

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

Der Bindungszustand des angeregten Moleküls ist dem einer dreiwertigen, quadratisch-pyramidalen Bismutverbindung, z. B. BiCl_2^{\ominus} , 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 BiH_3 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 $\text{Bi}^{\text{III}}\text{-Bi}^{\text{V}}$ -Redoxprozeß angenommen werden^[8]. 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 π -Banden der Phenylgruppen überlagert werden würde.

Experimentelles

Eine bei -78°C aus 1-Brom-2-fluorbenzol und $n\text{BuLi}$ frisch bereitete Lösung von 6 mmol 2-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$ in 30 mL wasserfreiem Et_2O wird innerhalb 1 min durch einen kleinen Teflonschlauch unter Rühren in eine auf -78°C gekühlte Suspension von 3 mmol Triaryl-bismutdichlorid [9, 10] in 20 mL wasserfreiem Et_2O gedrückt. Die farbige Suspension wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Dekantieren (LiCl) wird die klare rotviolette Lösung vorsichtig eingengt. Kristallisation bei 0°C bzw. -25°C liefert die in Diethylether gut löslichen, in Pentan unlöslichen, hydrolyseempfindlichen substituierten Pentaaryl-bismutverbindungen 1 bzw. 2.

1: 45% violette, dichroitische Kristalle, $\text{Fp} = 103^\circ\text{C}$ (Zers.); ^{19}F -NMR (84.25 MHz, THF, CFCl_3 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, $\text{Fp} = 122^\circ\text{C}$ (Zers.); ^{19}F -NMR (84.25 MHz, THF, CFCl_3 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- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$, 348-53-8; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiCl}_2$, 594-30-9; $(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{BiCl}_2$, 6729-64-2; BiH_3 (trigonal-bipyramidal), 124652-39-7; BiH_3 (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. Wallenhauer, D. Leopold, K. Seppelt, *Chem. Ber.*, im Druck.

[6] Programm ITEREX-87, P. Pykkö, *Methods Comput. Chem.* 2 (1988) 137. Parameter: $r_{\text{Bi-H}} = 185\text{ pm}$ für alle Bindungen, Winkel 90° bzw. 120° , $q_{\text{H}} = -10\text{ eV}$.

[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. Sleight, 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^[2]. 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^[3]. Zahlreiche biochemische Untersuchungen^[2] sowie Röntgenstrukturanalysen^[4] 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 der Bindungsstelle abgewandten Seite des Porphyrins^[5]. Für die Monooxygenase-Aktivität wird Sauerstoff vom Hämeisen(II) gebunden und über eine Kette von Redoxschritten unter Bildung eines höherwertigen Oxoeisen-Komplexes („Oxenoids“), vermutlich $\text{Porph}^{\oplus}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, und Wassers gespalten. Dieser Oxoeisen-Komplex überträgt anschließend sein Sauerstoffatom auf das in der Bindungsstelle eingelagerte Substrat.

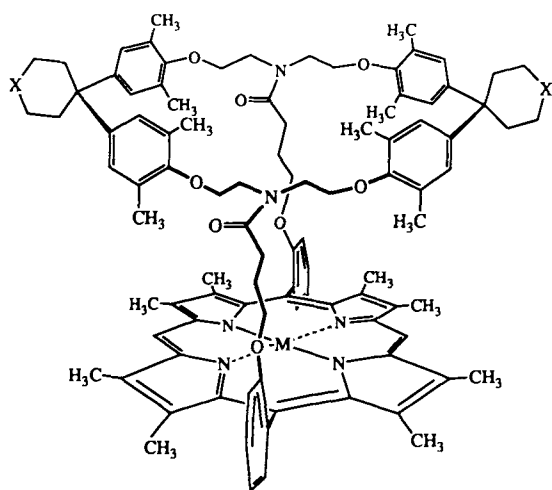
In zahlreichen Studien wurde in den letzten Jahren der Mechanismus und das Synthesepotential der Olefin-Epoxidierung und Alkan-Hydroxylierung mit einfachen Cytochrom-P-450-Modellsystemen, z. B. metallierten Tetraarylporphyrinen, untersucht^[6]. Dabei wurden teilweise sehr hohe Wechselzahlen sowie beträchtliche 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^[7].

[*] 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].

Die Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Cytochrom-P-450-Modellsysteme ist dagegen kaum erforscht. Wir planen deshalb die Synthese des Porphyrin-überbrückten Cyclophans **1** mit einer unpolaren Bindungsstelle, um Arene in der Nachbarschaft eines Porphyrinrings zu binden^[8,9]. Bei der Aren-Hydroxylierung über Komplexe des eisenhaltigen Wirts **3** sollten Messungen der Abhängigkeit des Redoxpotentials sowie des Spinzustands von **3** von der Substratbindung von speziellem Interesse sein^[4b,10,11].

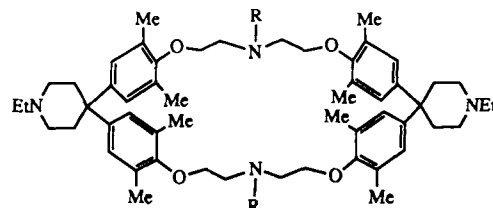
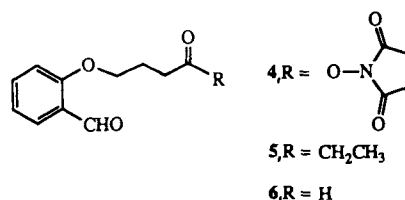
Das Ziel ist, neue homogene Katalysatoren für die synthetisch wichtige Aren-Hydroxylierung zu entwickeln. Hier beschreiben wir Synthese und Bindungsvermögen von **1** und **3** sowie erste Versuche zur Katalyse mit dem Eisenkomplex **3**.



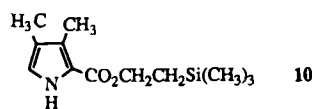
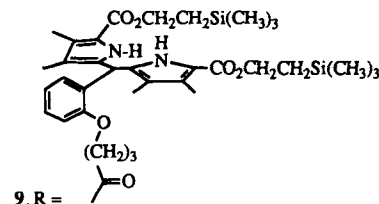
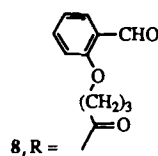
- 1**, M = 2 H, X = EtN
2, M = Zn, X = EtN
3, M = Fe-Br, X = EtHN⁺Br⁻

Zur Synthese von **1** wurde der aktivierte Ester **4**^[12] benötigt, welcher ausgehend von Salicylaldehyd durch Alkylierung mit 4-Brombuttersäureethylester (DMF, K₂CO₃) zu **5**^[12], Hydrolyse (MeOH, 2 N KOH) zu **6**^[12] und anschließende Veresterung (Dioxan, N-Hydroxysuccinimid, N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid) hergestellt wurde (für Ausbeuten und physikalische Daten der neuen Verbindungen siehe Tabelle 1). Die Reaktion des makrocyclischen Tetraamins **7**^[13] mit vier Äquivalenten **4** in Dioxan bei 80 °C lieferte den Dialdehyd **8**^[12]. Zum Aufbau des Porphyringerüsts nach Baldwin et al.^[14] wurde der β-(Trimethylsilyl)ethylester **10**^[12] durch Umsetzung des Ethylesters der 3,4-Dimethylpyrrol-2-carbonsäure^[15] mit 2-Trimethylsilylethanol in Gegenwart von Natriummethanolat hergestellt. Das Tetrapyrrol-Derivat **9**^[12] wurde durch Erhitzen von **8** und vier Äquivalenten **10** in absolutem Ethanol in Gegenwart von 2.1 Äquivalenten Methansulfonsäure erhalten. Vierfache β-Eliminierung mit Tetra-n-butylammoniumfluorid in THF unter Bildung von Ethylen und Trimethylsilylfluorid ergab die von **9** abgeleitete freie Tetra(2-pyrrolcarbonsäure), welche sofort mit Orthoameisensäuretrimethylester und Trichloressigsäure in Gegenwart von Zinkacetatdihydrat in Dichlormethan (48 h, 20 °C) zum zinkhaltigen Porphyrin umgesetzt wurde^[14]. Die zwei Atropisomer mit gehinderter Rotation bezüglich der Bindung vom Porphyrin zum meso-Phenylring konnten durch Flash-Chromatographie getrennt werden. Das gewünschte Atropisomer **2**^[12] mit einem offenen Hohl-

raum wurde in 7–10% Ausbeute erhalten und spektroskopisch eindeutig als zinkhaltiges Octamethyl-meso-diphenylporphyrin-Derivat identifiziert. Kurzzeitiges Rühren von **2**



7, R = H



in Methanol/konz. HCl (1:1) führte zum freien Porphyrin-Cyclophan **1**^[12]. Auf der Stufe des freien Porphyrins ließ sich das ungewünschte, laut CPK-Modellbetrachtungen sterisch ungünstige Atropisomer (mit den Brücken zum Cyclophan auf entgegengesetzten Seiten des Porphyrins) durch Erhitzen der Isomerenmischung in Toluol quantitativ in das gewünschte Atropisomer **1** überführen. Das zur Katalyse benötigte Eisen(III)-porphyrinat **3**^[12] wurde durch Umsetzung von **1** mit wasserfreiem FeBr₂ in siedendem THF, Waschen mit 2% HBr und anschließende Kristallisation aus CH₂Cl₂/EtOAc hergestellt.

¹H-NMR-Bindungsstudien (500 MHz, 293 K) lieferten den Nachweis der Einschlußkomplexierung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch **1** in einem Gemisch [D₄]Methanol/D₂O/[D₄]Essigsäure (95:4.85:0.15 Vol-%). Tabelle 2 enthält die über nichtlineare Kurvenanpassung der ¹H-NMR-Titrationen ermittelten Assoziationskonstanten und freien Bildungsenthalpien der mit Arenen gebildeten 1:1-Komplexe. In Abbildung 1 sind die für Sättigungskomplexierung berechneten, teilweise sehr starken Hochfeldverschiebungen der auswertbaren Protonensignale der Gastmoleküle angegeben^[16]. Die Hochfeldverschiebungen in den Komplexen von **1** sind erwartungsgemäß sehr viel größer als diejenigen, welche für die Protonen derselben Gastmoleküle in ähnlichen, nicht porphyrinhaltigen Cyclophan-Komplexen beobachtet wurden^[9]. In den Komplexen von **1** sind die aromatischen Substrate zusätzlich dem stark abschirmenden Anisotropiebereich des Porphyrins ausgesetzt. Computer-Modellstudien der Acenaphthylen- und Phenanthren-Komplexe (mit Hilfe des MM2-Kraftfelds und dem Programm Macromodel^[17]) zeigen, daß sich diese Arene bei energetisch

Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Daten der neuen Verbindungen.

- 1: Ausb. quantitativ; Fp = 220 °C, Zers.; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{p-Xylol}$, $T = 393 \text{ K}$): $\delta = -1.56$ (br, s, 2H), 0.5–0.6 (m, 4H), 1.05 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 6H), 1.4–1.5 (m, 2H), 1.55–1.65 (m, 10H), 1.76 (br, s, 24H), 2.1–2.25 (m, 8H), 2.28 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 4H), 2.3–2.6 (m, 16H), 2.77 (s, 12H), 3.54 (s, 12H), 4.04 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 4H), 6.76 (s, 8H), 7.23 (ddd, $J = 7.5$, 7.5 und 1.2 Hz, 2H), 7.36 (dd, $J = 8.3$ und 1.2 Hz, 2H), 7.55 (dd, $J = 7.5$ und 1.6 Hz, 2H), 7.67 (ddd, $J = 8.3$, 7.5 und 1.6 Hz, 2H), 10.21 (s, 2H); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 628 (3.10), 576 (3.78), 541 (3.69), 507 (4.16), 409 (5.25), 338 (sh, 4.20), 277 (sh, 4.04), 271 (4.05) [14a]; MS (FAB, *m*-Nitrobenzylalkohol): m/z 1589 ($M^+ + 2\text{H}$, 38%), 1588 ($M^+ + \text{H}$, 82%), 1587 (M^+ , 100%)
- 2: Ausb. 7–10%; Fp = 247 °C, Zers.; UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 575 (3.95), 539 (4.20), 502 (3.49), 411 (5.47) [14a]; MS (FAB, *m*-Nitrobenzylalkohol): m/z 1651 ($M^+ + 2\text{H}$, 97%), 1650 ($M^+ + \text{H}$, 100%), 1649 (M^+ , 32%)
- 3: Fp = 277 °C, Zers.; UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 652 (3.45), 589 (sh, 3.40), 540 (sh, 3.81), 507 (3.94), 394 (4.97) [14a]; MS (FAB, *m*-Nitrobenzylalkohol): m/z 1644 ($M^+ \cdot \text{HBr} \cdot 2\text{Br}$, 54%), 1643 ($M^+ \cdot 2\text{HBr} \cdot \text{Br}$, 100%), 1642 ($M^+ \cdot 3\text{HBr}$, 75%)
- 4: Ausb. 87%; Fp = 119–121 °C
- 5: Ausb. 93%; farbloses Öl
- 6: Ausb. 85%; Fp = 91–92.5 °C
- 8: Ausb. 75%; farbloser Schaum
- 9: Ausb. 75%; schwachgelber Schaum
- 10: Ausb. 78%; Fp = 68–69 °C

günstiger tiefer Einlagerung im Hohlraum von 1 dem Porphyrinring bis auf van-der-Waals-Abstand nähern können. Mit 1 wurde somit eine Modellverbindung synthetisiert, die – wie die natürlichen Cytochrom-P-450-Enzyme – polycyclische Arene an einer unpolaren Bindungsstelle nahe am Porphyrinsystem komplexiert.

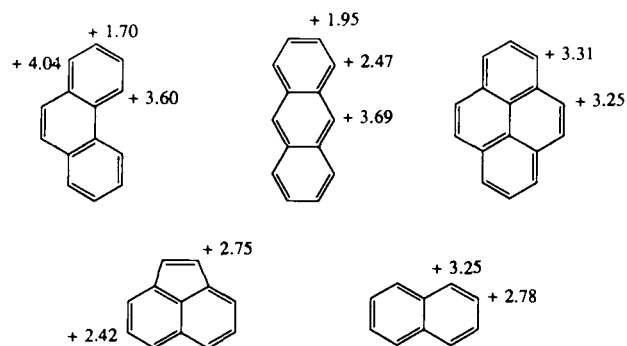
Erste Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften des Eisen(III)-porphyrinats 3 wurden mit dem sehr gut bindenden Acenaphthylen als Substrat (Tabelle 2) und Iodoso-

Tabelle 2. Assoziationskonstanten K_a und freie Bindungsenthalpien – ΔG^0 für die Aren-Komplexe des Porphyrin-Cyclophans 1 in $[\text{D}_4]\text{Methanol}/\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Essigsäure}$ (95:4.85:0.15 Vol.-%), $T = 293 \text{ K}$.

Gast	$K_a [\text{L mol}^{-1}] [\text{a}]$	$-\Delta G^0 [\text{kcal mol}^{-1}]$
Phenanthren	1330	4.19
Acenaphthylen	1050	4.05
Anthracen [b]	460	3.57
Naphthalin	330	3.38
Pyren	160	2.95

[a] Genauigkeit der K_a -Werte: $\pm 10\%$. [b] In $[\text{D}_4]\text{Methanol}/[\text{D}_6]\text{Me}_2\text{SO}/\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Essigsäure}$ (90:5:4.85:0.15 Vol.-%).

benzol als Sauerstoffüberträger in homogener Lösung in 2,2,2-Trifluorethanol durchgeführt^[18]. GC-MS und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analysen ergaben, daß Acenaphthylen ausschließlich an der C1-C2-Bindung, deren Reaktivität gegenüber Epoxidierungsreagentien zwischen der einer aromatischen und der einer olefinischen C-C-Bindung liegt^[19], angegriffen wird und sich dabei als Hauptprodukt Acenaphthen-1-on bildet. So konnte aus einer bei $T = 293 \text{ K}$ unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff gerührten Lösung von 3 (0.48 mm), Acenaphthylen (10.5 mm) und Iodosobenzol (11 mm), nach 4 h säulenchromatographisch Acenaphthen-1-on in 65% Ausbeute isoliert werden, was einer Wechselzahl (mol umgesetztes Substrat pro mol Katalysator) von ca. 14 entspricht. Die Reaktion verläuft anfänglich sehr schnell, wie Dünnschichtchromatogramme sofort nach Reaktionsbeginn zeigen. Iodosobenzol allein reagiert

Abb. 1. Für Sättigungskomplexierung berechnete Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta$ -Werte) der auswertbaren Protonensignale der Gastmoleküle in den Komplexen des Wirts 1; für experimentelle Details siehe Tabelle 2.

bei Raumtemperatur kaum mit Acenaphthylen (Umsatz < 1%). 2,2,2-Trifluorethanol ist ein außerordentlich gutes Lösungsmittel für Komplexierungen zwischen unpolaren Partnern und wird in seinem Vermögen, solche Prozesse zu fördern, nur von Wasser übertroffen^[20]. So wurde in UV-Titrationen, in denen die Abnahme der Intensität der Soret-Bande mit zunehmender Gastkonzentration ausgewertet wurde, die Assoziationskonstante für den High-spin-3-Phenanthren-Komplex in 2,2,2-Trifluorethanol (293 K) zu $K_a = 39\,500 \text{ L mol}^{-1}$ berechnet. Von Vorteil ist ebenfalls, daß dieses Lösungsmittel, im Gegensatz zu Methanol, nicht durch die katalytisch aktive höherwertige Oxoeisen-Zwischenstufe oxidiert wird^[21]. Dafür, daß tatsächlich supramolekulare Katalyse stattfindet, spricht, daß Phenanthren, ein stark, jedoch wahrscheinlich unproduktiv bindendes und deshalb wenig reaktives Aren, die Acenaphthen-1-on-Bildung hemmt. Wird die oben beschriebene Reaktion in Gegenwart von Phenanthren (9.9 mm) durchgeführt, so beträgt die Ausbeute an Acenaphthen-1-on nur 55%. In dem laut CPK-Modellen stark bevorzugten Komplex mit axialer Phenanthren-Einlagerung ist die reaktive C9-C10-Bindung dem katalytischen Zentrum abgewandt, und es kommt nur zu geringer Produktbildung (Umsatz $\approx 1\%$). Die Struktur des katalytisch aktiven Komplexes sowie den Mechanismus der durch 3 bewirkten Oxidation von Acenaphthylen aufzuklären, ist unser nächstes Ziel.

Eingegangen am 2. Oktober,
ergänzte Fassung am 24. November 1989 [Z 3572]

CAS-Registry-Nummern:

1, 124856-14-0; 2, 124856-24-2; 3, 124856-25-3; 4, 124856-15-1; 5, 124856-16-2; 6, 124856-17-3; 7, 92787-66-1; 8, 124856-18-4; 9, 124856-19-5; 10, 124856-20-8.

- [1] F. Diederich, H.-D. Lutter, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8438.
- [2] a) P. R. Ortiz de Montellano (Hrsg.): *Cytochrome P-450*, Plenum, New York 1986; b) F. P. Guengerich, T. L. MacDonald, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 9; c) S. D. Black, M. J. Coon, *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.* **60** (1987) 35; d) J. H. Dawson, *Science (Washington D.C.)* **240** (1988) 433.
- [3] C. Heidelberger, *Annu. Rev. Biochem.* **44** (1975) 79.
- [4] a) T. L. Poulos, B. C. Finzel, I. C. Gunsalus, G. C. Wagner, J. Kraut, *J. Biol. Chem.* **260** (1985) 16122; b) R. Raag, T. L. Poulos, *Biochemistry* **28** (1989) 917.
- [5] Modellsysteme mit Thiolat-Liganden: a) B. Stäubli, H. Fretz, U. Piantini, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1173; b) A. R. Battersby, W. Howson, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1266; c) J. P. Collman, S. E. Groh, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1391.
- [6] a) T. C. Bruce *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **31** (1987) 37; b) J. T. Groves, *J. Chem. Educ.* **62** (1985) 928; c) J. P. Collman, T. Kodadek, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2588; d) T. G. Traylor, F. Xu, *ibid.* **110** (1988) 1953; e) B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 578; f) D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 759.
- [7] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1032.

- [8] Übersicht über überbrückte Porphyrine: B. Morgan, D. Dolphin, *Struct. Bonding (Berlin)* 64 (1987) 115. Synthetische Porphyrin-Rezeptoren: a) M. C. Gonzalez, A. C. Weedon, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 602; b) A. D. Hamilton, J.-M. Lehn, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5158; c) J. T. Groves, R. Neumann, *ibid.* 111 (1989) 2900; d) J. S. Lindsey, P. C. Kearney, R. J. Duff, P. T. Tjivikua, J. Rebek, Jr., *ibid.* 110 (1988) 6575; e) Y. Aoyama, A. Yamagishi, M. Asagawa, H. Toi, H. Ogoshi, *ibid.* 110 (1988) 4076; f) R. Breslow, A. B. Brown, R. D. McCullough, P. W. White, *ibid.* 111 (1989) 4517; g) Y. Kuroda, T. Hiroshige, T. Sera, Y. Shirowa, H. Tanaka, H. Ogoshi, *ibid.* 111 (1989) 1912; h) T. Sasaki, E. T. Kaiser, *ibid.* 111 (1989) 380; i) I. O. Sutherland, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1547; j) H. L. Anderson, C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 226; k) K. Eshima, Y. Matsushita, E. Hasegawa, H. Nishide, E. Tsuchida, *Chem. Lett.* 1989, 381.
- [9] F. Diederich, *Angew. Chem.* 100 (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 362.
- [10] a) K. Korzekwa, W. Trager, M. Gouterman, D. Spangler, G. H. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4273; b) C. K. Chang, F. Ebina, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 778; c) J. R. L. Smith, P. R. Sleath, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1009.
- [11] M. T. Fisher, S. G. Sligar, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5018.
- [12] Elementaranalysen (C,H,N) und spektroskopische Daten (IR, 500 MHz-¹H-NMR, UV/VIS, EI-MS und FAB-MS) stützen die für neue Verbindungen vorgeschlagenen Strukturen; siehe auch Tabelle 1. Das Bis(hydrobromid) 3 wurde als Dihydrat analysiert.
- [13] F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2273.
- [14] a) J. E. Baldwin, M. J. Crossley, T. Klose, E. A. O'Rear III, M. K. Peters, *Tetrahedron* 38 (1982) 27; b) G. P. Arsenaault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4384.
- [15] G. M. Badger, R. A. Jones, R. L. Laslett, *Aust. J. Chem.* 17 (1964) 1157.
- [16] Die Konzentrationsbereiche in den ¹H-NMR-Titrationen wurden so gewählt, daß der Komplezierungsgrad des in konstanter Konzentration eingesetzten Arens ungefähr 20–90% betrug. Die Resonanzen der in Abbildung 1 gekennzeichneten Gastprotonen wurden ausgewertet, und die Bindungsdaten in Tabelle 2 sind gemittelte Werte. Beispiel: [1] = 1.16–15.9 mM und [Acenaphthylen] = 5.01 mM: 1-H: $\Delta\delta_{\text{max/beob.}} = 2.51$, $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}} = 2.75$; $K_a = 1029$. 4-H: $\Delta\delta_{\text{max/beob.}} = 2.22$, $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}} = 2.42$; $K_a = 1075$. $K_a(\text{Mittel}) = 1052 \text{ L mol}^{-1}$.
- [17] Macromodel Version 2.6, Professor W. C. Still, Columbia University, New York.
- [18] In 2,2,2-Trifluorethanol (ROH) liegt Iodobenzol wahrscheinlich als PhI(OH)OR vor; siehe: T. G. Traylor, J. C. Marsters, Jr., T. Nakano, B. E. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5537.
- [19] Die Hückel-Bindungsordnung der C1-C2-Bindung in Acenaphthylen (0.7956) liegt zwischen der von C-C-Bindungen in Benzol (0.6666) und Ethylen (1.000); E. Heilbronner, P. A. Straub: *Hückel Molecular Orbitals*, Springer, Berlin 1966.
- [20] D. B. Smithrud, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [21] Professor T. G. Traylor, University of California, San Diego, persönliche Mitteilung.

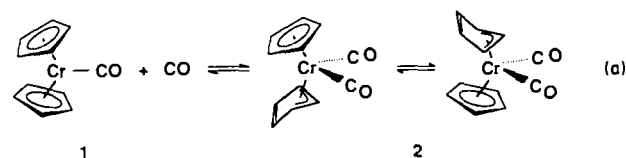
Hochdruck-NMR-Untersuchung von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]$; Hinweise auf einen konzentrierten Ringaustausch

Von John M. Millar, Rodney V. Kastrup, Suzanne Harris* und István T. Horváth*

Professor György Bor zum 65. Geburtstag gewidmet

Reversibles „Ring-Slippage“ von koordinativ gesättigten Sandwich- und Halbsandwich-Komplexen ist ein möglicher Weg zur Ligandenaktivierung in homogenkatalytischen Reaktionen^[1]. Die reversible Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})]$ 1 mit CO bei erhöhtem Druck [Gl. (a)] wurde kürzlich untersucht^[2]. Auf der Basis von Hochdruck-IR-spektroskopischen Daten wurde die Bildung der ringverschobenen Zwischenstufe $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]$ 2, in Analogie zu dem strukturell charakterisierten Komplex $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2]$ ^[3], angenommen. Wir be-

richten nun, daß in 2 ein konzentrierter Ringaustausch mit einer Aktivierungsenergie von $13.5 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ stattfindet, bei dem kein durch CO-Eliminierung induzierter $\eta^3\text{-}\eta^5$ - oder durch CO-Addition induzierter $\eta^5\text{-}\eta^3$ -Ring-Slippage beteiligt ist.



Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]$ mit CO bei 1.5 atm führt zu 1^[4], dessen ¹³C-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ein Signal bei $\delta = 75.9$ für die C_5H_5 -Liganden und ein weiteres bei $\delta = 263.1$ für den CO-Liganden zeigt (Abb. 1, oben); das ¹H-NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei $\delta = 4$ für die C_5H_5 -Liganden. Steigert man den CO-Druck auf 130 atm, nimmt die Intensität des Signals bei $\delta = 75.9$ im ¹³C-NMR-Spektrum ab, und es erscheint ein neues Singulett bei $\delta = 96.9$ (Abb. 1, Mitte); im ¹H-NMR-Spektrum tritt ein

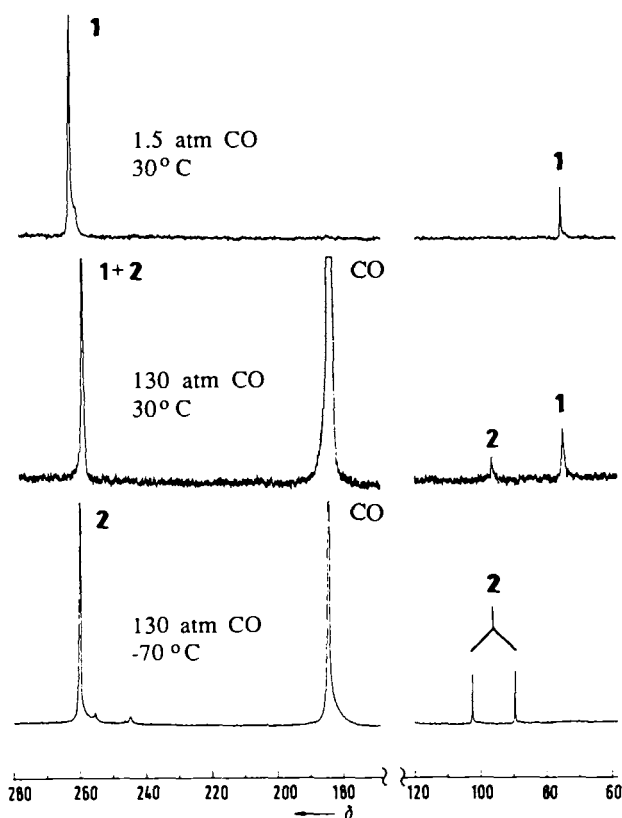


Abb. 1. Hochdruck-¹³C-NMR-Spektren von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]$ unter 1.5 atm ¹³CO bei 30 °C und unter 130 atm ¹³CO bei 30 °C und –70 °C. Die extrem schwachen Signale bei $\delta = 256$ und 245 im unteren Spektrum stammen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6]$ [2].

neues Singulett bei $\delta = 5.2$ auf, während die Intensität des Signals bei $\delta = 4$ abnimmt. Die neuen Resonanzen werden auf die Bildung von 2 zurückgeführt, welches bei Raumtemperatur Ringaustausch zeigt. Überraschenderweise existiert

* Dr. I. T. Horváth, Dr. S. Harris, Dr. J. M. Millar, Dr. R. V. Kastrup
Corporate Research Science Laboratories
Exxon Research and Engineering Company
Annandale, NJ 08801 (USA)