

- ried 1989, S. 35; T. Kimura, N. Chino, S. Kumagaye, H. Kuroda, I. Emura, S. Sakakibara, *Biochem. Soc. Trans.* 18 (1990) 1297.
- [5] H. Yasueda, K. Nagase, A. Hosoda, Y. Akiyama, *Biotechnology* 8 (1990) 1036.
- [6] a) H. Quadbeck-Seeger, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1177; b) E. Bayer, *ibid.* 103 (1991) 117 bzw. 30 (1991) 113.
- [7] E. Atherton, E. Brown, G. Priestley, R. C. Sheppard, B. J. Williams, in D. H. Rich, E. Gross (Hrsg.): *Peptides: Synthesis, Structure, Function*, Pierce Chemical Company, Rockford, IL, USA 1981, S. 163; E. Atherton, A. Dryland, R. C. Sheppard, J. D. Wade, in V. J. Hruby, D. H. Rich (Hrsg.): *Peptides: Structure and Function*, Pierce Chemical Company, Rockford, IL, USA 1983, S. 45.
- [8] K. Barlos, D. Gatos, J. Kallitsis, G. Papaphotou, P. Sotiriou, Y. Wenquing, W. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 3943; K. Barlos, D. Gatos, S. Kapolos, G. Papaphotou, W. Schäfer, Y. Wenquing, *ibid.* 30 (1989) 3947.
- [9] K. Barlos, D. Gatos, J. Kallitsis, D. Papaioannou, P. Sotiriou, W. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 1031; K. Barlos, D. Gatos, J. Hondrelis, J. Matsoukas, G. J. Moore, W. Schäfer, P. Sotiriou, *ibid.* 1989, 951.
- [10] A. A. Haritos, G. J. Goodall, B. L. Horecker, *Methods Enzymol.* 116 (1985) 255.
- [11] L. X. Pan, A. A. Haritos, J. Wideman, T. Komiyama, M. Chang, S. Stein, S. B. Salvin, B. L. Horecker, *Arch. Biochem. Biophys.* 250 (1986) 198.
- [12] W. H. Eschenfeldt, R. E. Manrow, M. S. Krug, S. L. Berger, *J. Biol. Chem.* 264 (1989) 7546.
- [13] A. A. Haritos, O. Tsolas, B. L. Horecker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81 (1984) 1391.
- [14] J. Caldarella, G. J. Goodall, A. M. Felix, E. P. Heimer, S. B. Salvin, B. L. Horecker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 80 (1983) 7424.
- [15] C. N. Baxevanis, G. J. Reclos, H. Papamichail, C. G. Tsokos, *Immunopharmacol. Immunotoxicol.* 9 (1988) 429.
- [16] C. N. Baxevanis, G. J. Reclos, M. Economou, P. Arsenis, A. Katsiyannis, K. Seferiades, G. Papadopoulos, O. Tsolas, M. Papamichail, *Immunopharmacol. Immunotoxicol.* 10 (1988) 443.
- [17] C. N. Baxevanis, E. Anastasopoulos, G. J. Reclos, M. Papamichail, *J. Neuroimmunol.* 27 (1990) 141.
- [18] A. R. Sturlati, R. E. Manrow, S. L. Berger, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 88 (1991) 253.

**1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Sein Cluster-Anion  $[V_{34}O_{82}]^{10-}$  weist angenäherte  $D_{2d}$ -Symmetrie auf (Abb. 1a) und besteht aus einer ellipsoidförmigen  $V_{30}O_{74}$ -Hülle, die durch Verknüpfung von 30 tetragonalen  $VO_5$ -Pyramiden gebildet wird, und einem zentralen  $\{V_4O_4\}O_4$ -Kubus. Dies bedeutet, daß durch Verknüpfung der  $VO_5$ -Pyramiden eine Schale resultiert, die sich dem verzerrten, zentralen  $V_4O_4$ -Kubus (und dessen vier terminalen O-Atomen, Abb. 1b) anpaßt. Die beiden identischen Hälften der  $V_{30}O_{74}$ -Schale sind, der Geometrie des zentralen Kubus entsprechend, um 90° gegeneinander gedreht (Abb. 1a).

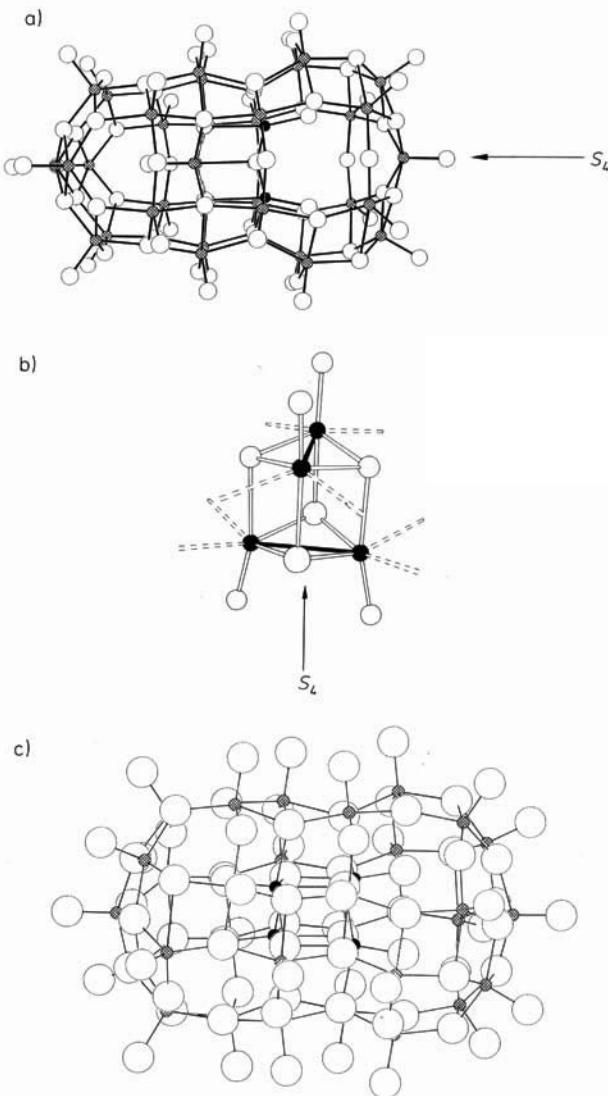
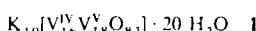


Abb. 1. a) Struktur des  $[V_{34}O_{82}]^{10-}$ -Anions in Kristallen von **1** (Blickrichtung senkrecht zur virtuellen  $S_4$ -Achse); b) Struktur der zentralen  $\{V_4O_4\}O_4$ -Einheit von **1** ( $V^{IV}-\mu-O$  192–196 und 220–222 pm) mit zwei (hervorgehobenen) V-V-Bindungen (265 pm) und angedeuteten V-O-Bindungen zur Schale (205–210 pm; mit angenäherter  $D_{2d}$ -Symmetrie entsprechend der Drehung der beiden Clusterschalen gegeneinander); c) Darstellung der (approximativ) Schichten der O-Atome von **1** (zur Verdeutlichung des Überganges zur Festkörperstruktur; Blickrichtung senkrecht zur virtuellen  $S_4$ -Achse, aber gegenüber a) um 45° gedreht). V = grau,  $V^{IV}$  = schwarz, O = weiß.

## Bildung einer Clusterhülle um einen zentralen Cluster durch einen „Selbstorganisationsprozeß“: das gemischtvalente Polyoxovanadat $[V_{34}O_{82}]^{10-}$ \*\*

Von Achim Müller\*, Ralf Rohlfing, Joachim Döring und Michael Penk

Das Studium der Eigenschaften gemischtvalenter Spezies ist für die Katalyseforschung, die Geo- und vor allem die Biochemie, aber auch allgemein für die Materialwissenschaften von Bedeutung<sup>[1, 2]</sup>. Die Titelverbindung, ein hochnukleares, gemischtvalentes binäres Cluster-Anion, konnte als Kaliumsalz **1**, das topologisch, magnetochemisch und durch die Präformation einer Festkörperstruktur von Interesse ist, durch Reduktion einer wäßrigen Kaliumvanadatlösung her-



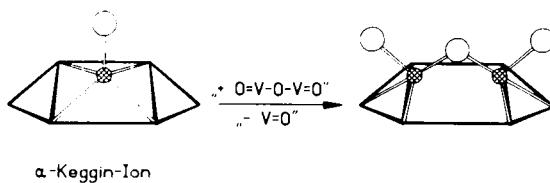
gestellt und durch Elementaranalyse (einschließlich manometrischer Titration des  $V^{IV}$ -Gehaltes und thermogravimetrischer Kristallwasserbestimmung), IR-spektroskopische und magnetische Messungen sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> charakterisiert werden.

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. R. Rohlfing, Dr. J. Döring, Dipl.-Chem. M. Penk  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, W-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Für die Durchführung magnetischer Messungen danken wir den Herren Prof. Dr. K. Wieghardt, Prof. Dr. W. Haase, Prof. Dr. E. Pedersen und für die Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse Herrn Dr. H. Böge.

Topologisch läßt sich das Anion vereinfacht wie folgt beschreiben: Jede der  $V_{15}O_{37}$ -Hälften enthält 20 der 24 O-Atome des für viele Aspekte der Polyoxometallat-Chemie grundlegenden  $O_{24}$ -Rhombenkuboktaeders (mit zwölf quadratischen {110}- und sechs {100}-Flächen sowie acht {111}-

Dreiecken), den die  $\mu_2$ -O-Atome z. B. im  $\alpha$ -Keggin-Ion bilden<sup>[4]</sup>. Neun der zwölf im Keggin-Ion besetzten  $\{110\}$ - und zwei der im Keggin-Ion unbesetzten  $\{100\}$ -Flächen überdacht eine V=O-Gruppe. Zusätzlich tritt eine neuartige Form der Überdachung<sup>[4]</sup> auf: Über zwei  $\{110\}$ -Flächen des Keggin-Ions mit jeweils zwei angrenzenden  $\{111\}$ -Dreiecken ist die V=O- durch eine O=V—O—V=O-Gruppe ersetzt.



Bemerkenswert ist ebenfalls, daß das Anion mit Ausnahme von zwei  $\{V_3O_7\}$ -Einheiten an den Polen als verzerrter Ausschnitt des NaCl-Gitters (das auch in der  $VO_x$ -Defektstruktur vorliegt, vgl. [6]) betrachtet werden kann. Dabei bilden die Sauerstoffatome näherungsweise eine kubisch dichteste Packung, deren oktaedrische Lücken die V-Zentren besetzen, allerdings erwartungsgemäß jeweils in Richtung aller terminalen O-Atome deutlich verschoben (Übergang zur Festkörperstruktur; Abb. 1 c).

In der formal neutralen, zentralen  $\{V_4O_4\}O_4$ -Einheit liegen nach den berechneten Bindungsvalenzsummen<sup>[5]</sup> vier lokalisierte  $V^{IV}$ -Zentren vor, die entsprechend einem „exact electron count“ zwei kovalente V-V-Bindungen von 265 pm Länge bilden (Abb. 1 b). Neuartig sind auch die vier terminalen V=O-Bindungen (162–166 pm) des eingeschlossenen Kubus, die einen „Cluster in einem Cluster“ stabilisieren (Zusammenhang mit der Bildungstendenz vgl. unten).

Dagegen liegen die V-V-Abstände der Schale (Tabelle 1) im Bereich der Werte für die meisten bekannten reduzierten Polyvanadate<sup>[4]</sup>. Die Bindungsvalenzsummen für die V-Atome der Schale zeigen eine „Delokalisierung“ der restlichen 12  $V^{IV}$ -Zentren an (die manganometrische Titration liefert 16  $V^{IV}$ -Zentren pro Formeleinheit)<sup>[5]</sup>, wobei, wie in fast allen anderen reduzierten V-O-Clustern<sup>[4]</sup>, eine antiferromagnetische Kopplung vorliegt (Tabelle 1).

Die Spin-Spin-Kopplung im zentralen Kubus sollte aufgrund der zwei sehr kurzen V-V-Abstände (Quasi-Diamagnetismus) mit der im monoklinen  $VO_2$ <sup>[6]</sup> vergleichbar sein und ausgeprägter als in dem exakt sechs sehr stark antiferromagnetisch gekoppelte  $V^{IV}$ - $V^{IV}$ -Paare („schwache chemische Bindung“<sup>[7]</sup>) enthaltenden  $\{V_{19}O_{41}(OH)_9\}^{8-}$ -Cluster in **2**<sup>[8, 9]</sup> (Zahl der  $V^{IV}$ - $V^{IV}$ -Paare =  $n/2$  (!),  $n$  = Zahl der 3d-Elektronen), wobei **2** sieben weitere lokalisierte  $V^{IV}$ -Zentren enthält<sup>[10]</sup>.

Eine relativ große Zahl vergleichbarer V-V-Abstände führt, wie in vielen bekannten V-O-Clustern, z. B. dem  $\{V_{18}O_{42}(SO_4)\}^{8-}$ -Anion in **3**<sup>[11]</sup>, zu schwächerer antiferromagnetischer Kopplung, d. h. mit sinkender Temperatur zu einer geringfügigeren Erniedrigung des  $\mu_{eff}$ -Wertes (hier gilt:  $n/2 <$  Zahl der etwa äquivalenten V-V-Kontakte). Dies gilt gleichermaßen für die Schale von **1**, aber auch für den Gesamtmagnetismus der Verbindung (wegen des Quasi-Diamagnetismus der zentralen Einheit!). Die Anionen in **1**, **2** und **3** sind *molekulare* elektronische Modelle für die monokline und die tetragonale  $VO_2$ -Phase<sup>[6]</sup>; für die tetragonale Phase wegen der Leitungselektronen und dem daraus resultierenden, praktisch  $T$ -unabhängigen Landau-Diamagnetismus und Pauli-Paramagnetismus – beide allerdings mit relativ geringem Beitrag – jedoch nur begrenzt. Die relevanten Abstände und  $\mu_{eff}$ -Daten für alle diskutierten Spezies sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Beziehungen zwischen V-V-Abständen und magnetischen Eigenschaften von V-O-Spezies.

V-O-Spezies	V-V-Abstände [pm]	$\mu_{eff}$ [ $\mu_B$ ] (in Klammern pro $V^{IV}$ -Zentrum) [f]
$K_{10}[V_{34}O_{82}] \cdot 20 H_2O$ <b>1</b>	265 (zwei $V^{IV}$ - $V^{IV}$ -Paare im Kubus) [a] 292–315 (V <sup>IV</sup> -V <sup>V</sup> -Schale) [b]	4.8 (1.2) bei 290 K 3.8 (1.0) bei 80 K (schwache $T$ -Abhängigkeit) [c]
$(NH_4)_n[V_{18}O_{41}(OH)_9] \cdot 11 H_2O$ [8] <b>2</b>	290–300 (sechs $V^{IV}$ - $V^{VI}$ -Paare) [a] 330–360 (V <sup>IV</sup> -V <sup>IV</sup> , V <sup>IV</sup> -V <sup>V</sup> )	3.1 (0.9) bei 290 K 1.1 (0.3) bei 80 K (starke $T$ -Abhängigkeit) [c]
$(NH_4)_n[V_{18}O_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$ [11] <b>3</b>	291 [b] (keine lokalisierten V <sup>IV</sup> -V <sup>IV</sup> -Paare) [d]	4.0 (1.2) bei 290 K 2.8 (0.8) bei 80 K (schwache $T$ -Abhängigkeit) [c]
$VO_2$ (monoklin, 298 K) [14]	262 (V <sup>IV</sup> -V <sup>IV</sup> -Paare) [a] 317 (zwischen den Paaren)	0.4 bei 293 K [6, 15]
$\Delta$		$\Delta$ (starke $T$ -Abhängigkeit beim Phasenübergang)
$VO_2$ (tetragonal, 351 K) [14]	285 (keine Paare)	1.4 [c] bei 353 K [6, 15]

[a] Zahl der Paare =  $n/2$  mit  $n$  = Zahl der 3d-Elektronen und praktisch kovalenter Bindung bei **1** und monoklinem  $VO_2$ . [b] Sowie längere Abstände. [c] Diese Arbeit. [d] 12 nicht lokalisierte  $V^{IV}$ -Zentren; in  $Na_n[V_{18}O_{42}H_4(VO_4)] \cdot 21 H_2O$  [10] liegen wie im tetragonalen  $VO_2$  nur lokalisierte  $V^{IV}$ -Zentren in der Schale vor (Zahl der Elektronen  $n$  = Zahl der V-Zentren). [e] Der relativ geringe Anteil an Pauli-Paramagnetismus ist proportional der Zustandsdichte der Leitungselektronen an der Fermi-Kante, wobei die  $T$ -Abhängigkeit von  $\chi$  oberhalb des Phasenübergangs auch das Vorliegen starker Austauschwechselwirkungen beweist [6]. [f] Korrektur auf diamagnetische, aber nicht TIP-Anteile.

Die Variationsbreite von schwachen Austauschwechselwirkungen (bei **3** und der Mehrzahl der bekannten V-O-Spezies<sup>[4]</sup>), über starke Austauschwechselwirkungen (bei **2**) zu relativ starken kovalenten Bindungen (bei **1** und monoklinem  $VO_2$ ) ist bei Clustern mit ausschließlich „klassischen“ Liganden wie  $O^{2-}$  einmalig. Die magnetischen Eigenschaften korrelieren eindeutig mit den *Abstandsdaten* und mit dem Vorhandensein von  $V^{IV}$ - $V^{IV}$ -Paaren (als „Spin-Fallen“).

Allgemein lassen sich sehr unterschiedliche hochnukleare V-O-Cluster durch Verknüpfung einer von tetragonalen  $VO_5$ -Pyramiden gebildeten Clusterschale um eine zentrale Einheit (Templat) erzeugen, die entweder vorgegeben wird<sup>[4]</sup> oder sich wie hier bei der Synthese bildet. Im vorliegenden Fall wird die ellipsoidförmige Struktur sowie das verzerrte V-O-Gitter vom NaCl-Typ durch das formal neutrale  $\{V_4O_4\}O_4$ -Zentrum (mit der Stöchiometrie des amphoteren  $VO_2$ !) bestimmt. Letzteres bildet sich wahrscheinlich aus der Reaktionslösung unter Ankopplung an die Schale und beeinflußt dann als isoliert nicht existierendes „Pseudo-Templat“ in einem Selbstorganisationsprozeß<sup>[16]</sup> die Struktur der Clusterschale entsprechend seiner Größe und Form, wobei die Clusterschalenhälften um 90° gegeneinander verdreht sind (Abb. 1 a, b). Dabei wird gleichzeitig die Symmetrie der zentralen Einheit von  $T_d$  auf näherungsweise  $D_{2d}$  erniedrigt.

Die  $VO^{n+}$ -Einheit ähnelt in ihrem chemischen Verhalten  $Fe^{n+}$ -Zentren (vgl. den biochemisch relevanten Einbau von  $VO^{2+}$  in die biologischen Fe-Transport- und Speicherproteine Transferrin bzw. Ferritin<sup>[12]</sup> sowie die Existenz von aggregierten Fe-O-Clustern im Ferritin mit ca. 4000 Fe-Zentren). Es wäre daher auch interessant, hochnukleare gemischte V/Fe-O-Cluster zu synthetisieren. In diesem Zusammenhang sollte hervorgehoben werden, daß das Verständnis mechanistischer Aspekte der Wirkungsweise von Transferrin und Ferritin auch vom medizinischen Standpunkt von grundsätzlicher Bedeutung ist<sup>[13]</sup>.

## Experimentelles

3.45 g  $\text{KVO}_3$  (25.0 mmol) werden in einem mit einem Uhrglas bedeckten 100-mL-Erlenmeyerkolben bei 90 °C in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Erst wenn eine klare Lösung entstanden ist, wird diese mit 182  $\mu\text{L}$  reinem Hydraziniumhydroxid (3.75 mmol) versetzt und bei 90 °C belassen. Nach 1 h wird der pH-Wert der nunmehr tief schwarzen Lösung durch Zugabe von Eisessig auf 3.8 erniedrigt. Die Lösung wird nach weiteren 2 h heiß filtriert, das Filtrat für 3 h bei 90 °C belassen und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach 1 d werden die ausgefallenen schwarzen, nadelförmigen Kristalle abfiltriert, mit wenig 50 proz. wäßrigem 2-Propanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: ca. 1 g (35% der Theorie bezogen auf V). IR-Daten (Festkörper-KBr-Preßling):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 990 (vs, Hülle), 890 (s, Kubus) ( $\nu(\text{V}=\text{O}_{\text{term}})$ ); 745 (s), 615 (vs) ( $\nu_{\text{as}}(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ ).

Eingegangen am 12. November 1990 [Z 4275]

CAS-Registry-Nummern:

I, 132938-06-8; K<sub>3</sub>(Et<sub>3</sub>NH)<sub>5</sub>[V<sub>34</sub>O<sub>82</sub>], 133039-81-3;  $\text{KVO}_3$ , 13769-43-2.

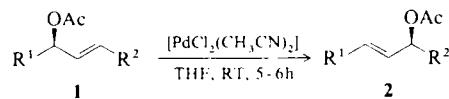
- [1] D. B. Brown (Hrsg.): *Mixed-Valence Compounds. Theory and Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology*, Reidel, Dordrecht 1980.
- [2] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1045.
- [3] 1:  $P_1$ ,  $a = 1267.9(6)$ ,  $b = 1755.3(8)$ ,  $c = 2366.6(6)$  pm,  $\alpha = 73.36(3)$ ,  $\beta = 86.36(3)$ ,  $\gamma = 76.83(3)$ ,  $V = 4914(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{rel}} = 2.57 \text{ g cm}^{-3}$ ; Lösung mit Direkten Methoden,  $R = 0.083$  für 8551 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ). Einige der V-Zentren zeigen einen Übergang von verzerrt quadratisch-pyramidaler zu verzerrt tetraedrischer Koordination mit einer zusätzlichen längeren Bindung und vier zeigen in geringem Umfang eine Fehlordnung von Pyramiden und verzerrten Tetraedern. Das ebenfalls von uns hergestellte  $\text{K}_3(\text{NEt}_3\text{H})_5[\text{V}_{34}\text{O}_{82}] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  zeigt diese Fehlordnung nicht, aber eine sehr starke, nicht auflösbar Fehlordnung im Kationen-/Kristallwasser-Gitter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55095, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] a) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 34; b) A. Müller, M. Penk, R. Rohrling, E. Krickemeyer, J. Döring, *ibid.*, 102 (1990) 927 bzw. 29 (1990) 926, zit. Lit.; c) A. Müller, J. Döring, H. Bögge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 273.
- [5] Die Bindungsvalenzsummen für die V-Atome wurden nach der Formel  $\sum n_i = \sum (d(\text{V}-\text{O}_i) \cdot 178)^{-5.15}$  (vgl. I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1957) berechnet ( $\text{V}_4\text{O}_4$ -Kubus: 4.1).
- [6] Im monoklinen  $\text{VO}_2$  (Tieftemperatur-Modifikation mit verzerrter Rutilstruktur) sind die V-V-Abstände entlang der  $c$ -Achse nicht wie im  $\text{TiO}_2$  gleich lang, sondern alternierend kurz und lang (kovalente  $\text{V}^{\text{IV}}\text{-V}^{\text{IV}}$ -Bindung und infolgedessen findet man sehr geringe und nahezu  $T$ -unabhängige  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte; vgl. bekannte Werte für Polyacetylen). Beim Erhitzen über 67.5 °C „zerbrechen“ die  $\text{V}^{\text{IV}}\text{-V}^{\text{IV}}$ -Paare, mit Konsequenzen für die Struktur (Übergang in die tetragonale Rutilstruktur des  $\text{VO}_2$  mit antiferromagnetischem Verhalten), den Magnetismus (Sprung für  $\chi$  bzw.  $\mu_{\text{eff}}$ ; Tabelle 1), die Leitfähigkeit (Übergang vom Halbleiter in einen metallischen Leiter) und andere physikalische Eigenschaften. Faszinierend ist auch der „mechanische Bruch“ der V-V-Bindungen bei sehr kleinen Teilchen, was sich bei monoklinem  $\text{VO}_2$  in einem Anstieg der Suszeptibilität äußert. V-O-Phasen einschließlich der Defektsysteme  $\text{VO}_x$  ( $x = 0.8 - 1.3$ ) sind unter physikalischen Gesichtspunkten von außerordentlichem Interesse (vgl. D. L. Kepert: *The Early Transition Metals*, Academic Press, London 1972, S. 192; J. B. Goodenough: *Les Oxydes Des Métaux De Transition*, Gauthiers-Villards, Paris 1973, S. 143, 297; A. Wold in L. V. Interrante (Hrsg.): *Extended Interactions between Metal Ions in Transition Metal Complexes* (ACS Symp. Ser. 5 (1974) 5); P. A. Cox: *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Oxford 1987, S. 173).
- [7] W. E. Hatfield in R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn (Hrsg.): *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, Reidel, Dordrecht 1985, S. 558.
- [8] A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1719.
- [9] In diesem Fall läßt sich der Magnetismus mit dem Hamilton-Operator  $H = -2\sum J_{i,i+1} \cdot \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1}$  beschreiben. Die Kopplungskonstante  $J$  ist ein Maß für die Stärke der Austauschwechselwirkung (vgl. F. E. Mabbs, D. J. Machin: *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London 1973, S. 177).
- [10] Die strukturbedingte „Bildung“ von  $\text{V}^{\text{IV}}\text{-V}^{\text{IV}}$ -Paaren (jedoch ohne starke kovalente Bindung) wie in **2** bewirkt allgemein eine signifikant stärkere Temperaturabhängigkeit der  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte, so daß zwar bei niedrigen, jedoch für den Magnetochemiker immer noch relativ hohen Temperaturen fast ausschließlich der  $S = 0$  (Singulett)-Zustand populiert ist (Tabelle 1: entsprechend relativ großer Energieunterschied zwischen dem Tripletts- und Singulett-Zustand (Paar-Betrachtung), was eine hohe Néel-Temperatur ( $T_N(2) > 300$  K) zur Folge hat und einem großen  $J$ -Wert entspricht).
- [11] A. Müller, J. Döring, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Chimia* 42 (1988) 300.

- [12] D. Rehder, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 148.
- [13] Siehe beispielsweise M. de Soua, J. H. Brock (Hrsg.): *Iron in Immunity, Cancer and Inflammation*, Wiley, New York 1989.
- [14] J. M. Longo, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 420; K. V. K. Rao, S. V. N. Naidu, L. Iyengar, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 23 (1967) 1380.
- [15] W. Rüdorff, G. Walter, J. Stadler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 297 (1958) 1.
- [16] Zu Selbstorganisationsphänomenen (theoretische Aspekte und Beispiele in der Chemie) vgl. I. Prigogine: *From Being to Becoming. Time and Complexity in the Physical Sciences*, Freeman, New York 1980, sowie A. Dress, H. Hendrichs, G. Küppers (Hrsg.): *Selbstorganisation*, Piper, München 1986 (mit allgemeiner Definition der Selbstorganisation im Artikel von B. O. Küppers, S. 81). Der Begriff Selbstorganisation wird hier für den spontanen Aufbau geordneter Strukturen verwendet, bei dem eine primär gebildete Einheit einen „verstärkenden“ und dirigierenden Einfluß auf die Folgeprozesse ausübt (vgl. auch J.-M. Lehn, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 89).

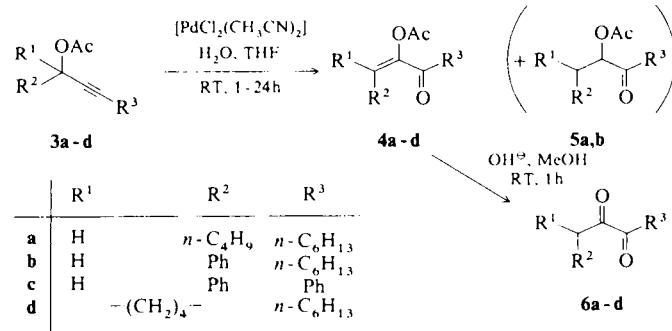
## Palladium(II)-induzierte Umwandlung von $\alpha$ -Acetoxyalkinen in $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte $\alpha$ -Acetoxyketone; ein neuartiger Zugang zu $\alpha$ -Diketonen

Von Rainer Mahrwald und Hans Schick\*

Allylacetate vom Typ **1** lassen sich in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur (RT) in Gegenwart von Bis(acetonitril)-palladium(II)-chlorid in einer Gleichgewichtsreaktion in die isomeren Allylacetate vom Typ **2** umlagern<sup>[11]</sup>. Diese unter



Chiralitätstransfer ablaufende [3,3]-sigmatrope Umlagerung wurde unter anderem für den Aufbau der (1E,3S)-3-Hydroxyoct-1-enyl-Seitenkette von Prostaglandinen verwendet<sup>[2-6]</sup>. Bei unseren diesbezüglichen Untersuchungen machten wir die Zufallsbeobachtung, daß sich ein Propargylacetat ( $\alpha$ -Acetoxyalkin) vom Typ **3** in ein  $\alpha$ -Acetoxyenon vom Typ **4** umwandeln läßt. Da das Verhalten von  $\alpha$ -Acetoxyalkinen vom Typ **3** unter den angegebenen Bedingungen bisher nicht systematisch untersucht worden zu sein schien<sup>[7-9]</sup>, wendeten wir uns diesem Problem zu.



Die  $\alpha$ -Acetoxyalkine **3a-d** wandeln sich bei 20 °C beim Behandeln mit einer äquimolaren Menge Bis(acetonitril)palladium(II)-chlorid in wasserhaltigem Tetrahydrofuran innerhalb von drei Stunden in die  $\alpha$ -Acetoxyenone **4a-d** um. Die Ausbeuten an reinen Produkten betragen 45–75 %. Die Reaktion ist mit der Abscheidung von metallischem Palladium

[\*] Prof. Dr. H. Schick, Dr. R. Mahrwald  
Zentralinstitut für Organische Chemie  
Rudower Chaussee 5, D-1199 Berlin-Adlershof.