

Bemerkenswert sind weiterhin die chemische Reaktivität und Oxidationsempfindlichkeit von **10**. Während sich nicht umgewendete Porphyrinogene ebenso wie unsere neuen vinylog aufgeweiteten Porphyrinogene^[1, 4d-f] mit Brom und anderen Oxidationsmitteln glatt zu stabilen, aromatischen Porphyrinen dehydrieren lassen, konnte **10** trotz umfangreicher Versuche unter diesen Bedingungen nicht in ein konjugiertes, möglicherweise aromatisches Inverto-Pentaphyrin wie **11** umgewandelt werden, sondern lieferte nur Zersetzungsprodukte. Eine mögliche Erklärung könnte sein, daß **11**, das hypothetische Dehydrierungsprodukt von **10**, zwar einen aromatischen 22 π -Elektronen-Perimeter bilden kann, jedoch nur um den Preis einer destabilisierenden Ladungshäufung^[11].

Eingegangen am 12. April 1989 [Z 3283]

- [1] G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1203–1204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1170–1172.
 [2] L. Bogorad in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. 6, Academic Press, New York 1979, S. 125–178.
 [3] B. Franck, *Angew. Chem.* 94 (1982) 327–337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 343–353.
 [4] a) B. Franck, C. Wegner, *Angew. Chem.* 87 (1975) 419–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 424; b) B. Franck, G. Bringmann, C. Wegner, U. Spiegel, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 263–274; c) G. Bringmann, B. Franck, *ibid.* 1982, 1272–1279; d) M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1100–1101; e) B. Franck, M. Gosmann, G. Knübel, DOS 3635820 (1988), BASF, "Vinyloge Porphyrine"; *Chem. Abstr.* 109 (1988) 94748u; f) R. Timmermann, R. Mattes, B. Franck, *Angew. Chem.* 99 (1987) 74–77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 64–65; g) B. Franck, G. Fülling, M. Gosmann, G. Knübel, H. Mertes, D. Schröder, *SPIE Proc. Ser. 5, Vol. 997* (Symp., Adv. Photochemotherapy, Boston 1988), S. 107–112.
 [5] B. Franck, *Angew. Chem.* 91 (1979) 453–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 429–439.
 [6] E. J.-H. Chu, T. C. Chu, *J. Org. Chem.* 19 (1954) 266–269.
 [7] G. G. Kleinspehn, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 1546–1548.
 [8] Dieser Nomenklaturvorschlag entspricht der von Rexhausen und Gossauer [9] eingeführten Bezeichnung „Pentaphyrine“ für Porphyrin-analoge cyclische Pentapyrrole. Dementsprechend heißen die Porphyrinogen-analogen cyclischen Pentapyrrole „Pentaphyrinogene“. Da **10** sich von diesen durch Umwendung (Inversion) der fünf Pyrrolringe unterscheidet, kommt ihm die Bezeichnung „Inverto-pentaphyrinogen“ zu.
 [9] H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1983, 275.
 [10] Die neuen Verbindungen **7–10** sind durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten vollständig charakterisiert.
 [11] Struktur **11** ist als das wahrscheinlichste Tautomer eines Dehydrierungsproduktes von **10** anzusehen. Ein kleinerer konjugierter Perimeter, der die nach innen gerichteten, methylsubstituierten C-Atome aller Pyrrolringe einschließen würde, wäre mit 20 π Elektronen antiaromatisch. Ebenfalls dürften für das Dehydrierungsprodukt von **10** ladungsärmere Strukturen auszuschließen sein, in denen die nicht am π -Elektronen-Perimeter beteiligten, äußeren CN-Doppelbindungen hydriert sind.

Ungewöhnliche Geometrie eines sterisch gehinderten Analogons von (CH)₅[⊕]

Von Günther Maier*, Harald Rang und Hans-Otto Kalinowski

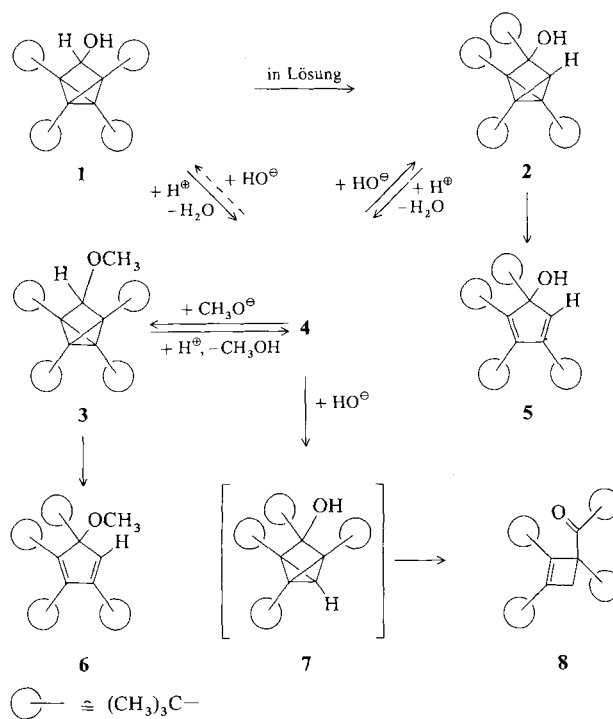
Stohrer und Hoffmann haben für das (CH)₅[⊕]-Ion ein Energieminimum bei pyramidalen Anordnung der Kohlenstoffatome berechnet^[1]. Die von Masamune et al. für ein Dimethyl-^[2] und von Minkin und Zefirov et al. für ein Trime-

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. H. Rang, Dr. H.-O. Kalinowski
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Kleine Ringe, 68. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
 – 67. Mitteilung: G. Maier, D. Born, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1050.

thyl-Derivat^[3] angegebenen spektroskopischen Daten sind damit in Einklang.

In der Hoffnung, ein kristallines, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignetes Tetra-*tert*-butyl-Derivat zu finden, haben wir durch Reduktion von Tetra-*tert*-butyltricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentanon^[4] das Tricyclopentanol **1** hergestellt (Schema 1, Tabelle 1). In aprotischen Lösungsmitteln lagert



Schema 1.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1–3**, **5**, **6** und **8**.

<p>1: farblose Kristalle, Fp = 70 °C (Zers.); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 4.12 (s, 1 H; OH), 4.01 (s, 1 H; H), 1.33 (s, 9 H; tBu), 1.28 (s, 9 H; tBu), 1.14 (s, 18 H; 2 tBu); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 82.1 (d; C–O), 47.2 (s; Ring), 46.0 (s, 2 C; Ring), 37.3 (s; tBu), 33.8 (q; tBu), 32.6 (q; tBu), 31.1 (q, 6 C; tBu), 30.4 (s, 2 C; tBu), 29.0 (s; tBu), 28.3 (s; Ring); MS (70 eV): m/z 306 (M[⊕]); M[⊕] – tBu: gef. 249.2214, ber. 249.2218</p>
<p>2: farbloses Öl; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 2.17 (s, 1 H; OH), 1.49 (s, 1 H; H), 1.32 (s, 9 H; tBu), 1.23 (s, 9 H; tBu), 1.11 (s, 9 H; tBu), 1.07 (s, 9 H; tBu); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 100.8 (s; C–O), 57.1 (s; Ring), 37.2 (s; tBu), 37.2 (s; Ring), 34.8 (s; tBu), 32.6 (q; tBu), 32.4 (q; tBu), 30.5 (q; tBu), 28.6 (s; Ring), 27.9 (q; tBu), 27.9 (s, 2 C; tBu), 27.0 (d; Ring); M[⊕] – tBu: gef. 249.2208, ber. 249.2218</p>
<p>3: farblose Kristalle, Fp = 75 °C (Zers.); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 3.59 (s, 1 H; H), 3.30 (s, 3 H; Me), 1.23 (s, 9 H; tBu), 1.20 (s, 9 H; tBu), 1.05 (s, 18 H; 2 tBu); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 92.3 (d; Ring), 57.7 (q; Me), 47.6 (s; Ring), 44.1 (s, 2 C; Ring), 36.3 (s; tBu), 34.0 (q; tBu), 32.5 (q; tBu), 31.0 (q, 6 C; tBu), 29.9 (s, 2 C; tBu), 28.9 (s; tBu), 28.5 (s; Ring); M[⊕] – tBu: gef. 263.2369, ber. 263.2375</p>
<p>5: farbloses Öl; ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, TMS int.): δ = 5.78 (s, 1 H; H), 2.05 (s, 1 H; OH), 1.40 (s, 18 H; 2 tBu), 1.28 (s, 9 H; tBu), 1.00 (s, 9 H; tBu); ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 157.8 (C=C), 154.8 (C=C), 150.7 (C=C), 135.6 (d; C=C), 93.0 (s; C–O), 38.9 (s; tBu), 35.7 (s; tBu), 35.5 (s; tBu), 35.3 (s; tBu), 34.6 (q; tBu), 34.0 (q; tBu), 33.7 (q; tBu), 28.4 (q; tBu); gef. 306.2928, ber. 306.2923</p>
<p>6: farblose Kristalle, Fp = 102 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 5.92 (s, 1 H; H), 3.02 (s, 3 H; Me), 1.42 (s, 9 H; tBu), 1.41 (s, 9 H; tBu), 1.32 (s, 9 H; tBu), 1.02 (s, 9 H; tBu); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 152.6 (C=C), 152.5 (C=C), 135.5 (C=C), 135.5 (d; C=C), 98.4 (s; C–O), 52.7 (q; Me), 38.9 (s; tBu), 36.4 (s; tBu), 35.5 (s; tBu), 35.0 (s; tBu), 34.3 (q; tBu), 34.1 (q; tBu), 33.7 (q; tBu), 28.7 (q; tBu); gef. 320.3078, ber. 320.3079</p>
<p>8: farblose Kristalle, Fp = 50–52 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 2.84 (d, 1 H; J = 14.2 Hz), 2.25 (d, 1 H; J = 14.2 Hz), 1.24 (s, 9 H; tBu), 1.17 (s, 9 H; tBu), 1.15 (s, 9 H; tBu), 1.11 (s, 9 H; tBu); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 217.1 (C=O), 151.9 (C=C), 150.9 (C=C), 65.3 (s; Ring), 46.9 (s; tBu), 37.1 (s; tBu), 33.8 (s; tBu), 33.5 (t; Ring), 33.1 (s; tBu), 30.8 (q; tBu), 29.7 (q; tBu), 29.0 (q; tBu), 28.6 (q; tBu); M[⊕] – (C₅H₄O): gef. 221.2280, ber. 221.2269</p>

sich **1** in den konstitutionsisomeren Alkohol **2** um^[5]. Beide Verbindungen bilden bei Zugabe von Trifluoressigsäure im Überschuß oder von Antimontpentafluorid in Dichlormethan dasselbe Kation **4**, welches bis -20°C stabil ist. Hydrolyse von **4** mit Natronlauge führt zu einem Gemisch des Alkohols **2** und des Cyclobuten-Derivats **8**. Bei längerem Stehen in Natronlauge isomerisiert **2** zum Cyclopentadienol **5**^[6]. Mit Natriummethanolat reagiert **4** quantitativ zum Methylether **3**, aus dem mit Trifluoressigsäure wieder **4** erzeugt werden kann. Beim Stehen in Methanol geht **3** langsam in **6** über.

Anhand der spektroskopischen Befunde ist für das Kation **4** die symmetrische pyramidale Struktur **9** sofort auszuschließen. Dagegen lassen sich die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum bei Temperaturen $< -100^{\circ}\text{C}$ (Tabelle 2) sehr gut der weniger symmetrischen pyramidalen Anordnung **10** zuordnen, wenn man mit den von Masamune et al. ermittelten Werten^[12] vergleicht und den Einfluß der *tert*-Butylgruppen auf die chemische Verschiebung berücksichtigt.

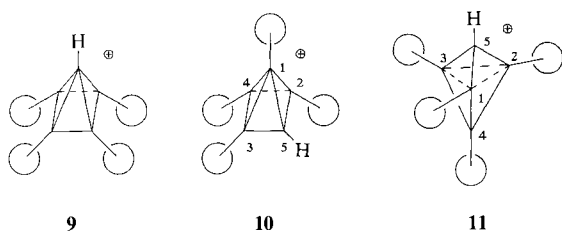


Tabelle 2. NMR-Daten von Kation **4** bei -60 und -102°C (δ -Werte relativ zu TMS, Lösungsmittel $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$ 1/1).

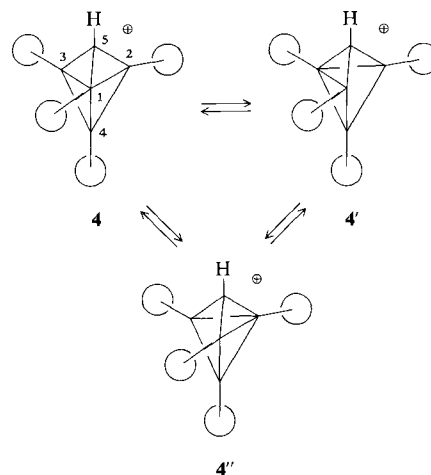
$T = -60^{\circ}\text{C}$: ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 4.97$ (s, 1 H; H an C5), 1.43 (s, 27 H; 3 *t*Bu an C1–3), 1.42 (s, 9 H; *t*Bu an C4); ^{13}C -NMR (100 MHz): $\delta = 89.53$ (s; C4), 68.18 (d, $J(^{13}\text{C}\text{--H}) = 203.8$ Hz; C5), 30.85 (s, 3 C; *t*Bu an C1–3), 30.78 (q, 12 C, $J(^{13}\text{C}\text{--H}) = 127.8$ Hz; *t*Bu an C1–4), 30.45 (s; *t*Bu an C4), C1, C2, C3 sind breit und daher nicht zu sehen

$T = -102^{\circ}\text{C}$: ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 4.97$ (s, 1 H; H an C5), 1.42 (s, breit, 36 H; 4 *t*Bu an C1–4); ^{13}C -NMR (100 MHz): $\delta = 94.02$ (s, 2 C; C2/3), 89.65 (s; C4), 68.68 (d; C5), 32.79 (q; *t*Bu an C1), 32.65 (q; *t*Bu an C4), 31.07 (s, 3 C; *t*Bu an C1–3), 30.78 (s; *t*Bu an C4), 29.84 (q, 6 C; *t*Bu an C2/3), -6.84 (s; C1)

Gegen ein statisches Carbonium-Ion **10** spricht aber, daß oberhalb von -100°C die Signale der Gerüst-C-Atome 1–3 breit werden und schließlich ganz verschwinden. Offensichtlich tritt ein Koaleszenzphänomen auf, das jedoch nicht von einem fluktuierenden System mit im Mittel pyramidalen Geometrie **10** herrühren kann, da die Signale der beiden anderen Gerüstatome C4 und C5 auch bei höheren Temperaturen scharf bleiben und ihre Lage nicht ändern.

Die ^{13}C -NMR-Spektren sprechen einerseits für ein überbrücktes Kation (geringe Gesamtschirmung der C-Atome^[7] von $\Delta\delta = 90$ gegenüber den Werten von **1**; kein Signal für ein C-Atom mit lokalisierter Ladung bei extrem tiefem Feld), und die große C5–H-Kopplungskonstante von 203.8 Hz weist der C5–H-Bindung acetylenischen Charakter zu. Andererseits wird oberhalb -80°C infolge eines schnellen Austauschs eine hohe Symmetrie vorgetäuscht. Alle diese Beobachtungen drängen eine Analogie zu einem auf den ersten Blick völlig anderen System, dem Cyclopropylmethyl-Kation^[8] auf. Sowohl bei dieser Verbindung als auch beim 1-Methyl-Derivat^[9] scheint nach neueren Arbeiten^[10] ein dynamisches Gleichgewicht zwischen überbrückten Kationen vorzuliegen, welches bei der Methylverbindung auch eingefroren werden kann^[11]. Dementsprechend formulieren

wir Kation **4** als ein äquilibrierendes System, in dem sich oberhalb -80°C die „nichtklassischen“ Carbonium-Ionen **4**, **4'**, und **4''** schnell ineinander umwandeln. Sollten die Atome C2–5 in einer Ebene liegen, wäre der Grenzfall erreicht, daß drei tetragonal-monopyramidale Strukturen vom Typ **10** miteinander im Austausch stünden. Bei -100°C ist das Gleichgewicht eingefroren, und man registriert die Signale für das ladungsdelokalisierte Carbonium-Ion **4**. Bei höheren Temperaturen erhält man gemittelte NMR-Spektren, die so aussehen, als ob eine Spezies mit der Geometrie der trigonalen Bipyramide **11** vorläge.



Leider bleibt das gemittelte Signal [$\delta_{\text{ber.}}(-102^{\circ}\text{C}) = 60.40$] für die Gerüst-C-Atome 1–3 im meßbaren Temperaturbereich bis 0°C unsichtbar, was durch die hohe Verschiebungsdifferenz zwischen C1 und C2/3 (ca. 100 ppm) bedingt wird. Immerhin ist aber die Koaleszenz der quartären und der primären C-Atome der *tert*-Butylgruppen zu beobachten. Die vier quartären C-Atome^[12] der *tert*-Butylsubstituenten zeigen bei -116°C im ^{13}C -NMR-Spektrum die für die Struktur **4** erwarteten drei Signale im Verhältnis 2:1:1 (Tabelle 3). Ab -113°C hat man in Übereinstimmung mit Struktur **11** (fiktive Struktur, die das Mittelungsspektrum symbolisiert) nur noch zwei Signale im Verhältnis 3:1 vorliegen.

Tabelle 3. ^{13}C -NMR-Daten (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$ 1/1, TMS int.) der *tert*-Butylgruppen von Kation **4** bei mehreren Temperaturen

$T/^{\circ}\text{C}$	$\delta(^{13}\text{C}\text{-NMR})$
-116	32.76 (q; an C1), 32.65 (q; an C4), 31.06 (s, 2 C; an C2/3), 30.98 (s; an C1), 30.78 (s; an C4), 29.77 (q, 6 C; an C2/3)
-107	32.77 (q; an C1), 32.65 (q; an C4), 31.03 (s, 3 C; an C1–3), 30.78 (s; an C4), 29.79 (q, 6 C; an C2/3)
-91	32.70 (q, 6 C; an C1/4), 31.05 (s, 3 C; an C1–3), 30.78 (s; an C4), 29.89 (q, 6 C; an C2/3)
-82	30.5–31.5 (q, sehr breit, 12 C; an C1–4), 30.97 (s, 3 C; an C1–3), 30.77 (s; an C4)
-60	30.85 (s, 3 C; an C1–3), 30.78 (q, 12 C; an C1–4), 30.45 (s; an C4)

Nicht ganz so einfach sind die Verhältnisse bei den primären C-Atomen. Bei -116°C sieht man – wie bei -102°C (vgl. Tabelle 2) – zwar auch hier die für **4** erwartete Aufspaltung in drei Signale im Verhältnis 2:1:1, bei -91°C registriert man aber nur noch zwei Absorptionen im Verhältnis 1:1, da jetzt die Signale für die primären C-Atome der *tert*-Butylgruppen an C1 und C4 zufällig zusammenfallen. Koaleszenz tritt ab -82°C auf. Statt den der Anordnung **11**

entsprechenden Signalen im Verhältnis 3:1 geben ab dieser Temperatur alle primären C-Atome nur noch ein einziges Signal. Eine derartige zufällige Äquivalenz von magnetisch unterschiedlichen Kernen ist bei primären C-Atomen von *tert*-Butylgruppen häufig zu beobachten. Daß tatsächlich nur drei *tert*-Butylsubstituenten (an C1, C2 und C3) koaleszieren, beweist die Lage des gemittelten Signals. Anhand der unterhalb -82°C getrennt auftretenden Absorptionen berechnet sich bei Mittelung von drei Signalen (die *tert*-Butylgruppe an C4 wird temperaturbedingt zur gleichen Position verschoben) eine chemische Verschiebung von $\delta(-91^{\circ}\text{C}) = 30.83$ (gefunden bei -60°C : 30.78); wenn alle vier Gruppen beteiligt wären, läge der Erwartungswert bei $\delta = 31.30$. Außerdem erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum oberhalb -82°C die für Struktur **11** erwarteten Signale im Verhältnis 1:27:9, was im Einklang steht mit dem durch die Koaleszenz verursachten „Verschwinden“ der Signale für die Gerüst-C-Atome C1–3 in diesem Temperaturbereich.

Auch die Hydrolyseprodukte lassen sich leicht aus **4** erklären: Angriff des Hydroxid-Ions an den Positionen C1–3 führt zum Alkohol **2**, während Anlagerung an C4 zunächst Verbindung **7** liefert, die jedoch instabil ist und zu **8** isomerisiert. Der direkte Nachweis von **1** als Hydrolyseprodukt wird durch dessen schnelle Umwandlung in **2** verhindert. Dieses Argument wird dadurch gestützt, daß die Methanolyse von **4** quantitativ an der sterisch günstigsten Position 5 erfolgt. Dabei entsteht der dem Alkohol **1** entsprechende Methylether **3**.

Die Stabilität des Kations **4** illustriert einmal mehr, wie durch die sterische Abstoßung zwischen *tert*-Butylgruppen sphärische Strukturen begünstigt werden^[13].

Eingegangen am 3. April 1989 [Z3268]

CAS-Registry-Nummern:

1, 122049-56-3; **2**, 122068-84-2; **3**, 122049-57-4; **4**, 122144-52-9; **5**, 80673-87-6; **6**, 122049-58-5; **8**, 122049-59-6.

- [1] W. D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1661; vgl. auch R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 210, Fußnote 7; Übersichten: H. Schwarz, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 991; G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Wade: *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York 1987; V. I. Minkin, R. M. Minyaev, Y. V. A. Zhdanov: *Nonclassical Structures of Organic Compounds*, Min Publishers, Moskau 1987.
- [2] a) S. Masamune, M. Sakai, H. Ona, A. J. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8956; b) S. Masamune, *Pure Appl. Chem.* **44** (1975) 861.
- [3] V. I. Minkin, N. S. Zefirov, M. S. Korobov, N. V. Averina, A. M. Bogdanov, L. E. Nivorozhkin, *Zh. Org. Khim.* **17** (1981) 2616.
- [4] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3965.
- [5] Vgl. S. Masamune, M. Sakai, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8955.
- [6] Verbindung **5** wurde auf anderem Wege synthetisiert: S. Pfriem, *Dissertation*, Universität Marburg 1978.
- [7] a) P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Mison, G. Liang, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 683; b) Übersicht: P. Vogel, *Stud. Org. Chem.* (Amsterdam) **21** (1985) 142.
- [8] G. A. Olah, D. P. Kelly, C. L. Jeuell, R. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2544.
- [9] a) M. Saunders, J. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2548; b) G. A. Olah, C. L. Jeuell, D. P. Kelly, R. D. Porter, *ibid.* **94** (1972) 146.
- [10] a) M. Saunders, H.-U. Siehl, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6869; b) W. J. Brittain, M. E. Squillacote, J. D. Roberts, *ibid.* **106** (1984) 7280; c) H.-U. Siehl, *ibid.* **107** (1985) 3390; d) G. K. S. Prakash, M. Arvanaghi, G. A. Olah, *ibid.* **107** (1985) 6017; e) H.-U. Siehl, E.-W. Koch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 496; f) H.-U. Siehl, *Adv. Phys. Org. Chem.* **23** (1987) 63.
- [11] R. P. Kirchen, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6687.
- [12] In den Tabellen werden gemäß den Experimenten zur Multiplizitätsbestimmung die Signale der quartären C-Atome als s, die der primären als q gekennzeichnet.
- [13] Anmerkung bei der Korrektur (26. Juli 1989): Nach der neuesten Rechnung [J. Feng, J. Leszczynski, B. Weiner, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4648] sollte bei der unsubstituierten Stammverbindung eine planare Geometrie günstig sein.

[VO(O₂CtBu)₃] und [V₆O₆(μ-O)₄(μ-O₂CPh)₉], strukturelle Charakterisierung eines einkernigen V^V- und eines (2 + 4)kernigen V^{IV}V^V-Carboxylatokomplexes – Modelle für Vanadat-abhängige Peroxidasen**

Von Dieter Rehder*, Wolfgang Priebisch und Maren von Oeynhausen

Die Bioanorganische Chemie des Vanadiums^[1] hat in den vergangenen Jahren unter anderem durch die Isolierung einer Vanadat(v)-abhängigen Peroxidase aus marinen Braunalgen^[2] beträchtlichen Auftrieb erhalten. Haloperoxidasen aus dem Knotentang (*Ascomyllum nodosum*) katalysieren die Bromierung und Iodierung organischer Substrate mit H₂O₂ und Bromid bzw. Iodid. Aufgrund der ^{51}V -NMR-spektroskopischen Eigenschaften und Charakteristika im XANES-Spektrum^[3] haben wir für das Vanadium dieser Haloperoxidasen die Koordination von sechs bis acht Sauerstoff-funktionellen Liganden vorgeschlagen, darunter vier bis sechs, die zu gespannten Strukturelementen gehören, z. B. solchen, die durch die η^2 -Koordination von Carboxylatgruppen aus Seitenketten acider Aminosäuren der Proteinmatrix herrühren.

Wir haben nun Carboxylatokomplexe synthetisiert und strukturell charakterisiert, die möglicherweise Modellcharakter für die Einbindung des Vanadiums in das aktive Zentrum der Peroxidase haben. Einfache Carboxylatokomplexe des fünfwertigen Vanadiums, früher schon von Preuss et al. beschrieben^[4], sind bis heute nicht strukturell charakterisiert worden. Hingegen gibt es einige strukturell abgesicherte mehrkernige Acetato- und Benzoatokomplexe des Vanadiums in den Oxidationsstufen II, III und IV, in denen die Liganden Brückenfunktion haben^[5].

Die aus VOCl₃ und den Silbersalzen der Pivalinsäure bzw. Benzoessäure in inerten Lösungsmitteln zugänglichen Komplexe [VO(O₂CtBu)₃] **1**, [VO(O₂CPh)₃] **2** und [V₆O₆(μ-O)₄(μ-O₂CPh)₉] **3** bilden gelbe (**1** und **2**) bzw. tief rotbraune (**3**) kristalline Pulver, die unter Feuchtigkeitsausschluß gut haltbar sind. Die durch Röntgenbeugungsanalyse ermittelten Strukturen von **1** und **3**, das in der Elementarzelle (*Z* = 4) zwei Moleküle CH₂Cl₂ enthält, werden im folgenden vorgestellt.

Der einkernige Komplex **1**^[6] (Abb. 1) hat die für V^V-Komplexe mit der Koordinationszahl 7 nicht ungewöhnliche pentagonal-bipyramidale Struktur. Alle drei Pivalinatoliganden sind zweizählig an das Vanadium koordiniert, einer davon axial/äquatorial, wobei der Abstand des Vanadiumatoms zum axialen Carboxylatsauerstoffatom mit 220 pm recht lang ausfällt. Als hierzu in *trans*-Position befindlicher, zweiter axialer Ligand fungiert ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom. Der Winkel O–V–O12 beträgt 162°; das Vanadiumatom ist um 30 pm aus der pentagonalen Ebene herausgebogen. Die für **1** im Einkristall gefundene Struktur entspricht wahrscheinlich nicht derjenigen von **1** und **2** in Lösung: Aus ^1H -NMR- und IR-Spektren von **1** wurde auf ein- und zweizählig gebundene Carboxylatoliganden (sechsfach koordiniertes V) geschlossen^[4]. Neben den IR-Daten von **1** und **2**^[7] in Lösung weisen auch die ^{51}V -NMR-Spektren [$\delta(^{51}\text{V}) = -597$, rel. VOCl₃] darauf hin, daß die Chelat-Vierringe leicht geöffnet werden und im zeitlichen Mittel nur partiell an der Gesamtstruktur beteiligt sind.

* Prof. Dr. D. Rehder, Dipl.-Chem. W. Priebisch, M. von Oeynhausen Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.