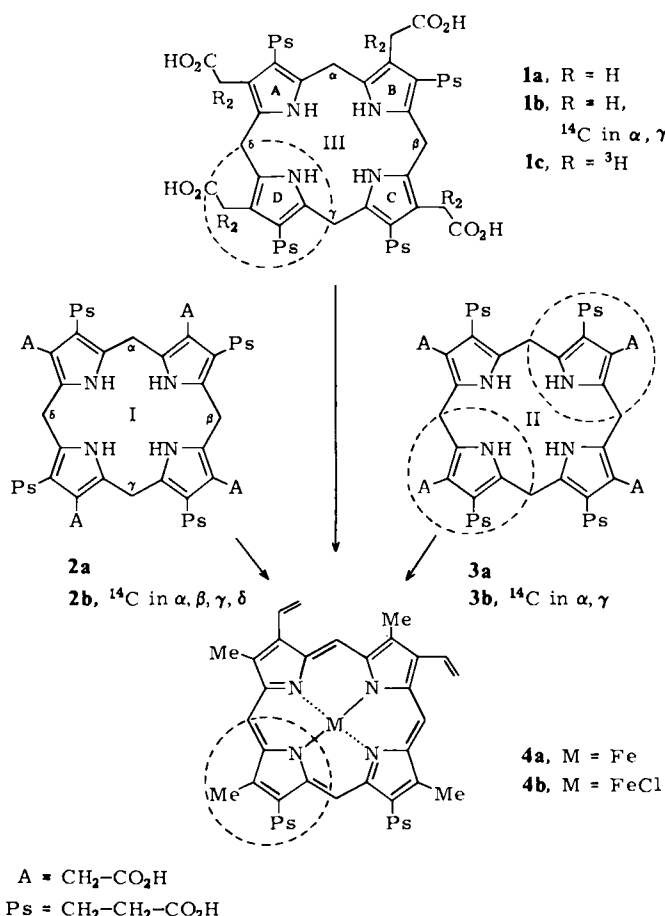
Von Burchard Franck*, Wilfried Bock und Udo Wolters

Uroporphyrinogen III **1a** ist Vorstufe und Schlüsselbaustein^[1] für die Biosynthese des Blutfarbstoffs Häm **4a**^[2] sowie verwandter biologisch aktiver Tetrapyrrole^[3]. 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 (Porphyrrien) in allen Organen abgeschieden wird, wurde angenommen, daß **2a** keine Biosynthesevorstufe von **4a** ist^[4]. Wir fanden nun, daß Uroporphyrinogen I **2a** und sogar II **3a** enzymatisch in Häm **4a** umgewandelt werden.



Als Enzymsystem für die Inkorporationsversuche diente hämolysiertes Entenblut. Um zuverlässige Aussagen zu erhalten, dimensionierten wir die Ansätze auf Produktmengen im mmol-Bereich. Die ¹⁴C- bzw. ³H-markierten Uroporphyrinogene I **2b**, II **3b**, III **1b** bzw. **1c** wurden durch Totalsynthesen in 15–22 Stufen gewonnen. Die selektive ³H-Markierung von **1c** erfolgte mit [Mg(py)₆]I₂/³H₂O.

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

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

Ver- such	Vorstufe	Radioaktivität [nCi] Vorstufe	Radioaktivität [nCi] 4b	Einbau [%]
1	¹⁴ C-Uro'gen III 1b	360	34.5	9.6
	³ H-Uro'gen III 1c	750	23	3.1
2	¹⁴ C-Uro'gen I 2b	1920	56.6	2.9
	³ H-Uro'gen III 1c	910	32.8	11.2 [a]
3	¹⁴ C-Uro'gen II 3b	610	10.2	1.7
	³ H-Uro'gen III 1c	920	37.3	12.6 [a]

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