

Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 1.99(2), C1-C2 1.36(3), C2-C3 1.38(2), C3-O3 1.30(2), Ru-O3 2.09(1), Ru-P1 2.32(1), C3-C4 1.49(2), C4-C5 1.35(2); Ru-C1-C2 116(1), C2-C3-O3 119(2), C3-O3-Ru 112(1), O3-Ru-C1 78.0(6).

die Tatsache, daß (Aren)RuC<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>-Einheiten existieren<sup>[6]</sup>, legen nahe, daß zunächst ein „RuC<sub>4</sub>CPh<sub>2</sub>“-Intermediat entsteht und anschließend Methanol an C1 und das freigesetzte Wasser an C3 des Liganden addiert werden. Um Aufschluß über das violette Intermediat zu erhalten, wurde der Komplex **1a** in wasserfreiem Methanol mit einem Äquivalent des Siloxypentadiins **5** umgesetzt. Das in 40% Ausbeute isolierte violette Produkt wurde als **6a** identifiziert. Diese Verbindung zeigt ein starkes Signal im IR-Spektrum bei 2080 cm<sup>-1</sup>, die der (C=)<sub>3</sub>C-Gruppe<sup>[11]</sup> zuzuordnen ist. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei  $\delta$  = 295.13, das für ein Ruthenium-gebundenes Carbenkohlenstoffatom<sup>[6]</sup> charakteristisch ist; ein Signal bei 109.79 (<sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 172 Hz) ist der Gruppe HC=C zuzuordnen, und drei Singulets bei  $\delta$  = 166.88, 148.83 und 148.42 stammen vom (C=)<sub>3</sub>-Gerüst.

Verbindung **6a** reagiert bei Raumtemperatur mit Wasser innerhalb von drei Stunden quantitativ zu **3a**. Dies zeigt, daß die Komplexe **3** und **4** durch Addition von Wasser an C3 der Butatrienylgruppe der Intermediate **6** entstehen.

Da die Addition von Methanol an Ru=(C=)<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>-Einheiten zu 2-Propenyliden-Ruthenium-Komplexen führt<sup>[6]</sup>, ist bei der Reaktion der Diine **2** oder **5** mit den Komplexen **1** vermutlich das Metallacumulen Ru=(C=)<sub>4</sub>CPh<sub>2</sub> das Schlüsselintermediat, das durch Addition von Methanol den Komplex **6** liefert.

### Experimentelles

**3a:** 0.24 g (1 mmol) **2a** wurden zu einer Lösung von 0.41 g (1 mmol) **1a** und 0.18 g (1 mmol) NaPF<sub>6</sub> in 20 mL wasserfreiem Methanol gegeben. Nach einigen Minuten wurde die Lösung violett und dann allmählich dunkelrot. Man ließ das Gemisch 20 h bei Raumtemperatur röhren, destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab und löste den verbliebenen roten Feststoff in 20 mL THF. Die Lösung wurde filtriert; Kristallisation aus THF/n-Hexan (2/1) ergab 0.36 g (48%) **3a** als orangefarbene Kristalle.

**3a:** IR (KBr):  $\bar{v}$  = 1615 [s, v(C=O)], 855 [s, v(P-F)] cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.77 (s, 1 H; HC=C), 5.57 (d, 1 H, <sup>4</sup>J(P,H) = 0.8 Hz; HC=C), 3.76 (s, 3 H, OMe), 1.99 (s, 18 H; C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 1.15 (d, 9 H, <sup>2</sup>J(P,H) = 10.1 Hz; PMe<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 3.55 (s; PMe<sub>3</sub>), -144.39 (sept.; PF<sub>6</sub><sup>0</sup>). <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 254.82 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 20.4 Hz; Ru-COMe), 199.60 (s; C=O), 153.48 (s; =CPh<sub>2</sub>), 121.92 (<sup>1</sup>J(C,H) = 156.6 Hz; HC=CPh<sub>2</sub>), 111.09 (<sup>1</sup>J(C,H) = 162.4 Hz; HC=C-OMe). Korrekte Elementaranalyse (C,H). **3b** (52%) und **4a**, **b** (56 bzw. 58%) wurden analog hergestellt. <sup>13</sup>C-NMR-Daten für Ru-COMe (75.469 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /<sup>2</sup>J(C,P) = 255.29/18.9 Hz (**3b**), 253.11/20.2 Hz (**4a**), 253.76/20.3 Hz (**4b**) für HC=C-OMe:  $\delta$ /<sup>1</sup>J(C,H) = 112.25/162.4 Hz (**3b**), 110.79/161 Hz (**4a**), 111.38/161 Hz (**4b**).

**6a:** Eine Lösung von 0.30 g (0.73 mmol) **1a** und 0.13 g (0.77 mmol) NaPF<sub>6</sub> in 20 mL wasserfreiem Methanol wurde mit 0.225 g (0.73 mmol) 5,5-Diphenyl-5-

(trimethylsiloxy)pent-1,3-diin **5** versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde im Vakuum auf die Hälfte eingeengt, und ein rotviolettere Produkt wurde abfiltriert. Kristallisation aus Dichlormethan/Ether (20 mL/10 mL) ergab 0.22 g (40%) **6a** als violette Pulver.

**6a:** IR (KBr):  $\bar{v}$  = 2080 [s, v(C=C=C=)], 855 (vs, v(P-F)] cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P-NMR (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 10.54 (s; PMe<sub>3</sub>), -143.45 (sept., PF<sub>6</sub><sup>0</sup>). <sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.69–7.47 (m, 10 H; Ph), 7.29 (s, 1 H; =C=CH), 4.51 (s, 3 H; OMe), 2.06 (d, 18 H; <sup>4</sup>J(P,H) = 0.7 Hz; C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 1.40 (d, 9 H; <sup>2</sup>J(P,H) = 10.6 Hz; PMe<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75.469 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 295.13 (<sup>2</sup>J(C,P) = 21.2 Hz; Ru=C-OMe), 166.88, 148.83 und 148.42 (=C=C=CPh<sub>2</sub>), 109.79 (<sup>1</sup>J(C,H) = 172 Hz; HC=C=), 106.47 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 67.43 (OMe), 16.41 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 16.05 (<sup>1</sup>J(C,P) = 34.6 Hz; PMe<sub>3</sub>). Die Konfiguration des Carben-Liganden wurde in einem NOE-Experiment ermittelt. Korrekte Elementaranalyse (C,H).

Eingegangen am 2. Oktober 1989 [Z 3569]

### CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 80298-82-4; **1b**, 110800-51-6; **2a**, 4945-70-4; **2b**, 763-12-2; **3a**, 124686-52-8; **3b**, 124686-54-0; **4a**, 124686-56-2; **4b**, 124686-58-4; **5**, 124686-50-6; **6a**, 124686-60-8.

- [1] a) P. J. Stang, A. K. Datta, V. Dixit, L. G. Wistrand, *Organometallics* 8 (1989) 1020; b) P. J. Stang, A. K. Datta, *ibid.* 8 (1989) 1024.
- [2] T. J. Katz, S. M. Hacker, E. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2182.
- [3] M. Bertault, J. Canceill, A. Collet, L. Toupet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 163.
- [4] D. Macomber, M.-H. Hung, M. Liang, A. G. Verma, P. Madhukar, *Macromolecules* 21 (1988) 1189.
- [5] a) E. O. Fischer, H.-J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 623; b) H. Berke, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1370; c) H. Berke, P. Harter, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) 317; d) J. Selegue, *Organometallics* 1 (1982) 217.
- [6] H. Le Bozec, K. Ouzzine, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 219.
- [7] Vorgestellt beim Internationalen Symposium „Interfaces in Metal Complex Chemistry“, 10.–14. Juli 1989, Rennes, Frankreich.
- [8] Einkristalle wurden aus einer THF/Ether-Lösung (1/2) erhalten. **3a:** Raumgruppe  $P_{2_1}/n$ ,  $a$  = 13.788(5),  $b$  = 13.328(5),  $c$  = 18.457(6) Å,  $\beta$  = 100.21(3)°,  $Z$  = 4,  $V$  = 3338 Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.488 g cm<sup>-3</sup>, Kristallgröße 0.50 × 0.20 × 0.10 mm. CAD-4-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\Theta$ -2 $\Theta$ -Scan), 293 K, 5855 Reflexe mit  $3^\circ < 2\Theta < 50^\circ$ , davon 1831 mit  $I > 3\sigma(I)$  als beobachtet eingestuft. Lösung nach der Schweratom-Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix) und durch Einheitswichtung unter Verwendung von Absorptionskorrekturen (X-Ray-70). Die Fluor-Atome des Hexafluorophosphat-Ions zeigten extrem hohe Temperaturfaktoren und ein gewisses Maß unaufgelöster Fehlordnung und wurden auf den Maxima in der Fourier-Karte fixiert. Anisotrope Behandlung der Nichtwasserstoffatome, mit Ausnahme des [PF<sub>6</sub>]<sup>0</sup>-Ions, ergab  $R$  = 0.064. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54350, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, J. M. Marin, M. Paneque, M. Poveda, *Organometallics* 8 (1989) 967.

### Struktur und Farbe von substituiertem Pentaphenylbismut \*\*

Von Arno Schmuck, Pekka Pyykkö und Konrad Seppelt \*

Das 1952 von Wittig entdeckte, tiefviolette Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> hat eine fast regelmäßige quadratisch-pyramidal Struktur<sup>[11]</sup>, ganz analog dem solvatfreien Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub><sup>[12]</sup>, jedoch im Ge-

[\*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. A. Schmuck

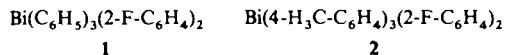
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Prof. P. Pyykkö

Department of Chemistry, University of Helsinki (Finnland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Arbeitsgruppe Prof. Huttner, Heidelberg, danken wir für die Hilfe bei der Aufnahme der Tieftemperatur-UV/VIS-Spektren.

gensatz zu  $P(C_6H_5)_5$  und  $As(C_6H_5)_5$ , welche beide trigonal-bipyramidalen Aufbau haben<sup>[3]</sup>. In festem Zustand ist die auffällige Absorption gerichtet (Dichroismus). Gegenstand dieser Untersuchung ist es, die Natur des ungewöhnlichen Chromophors durch Prüfung der Struktur- und Substitutionsabhängigkeit und durch Berechnungen zu sichern.



Alle bisher untersuchten Pentaphenylbismut-Derivate sind farbig und quadratisch-pyramidal aufgebaut<sup>[4, 5]</sup>, eine Besonderheit in der Hauptgruppenchemie. Auch das Fluor-Derivat **I** ist im festen Zustand violett und dichroitisch und hat eine quadratisch-pyramidalen Struktur (Abb. 1 a). In Lö-

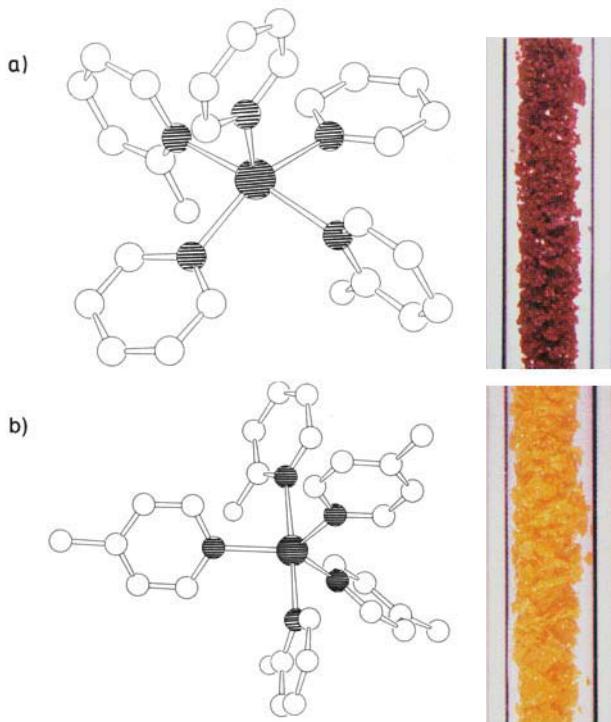


Abb. 1. a) Struktur von 1 (violett) im Kristall; Ausschnitt: Originalfarbe. Die Skelettatome sind schraffiert. Stoe-Vierkreis-Diffraktometer,  $-40^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Mo}_\text{K}\alpha$ , Graphit-Monochromator,  $\omega-2\theta$ -Scan, DIFABS-Absorptionskorrektur, XTAL, volle Matrix, alle Atome anisotrop, ohne H-Atome,  $\overline{P}1$ ,  $a = 981.0(7)$ ,  $b = 1026.9(14)$ ,  $c = 1342.3(27)$  pm,  $\alpha = 110.0(1)$ ,  $\beta = 95.2(1)$ ,  $\gamma = 97.4(1)$ ,  $V = 1252 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ : 3677 gemessene, 3085 unabhängige, davon 2851 mit  $I \geq 3\sigma(I)$  innerhalb  $2 \leq \theta \leq 25^{\circ}$ ,  $R = R_w = 0.025$ . Bi-C(ax) 221.6(5), Bi-C<sub>(base)</sub> 234.6(4), 328.5(7), 228.4(7), 236.3(5) pm; C<sub>(base)</sub>-Bi-C<sub>(base)</sub> 169.2(2), 150.0(2) $^{\circ}$ .  $\Delta = 19.2^{\circ}$  entsprechend der Definition in [4],  $\Delta = 0^{\circ}$  für ideale quadratische Pyramide. - b) Struktur von 2 (orange) im Kristall; Ausschnitt: Originalfarbe. Die Skelettatome sind schraffiert. Technische Daten und Berechnung siehe Abb. 1a.  $P2_{1/n}$ ,  $a = 1029.3(2)$ ,  $b = 2262.8(5)$ ,  $c = 1214.1(3)$  pm,  $\beta = 101.32(2)^{\circ}$ ,  $V = 2773 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ . Reflexe: 3097 gemessene, 2845 unabhängige, davon 2538 mit  $I \geq 2\sigma(I)$  innerhalb  $2 \leq \theta \leq 20^{\circ}$ .  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.050$ . Bi-C<sub>(ax)</sub> 242.3(16), 235.8(16), Bi-C<sub>(sq)</sub> 213.4(15), 220.1(13), 221.7(16) pm; C<sub>(base)</sub>-Bi-C<sub>(ax)</sub> 176.3(5), C<sub>(sq)</sub>-Bi-C<sub>(sq)</sub> 118.9(6), 130.6(6), 110.4(5) $^{\circ}$ .  $\Delta = 45.4^{\circ}$  entsprechend der Definition in [4],  $\Delta = 60^{\circ}$  für ideale trigonale Bipyramide. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54259, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

sung jedoch zeigt es eine rote Mischfarbe (siehe Abb. 2), kristallisiert aber wieder violett. Das sehr ähnliche Methyl-fluor-Derivat **2** hat in Lösung die gleiche Mischfarbe (siehe Abb. 2), kristallisiert jedoch *orange*. Seine Struktur ist die erste, in der Bismut trigonal-bipyramidal von fünf substituierten Phenylgruppen umgeben ist (Abb. 1b).

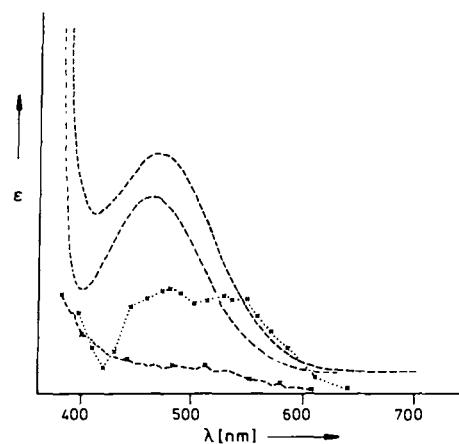


Abb. 2. UV/VIS-Spektren von **1** und **2**. (—), oben: **1** in THF-Lösung,  $-40^{\circ}\text{C}$ ; (—), unten: **2** in THF-Lösung,  $-40^{\circ}\text{C}$ . Beide Kurven stimmen praktisch überein, doch ist die Absorption von **2** schwächer (Löslichkeit!). (x · x · x): **1**, kristallin,  $+25^{\circ}\text{C}$ ; (x · x · x): **2**, kristallin,  $+25^{\circ}\text{C}$ . Feststoff-UV-Messungen: Mikrophotometer Carl Zeiss UMSP-80. Wegen der hohen Lichteinstrahlung haben die Substanzen nur eine kurze Lebensdauer; dies erklärt die mangelhafte Qualität der Spektren. Das Auge ist hier das bessere Spektrometer.

An den Mischfarben in Lösung kann man erkennen, daß die beiden Strukturen des Berry-Mechanismus vorhanden sind. Auch bei stärkeren Temperaturvariationen ändert sich das Verhältnis der Absorptionsintensitäten nicht. Daraus folgt, daß der Energieunterschied zwischen trigonal-bipyramidaler und quadratisch-pyramidaler Anordnung nahe null sein muß und daß die Festkörperstruktur von Gitterkräften bestimmt wird. Auch bei der tiefsten erreichbaren Temperatur kann der Ligandaustausch nicht eingefroren werden ( $^{19}\text{F-NMR}$ ); dies deutet gleichfalls auf eine niedrige Energiebarriere zwischen den beiden Strukturen hin ( $\Delta G^* < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Extended-Hückel-Berechnungen mit relativistischer Korrektur zeigen für das hypothetische Molekül BiH<sub>5</sub> im Fall idealer  $D_{3h}$ - und  $C_{4v}$ -Symmetrie ein sehr unterschiedliches MO-Bild<sup>[6]</sup>. Bei  $C_{4v}$ -Symmetrie fällt stark der verkleinerte HOMO-LUMO-Abstand auf. Das HOMO ist vorwiegend ein basales (nichtbindendes) Ligandorbital, das LUMO hat hauptsächlich Bi-6p<sub>z</sub>-Charakter, d. h. es weist in die leere Koordinationsstelle des Oktaeders (Abb. 3). Im Prinzip wurde der Unterschied zwischen beiden Geometrien bereits für das hypothetische PH<sub>5</sub> postuliert<sup>[7]</sup>, das aber, selbst wenn es existierte, trigonal-bipyramidal sein sollte. Die Absorption

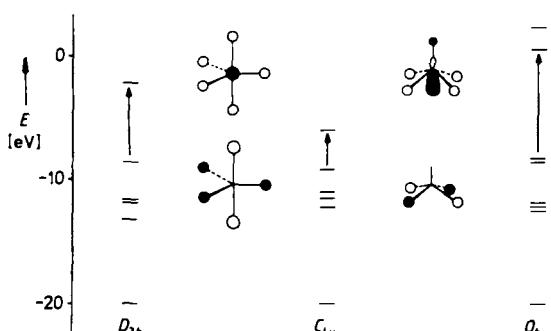


Abb. 3. MO-Diagramm für  $\text{BiH}_3$  in trigonal-bipyramidaler ( $D_{3h}$ ) und quadratisch-planarer ( $C_{4v}$ ) Struktur, sowie für  $\text{BiH}_6^{\oplus}$  ( $O_h$ ), korrigiert für relativistische Effekte. Die HOMO-LUMO-Anregung ist durch einen Pfeil symbolisiert. Daneben: Darstellung von HOMO und LUMO durch die Populationsanalysen. Da das HOMO praktisch keine, das LUMO dagegen große Bi-Orbitalanteile hat, wird nur das LUMO von Lanthanoiden- und relativistischer Kontraktion stark abgesenkt. Die Besetzung der sechsten Koordinationsstelle im  $C_{4v}$ -Modell ergibt oktaedrisches  $\text{BiH}_6^{\oplus}$  mit besonders großer HOMO-LUMO-Aufspaltung (rechts). Das instabile Anion  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\oplus}$  ist zartgelb [11].

entspricht einer Ladungsübertragung von basalen Liganden auf Bismut. Diese elektronische Anregung ist eigentlich verboten; entsprechend klein sind die  $\varepsilon$ -Werte.

Der Bindungszustand des angeregten Moleküls ist dem einer dreiwertigen, quadratisch-pyramidalen Bismutverbindung, z. B.  $\text{BiCl}_5^{2-}$ , vergleichbar. Wegen der mangelnden Abschirmung durch die 4f-Elektronen und durch die relativistische Kontraktion werden s-Orbitale in Bindungen weniger beteiligt als bei den leichteren Homologen: daher die Bevorzugung der quadratisch-pyramidalen Struktur. Darüber hinaus wird besonders das stark bismutzentrierte LUMO durch die obengenannten Effekte abgesenkt, so daß die Absorption ins Zentrum des sichtbaren Spektrums rückt. Unseres Wissens erstmalig wird hier der Einfluß des relativistischen Effekts auf einen angeregten Zustand erkennbar: Extended-Hückel-Rechnungen ohne relativistische Korrektur von  $\text{BiH}_5$  in beiden Geometrien ergeben qualitativ ein ähnliches Bild mit kleinerer HOMO-LUMO-Aufspaltung für das  $C_{4v}$ -Modell. Die HOMO-LUMO-Aufspaltung verändert sich jedoch bei Anwendung der relativistischen Korrektur für  $C_{4v}$  um 27%, für  $D_{3h}$  nur um 14%. „Nicht-relativistisches“ Pentaphenylbismut wäre also nicht violett.

Es sei darauf verwiesen, daß Bismut in oxidischen Supraleitern sich ähnlich verhält: Hier kann ein mit einem quadratisch-pyramidal/oktaedrischen Schwingungsübergang gekoppelter  $\text{Bi}^{III}$ - $\text{Bi}^V$ -Redoxprozeß angenommen werden<sup>[8]</sup>. Gemeinsam ist beiden Phänomenen auch, daß sie nur bei Einhaltung engster Rahmenbedingungen zu beobachten sind.

Da die Farbigkeit der Pentaphenylbismut-Derivate die Schwäche und die leichte Anregbarkeit der basalen Bi-C-Bindungen zeigt, dürften Verbindungen mit noch schwächeren Bi-C-Bindungen, die dann noch tieffarbiger wären, bei Raumtemperatur nicht mehr stabil sein. Im Fall der Pentaphenylantimon-Derivate sollten entsprechende Phänomene im UV beobachtet werden können, wenn nicht die schwache Absorption durch die starken  $\pi$ -Banden der Phenylgruppen überlagert werden würde.

### Experimentelles

Eine bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus 1-Brom-2-fluorbenzol und  $n\text{BuLi}$  frisch bereitete Lösung von 6 mmol 2-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Li in 30 mL wasserfreiem Et<sub>2</sub>O wird innerhalb 1 min durch einen kleinen Teflonschlauch unter Rühren in eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Suspension von 3 mmol Triaryl-bismutdichlorid [9, 10] in 20 mL wasserfreiem Et<sub>2</sub>O gedrückt. Die farbige Suspension wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Dekantieren (LiCl) wird die klare rotviolette Lösung vorsichtig eingeeignet. Kristallisation bei  $0^{\circ}\text{C}$  bzw.  $-25^{\circ}\text{C}$  liefert die in Diethylether gut löslichen, in Pentan unlöslichen, hydrolyseempfindlichen substituierten Pentaaryl-bismutverbindungen 1 bzw. 2.

- 1: 45% violette, dichroitische Kristalle,  $F_p = 103^{\circ}\text{C}$  (Zers.); <sup>19</sup>F-NMR (84.25 MHz, THF, CFCl<sub>3</sub>, ext.):  $\delta = -94.1$ ; FIR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 530, 452, 444, 434, 282, 231, 195, 175, 126, 109 \text{ cm}^{-1}$ ; UV (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 487 \text{ nm}$ .  
2: 39% orangefarbene Kristalle,  $F_p = 122^{\circ}\text{C}$  (Zers.); <sup>19</sup>F-NMR (84.25 MHz, THF, CFCl<sub>3</sub>, ext.):  $\delta = -94.0$ ; FIR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 564, 534, 523, 488, 480, 473, 435, 303, 285, 260, 220, 212, 192, 173, 152, 125, 109 \text{ cm}^{-1}$ ; UV (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$ .

Eingegangen am 21. September,  
veränderte Fassung am 2. November 1989 [Z 3560]

### CAS-Registry-Nummern:

1, 124652-37-5; 2, 124652-38-6; 2-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Li, 348-53-8; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub>, 594-30-9; (4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub>, 6729-64-2; BiH<sub>5</sub> (trigonal-bipyramidal), 124652-39-7; BiH<sub>5</sub> (quadratisch-planar), 124752-07-4; 1-Brom-2-fluorbenzol, 1072-85-1.

- [1] A. Schmuck, J. Buschmann, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1180.  
[2] P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* 1964, 3718; A. L. Beauchamp, M. J. Bennett, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6675.  
[3] P. J. Wheatley, G. Wittig, *J. Chem. Soc.* 1962, 251; P. J. Wheatley, *ibid.* 1964, 2206.

- [4] A. Schmuck, K. Seppelt, *Chem. Ber.* 122 (1989) 803.  
[5] A. Schmuck, S. Wallenauer, D. Leopold, K. Seppelt, *Chem. Ber.*, im Druck.  
[6] Programm ITEREX-87, P. Pykkö, *Methods Comput. Chem.* 2 (1988) 137. Parameter:  $r_{\text{Bi}-\text{H}} = 185 \text{ pm}$  für alle Bindungen, Winkel  $90^{\circ}$  bzw.  $120^{\circ}$ ,  $a_{\text{H}} = -10 \text{ eV}$ .  
[7] R. Hoffmann, J. M. Howell, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3047.  
[8] A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579; A. W. Sleigh, J. L. Gibson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17 (1975) 27.  
[9] A. Michaelis, A. Polis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 20 (1887) 54.  
[10] A. Michaelis, A. Marquardt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 251 (1889) 323.  
[11] D. Hellwinkel, G. Kilthau, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 705 (1967) 66.

### Cyclophane als Katalysatoren: Ein Porphyrin-überbrücktes Cyclophan als Modell für Cytochrom-P-450-Enzyme \*\*

Von David R. Benson, Robert Valentekovich  
und François Diederich \*

Cytochrom-P-450-Enzyme bilden eine außerordentlich vielseitige Klasse biologischer Oxidationskatalysatoren<sup>[2]</sup>. Als Monooxygenasen sind sie wesentlich am Abbau lipophiler Substrate – endogener wie exogener – beteiligt. So katalysieren sie die Hydroxylierung von Steroiden und die Epoxidierung ungesättigter Fettsäuren. Die Hydroxylierung von Alkanen und Arenen ist beim Menschen wahrscheinlich die wichtigste enzymatische Entgiftung dieser z. B. über Arzneimittel oder die Atemluft aufgenommenen Substanzklassen. Diese Reaktion kann jedoch bei polycyclischen Arenen, z. B. Benzo[a]pyren, auch zur Bildung äußerst wirksamer Carcinogene führen<sup>[3]</sup>. Zahlreiche biochemische Untersuchungen<sup>[2]</sup> sowie Röntgenstrukturanalysen<sup>[4]</sup> lieferten wichtige Beiträge zum Verständnis der Struktur und Wirkungsweise dieser Enzyme. Charakteristische Strukturmerkmale sind ein eisenhaltiges Hämporphyrin, welches eine ausgeprägt hydrophobe Sauerstoff- und Substrat-Bindungsstelle tief im Innern des Enzyms abschließt, die Abwesenheit weiterer katalytisch aktiver Gruppen an der Substrat-Bindungsstelle sowie ein Cysteinylrest als axialer Ligand des Eisenatoms auf der Bindungsstelle abgewandten Seite des Porphyrins<sup>[5]</sup>. Für die Monooxygenase-Aktivität wird Sauerstoff vom Häm-Eisen(II) gebunden und über eine Kette von Redoxschritten unter Bildung eines höherwertigen Oxoeisen-Komplexes („Oxenoids“), vermutlich  $\text{Porph}^{+*} \text{Fe}^{IV} = \text{O}$ , und Wassers gespalten. Dieser Oxoeisen-Komplex überträgt anschließend sein Sauerstoffatom auf das in der Bindungsstelle eingelagerte Substrat.

In zahlreichen Studien wurde in den letzten Jahren der Mechanismus und das Synthesepotential der Olefin-Epoxidierung und Alkan-Hydroxylierung mit einfachen Cytochrom-P-450-Modellsystemen, z. B. metallierten Tetraarylporphyrinen, untersucht<sup>[6]</sup>. Dabei wurden teilweise sehr hohe Wechselzahlen sowie beträchtliche Regio- und Stereoselektivitäten erreicht. In den meisten Fällen erfolgte die Herstellung der katalytisch aktiven höherwertigen Oxoeisen-Zwischenstufe nicht durch Sauerstoff-Aktivierung, sondern direkt durch Umsetzung von Eisen(III)-porphyrinaten mit Sauerstoff-übertragenden Reagentien, z. B. Iodosobenzol<sup>[7]</sup>.

[\*] Prof. Dr. F. Diederich, D. R. Benson, R. Valentekovich  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90024-1569 (USA)

[\*\*] Katalytische Cyclophane, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research gefördert. R. V. dankt der National Science Foundation für ein Summer Undergraduate Fellowship. – 4. Mitteilung: [1].