

esters, der als Racemat angeboten wird, bevorzugt einbauen. Die Reaktionen von $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Rh}(\text{L-Ala-Gly-OMe} - \text{H}^+)]$ mit D,L-Leu-OMe und D,L-Ser-OMe deuten darauf hin, daß die Tripeptidester L-Leu-L-Ala-Gly-OMe bzw. L-Ser-L-Ala-Gly-OMe etwa rascher am Komplex entstehen als die entsprechenden Diastereoisomere D-Leu-L-Ala-Gly-OMe bzw. D-Ser-L-Ala-Gly-OMe.

Experimentelles

Zu 0.20 mmol (84 mg) **1a** (dargestellt aus $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\}_2$) [12], Gly-Gly-OMe · HCl und zwei Äquivalenten NaOMe in Methanol und 0.21 mmol (32 μL) L-Leu-OMe in 5 mL absolutem Methanol gibt man 1.00 mmol (139 μL) NEt_3 . Nach 15 h Rühren bei 20°C wird auf ca. 0.5 mL eingeeignet und der orangefarbene Komplex durch Zugabe von 20 mL Ether und 30 mL Hexan ausgefällt. Der isolierte und getrocknete Komplex **3c** (Ausbeute 92%) wird in 5 mL 0.2 n methanolischer HCl aufgenommen, die Lösung auf ca. 1.5 mL eingeeignet und 2 h bei -78°C aufbewahrt. Der Niederschlag von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\}_2$ wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung auf ca. 0.5 mL eingeeignet und mit 50 mL Ether versetzt. Man kühl dann in flüssigem Stickstoff bis zum Erstarren der Lösung und läßt unter Röhren auf Raumtemperatur auftauen. Das ausgefallene Tripeptidester-Hydrochlorid wird abzentrifugiert, mit 30 mL CHCl_3 /Hexan (1/1) gewaschen und aus Methanol/Ether umgesetzt (Ausbeute 61% bezogen auf **1a**). - $^1\text{H-NMR}$ von L-Leu-Gly-Gly-OMe · HCl [13] (400 MHz, CD_3OD , 22°C, TMS): $\delta = 3.92$ (m, 1H, teilweise verdeckt; Leu- α), 1.7 (m, 3H; $\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (m, 6H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.92, 4.05 (d, $^{2}\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 16.3$ Hz, 1H; NHCOCH_2 , diastereotrop), 3.98 (s, 2H; $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 3.72 (s, 3H; CO_2CH_3). Aminosäureanalyse [14]: Leu_{0.8}Gly₂, DC($n\text{BuOH}/\text{Eisessig}/\text{Wasser}$ 4/1/1; Kieselgel): $R_f = 0.47$. Gaschromatographischer Racemattest [15]: 1.5% D-Leu-OMe. Racemattest für aus **3b** isoliertes L-Ala-Gly-Gly-OEt · HCl: 1.0% D-Ala.

Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})(\text{L-Ala-Gly-OMe}-\text{H}^+)]$ mit D,L-Leu-OMe oder D,L-Ser-OMe wurde analog wie für **3c** durchgeführt. Die Reaktionszeiten wurden so bemessen, daß nur ein kleiner Teil des zugesetzten Aminosäureesters abreagiert. Nach 3.5 bzw. 2 h wurden die Komplexe isoliert und mit 0.2 n methanolischer HCl-Lösung versetzt. In den abgespaltenen Peptidestern (nicht umgesetzter Serinmethylester konnte nicht quantitativ vom Komplex abgetrennt werden) wurden die Aminosäureverhältnisse Leu_{0.15}Ala_{0.96}Gly_{1.00} bzw. Ser_{0.60}Ala_{0.98}Gly_{1.00} bestimmt und L-Anteile von L-Leu (52.3%), L-Ala (99.1%) bzw. L-Ser (61.3%) und L-Ala (99.1%) festgestellt.

Eingegangen am 25. April 1991 [Z 4594]

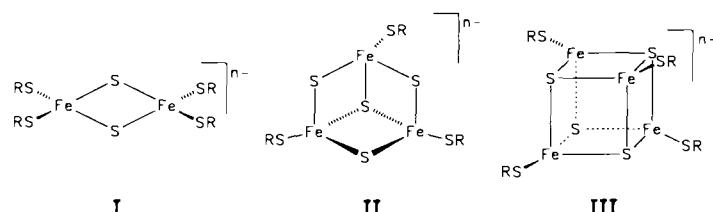
CAS-Registry-Nummern:

- 1a**, 136504-60-4; **1b**, 136504-61-5; **2**, 136504-62-6; **3a**, 136504-63-7; **3b**, 136504-64-8; **3c**, 136504-65-9; **3d**, 136504-66-0; **3e**, 136504-67-1; **4a**, 136504-68-2; **4b**, 136504-69-3; **5**, 136504-70-6; **6**, 136504-71-7; Gly-OEt, 459-73-4; L-Ala-OMe, 10065-72-2; L-Leu-OMe, 2666-93-5; L-Asp(OMe)₂, 6384-18-5; L-Ser-OMe, 2788-84-3; Gly-Gly-OMe · HCl, 2776-60-5; Gly-Gly-Gly-OMe · HCl, 39692-67-6; L-Ala-Gly-Gly-OEt · HCl, 96606-86-9; $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\}_2$, 125611-06-5; L-Leu-Gly-Gly-OMe · HCl, 136504-73-9; D,L-Leu-OMe, 18869-43-7; D,L-Ser-OMe, 2104-89-4; $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Rh}(\text{L-Ala-Gly-OMe} - \text{H}^+)]$, 136504-72-8; L-Leu-L-Ala-Gly-OMe, 136504-74-0; L-Ser-L-Ala-Gly-OMe, 53412-28-5.
- [4] H. Schmidt, Diplomarbeit, Universität München 1984; M. Maurus, Diplomarbeit, Universität München 1991.
- [5] M. G. Schwendiger, B. M. Rode, *Anal. Sci.* 5 (1989) 411; B. M. Rode, *Spektrum Wiss.* 1991, Nr. 3, S. 26; B. M. Rode, M. G. Schwendiger, *Origins Life Evol. Biosphäre* 20 (1990) 401.
- [6] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* 123 (1990) 767; W. Beck, W. Petri, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) C40. Vgl. auch D. Carmona, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. P. Lamata, E. San Jose, *ibid.* 396 (1990) C17.
- [7] a) In **3-5** (CD_3OD -Lösung, 20°C) ist die Epimerisierung am Metallatom rasch auf der NMR-Zeitskala. Dagegen lassen sich bei den Komplexen $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{M}(\text{L-Aminosäureanion})]$, M = Rh, Ir, die erwarteten Diastereoisomere (S_cR_m, S_cS_m) NMR-spektroskopisch nachweisen [6]; b) Wir fanden, daß auch entsprechende Komplexe mit koordiniertem Glycinamid und Glycinat als zweizähnigen Liganden mit α -Aminosäureestern nach diesem Prinzip reagieren.
- [8] B. Wagner, R. Krämer, W. Beck, unveröffentlicht. Die Darstellung und Struktur des vergleichbaren Komplexes $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)(\text{Cl})\text{Ru}(\text{Gly-Gly-Gly-OH} - \text{H}^+)]$ wurde beschrieben: W. S. Sheldrick, S. Heeb, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) 357.
- [9] K. Sünkel, R. Krämer, W. Beck, unveröffentlicht.
- [10] C. Robl, R. Krämer, W. Beck, unveröffentlicht.
- [11] Wie in freien Peptiden sind auch koordinierte, deprotonierte Peptid-N-Atome gewöhnlich planar umgeben: H. C. Freeman, *Adv. Protein Chem.* 22 (1967) 257; H. Sigel, R. B. Martin, *Chem. Rev.* 82 (1982) 385; S. H. Laurie in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford 1987, S. 759.
- [12] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5970; B. L. Booth, R. N. Haszeldine, M. Hill, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1299.
- [13] Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten ähneln denen von Leu-Gly-GlyOH · HCl. Vgl. M. Anteunis, R. Callens, *J. Magn. Reson.* 15 (1974) 317.
- [14] Hydrolyse mit halbkonzentrierter Salzsäure; Aminosäureanalysator Biotronic LC 6001.
- [15] Die Racematt-Tests wurden mit den N-(Pentafluorpropionyl)aminosäure-propylestern an Chirasil-Val® (Carlo Erba HR GC 4160) durchgeführt: H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr.* 167 (1978) 187.
- [16] I. Zahn, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 412 (1991) 397.

$[\{\text{Fe}(\mu^-\text{S}_4)\}_2(\mu\text{-S}_2)]$: Ein Modellkomplex für [Fe-S]-Enzyme mit einem neuen Typ von [2Fe-2S]-Zentrum **

Von Dieter Sellmann*, Günter Mahr und Falk Knoch

Enzyme mit Eisen-Schwefel-Zentren sind in der belebten Natur nahezu allgegenwärtig und finden sich unter anderem in Ferredoxinen, Hydrogenasen und Nitrogenasen^[11]. Zweifelsfrei wurde die Struktur solcher Zentren nur bei einigen Ferredoxinen bestimmt. In ihnen ist Eisen stets tetraedrisch von Thiolat- und Sulfid-S-Donoren umgeben und bildet [Fe-S]-Cluster vom [2 Fe-2 S]-, [3 Fe-4 S]- oder [4 Fe-4 S]-Typ (I–III)^[11]. Die SR-Liganden sind in Proteinen Cysteinat und in den synthetischen Analoga Thiolate wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$.

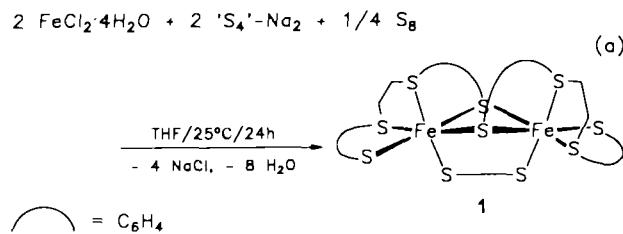


[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. G. Mahr, Dr. F. Knoch
Institut für Anorganische Chemie II der Universität
Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen

[**] $\text{S}_4^{2-} = 2,2'-(\text{Ethylendithio})\text{dibenzolthiolat}$. Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 76. Mitteilung: D. Sellmann, S. Fünfgelder, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch.* B 46 (1991), im Druck.

In den meisten [Fe-S]-Enzymen ist die Struktur der aktiven Zentren jedoch noch ungeklärt, und sie enthalten möglicherweise ganz andere Baueinheiten als I–III. Gestützt wird diese Annahme durch Mößbauer- und EXAFS-Untersuchungen (EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Sie weisen darauf hin, daß z. B. Hydrogenasen^[2] und Nitrogenasen^[3] [Fe-S]-Einheiten enthalten, die sich grundsätzlich vom Typ I–III unterscheiden. Ferner wandeln sich I–III leicht ineinander um, so daß aus Extrusionsexperimenten keine sicheren Rückschlüsse auf die Struktur der [Fe-S]-Zentren im nativen Protein gezogen werden können. Schließlich ist auch der Einfluß der Peptidketten mit ihren Cysteinresten auf die Bildung und Struktur von [Fe-S]-Zentren noch unbekannt.

Es ist deshalb von grundsätzlichem Interesse, daß sich aus Fe^{2+} -Ionen, elementarem Schwefel und einem mehrzähnigen Thioether-Thiolato-Liganden bei Normalbedingungen spontan der neuartige [Fe-S]-Cluster $\{\text{Fe}(\mu\text{-S}_4')_2(\mu\text{-S}_2)\}$ I, in hoher Ausbeute nach Gleichung (a) bildet.



I unterscheidet sich deutlich vom Typ I–III sowie den metallorganischen Clustern $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-SR})_2]$ und $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\eta^1\text{-}\mu\text{-S}_2)(\eta^2\text{-}\mu\text{-S}_2)]$ ^[4] und hat in mehrfacher Hinsicht Prototyp-Charakter.

Das schwarzgrüne I ist diamagnetisch und in Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF) sowie CH_2Cl_2 löslich. Die Röntgenstrukturanalyse^[5] (Abb. 1) ergab, daß in I beide Eisenzentren pseudooktaedrisch von sechs Schwefelatomen umgeben und über zwei Thiolato-brücken des 'S4'-Liganden sowie eine S_2 -Brücke miteinander verknüpft sind. Die Fe-Thiolat- und Fe-Thioether-Abstände

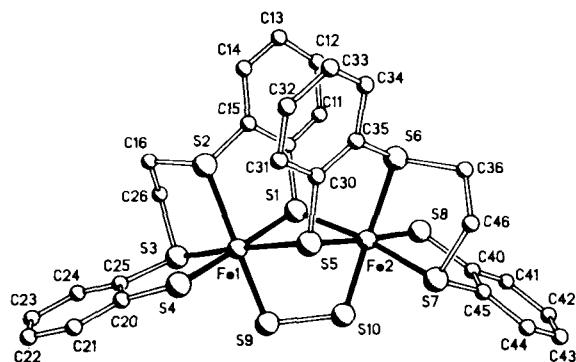


Abb. 1. Struktur von I im Kristall (ohne H-Atome). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Fe1-Fe2 331.5, Fe1-S1 228.3(3), Fe1-S2 229.5(4), Fe1-S3 225.5(4), Fe1-S4 228.2(3), Fe1-S5 233.1(4), Fe1-S9 215.9(5), Fe2-S1 232.1(4), Fe2-S5 228.6(3), Fe2-S6 227.3(5), Fe2-S7 225.2(4), Fe2-S8 231.3(4), Fe2-S10 213.1(5), S9-S10 200.3(5); Fe1-S1-Fe2 92.1(1), Fe1-S5-Fe2 91.8(1), S1-Fe1-S5 83.2(1), S1-Fe2-S5 83.3(1), S2-Fe1-S9 176.2(1), S6-Fe2-S10 178.8(2).

liegen mit 225.2(4)–233.1(4) pm in dem für solche Komplexe typischen Bereich. Der S-S-Abstand der S_2 -Brücke entspricht mit 200.5(3) pm dem aufgeweiteten Atomabstand eines neutralen S_2 -Moleküls (188.7 pm), der Fe-Fe-Abstand

von 331.5 pm schließt eine direkte Fe-Fe-Bindung aus. Der $[\text{Fe1-S1-Fe2-S5}]$ -Vierring ist mit einem Diederwinkel von 148.3° deutlich gefaltet.

I ist chiral und enthält zwei homochirale $[\text{Fe}(\text{'S}_4')]$ -Fragmente. Sie sind über diejenigen Thiolat-S-Atome verknüpft, deren ortho-ständige Thioether-S-Atome am selben Benzolring trans zum $\mu\text{-S}_2$ -Coliganden stehen. Diese sogenannte α -Verbrückung^[6] ist offensichtlich elektronisch begünstigt. Die Bildung von I ist somit auch ein interessanter Fall von chiraler Erkennung, weil aus dem racemischen Gemisch des Vorläuferkomplexes $[\text{Fe}(\text{'S}_4')]$, der sich bei der Reaktion nach Gleichung (a) primär bildet, jeweils nur homochirale Fragmente miteinander kombinieren.

Die Bindungsverhältnisse in der $[\mu\text{-S}_2\text{Fe}_2]$ -Einheit lassen sich durch ein delokalisiertes 4-Zentren-6-Elektronen- π -System beschreiben, das aus besetzten Fe-d-Orbitalen sowie den π - und π^* -Orbitalen des $\mu\text{-S}_2$ -Liganden gebildet wird. Dieses Modell erklärt plausibel den gegenüber unkomplizierten S_2 -Molekülen größeren S-S-Abstand in der $\mu\text{-S}_2$ -Brücke und die kurzen Fe-S-Abstände der FeS_2Fe -Einheit (215.9 und 213.1 pm). Auch die intensiven Absorbtionen im Elektronenspektrum von I (Abb. 2, links) dürften auf das $\text{Fe}=\text{S}=\text{S}=\text{Fe}$ -Bindungssystem zurückzuführen sein. Sie reichen bis in den nahen IR(NIR)-Bereich und lassen sich π - π^* -Übergänge zuordnen.

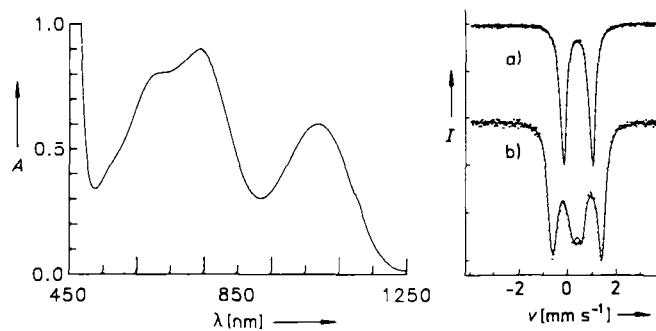


Abb. 2. Links: UV/VIS/NIR-Spektrum von I in CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\text{e}) [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}]$: 640(1950), 760(2100), 1050(1650). Rechts: Möbbauer-Spektren von I bei a) 4.2 K ($\delta = 0.367$ und $\Delta E_Q = 1.161 \text{ mms}^{-1}$ gegen Eisen-Metall bei 295 K) und b) 4.2 K in einem Magnetfeld (4 T) parallel zur γ -Strahlung. I = relative Intensität.

Den Möbbauer-Spektren (Abb. 2, rechts)^[7] zufolge enthält I Low-spin- Fe^{II} -Zentren. Dies wird nicht nur durch die spektralen Parameter nahegelegt, sondern zusätzlich durch die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Kurven^[8] bei Störung durch ein externes Magnetfeld erhärtet. Durch die zwei Fe^{II} -Zentren unterscheidet sich I von Komplexen des Typs I, die mit $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{III}$ - und $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{II}$, nicht aber mit $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{II}$ -Zentren zugänglich sind^[11].

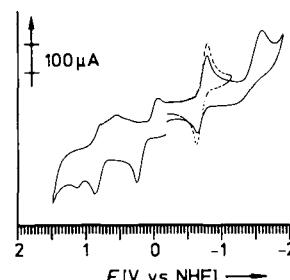


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von I; $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in CH_2Cl_2 , 0.1 mol L^{-1} $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{ClO}_4$, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. NHE = Normalwasserstoffelektrode.

Auch die elektrochemischen Eigenschaften von **1** sind bemerkenswert. Anders als die [2 Fe-2 S]-Cluster vom Typ **I** kann **1** mehrere Elektronen aufnehmen oder abgeben und weist fünf Redoxstufen im Cyclovoltammogramm auf (Abb. 3).

1 ergibt eine positive Methylenblau-Reaktion^[19]. Dieser Befund ist deswegen von Interesse, weil er zeigt, daß offensichtlich auch μ -S₂-Liganden diese Reaktion eingehen, die als typische Nachweisreaktion für S²⁻-Liganden gilt. So nimmt es nicht wunder, daß in vielen [Metall-Sulfid]-Proteinen die exakte Zahl von S²⁻-Liganden unbekannt ist. Über die Schwierigkeiten, in solchen Proteinen den S²⁻-Gehalt zu ermitteln, wurde kürzlich zusammenfassend berichtet^[10]. Ähnlich wie die H-Cluster von Fe/Fe-Hydrogenasen^[21] reagiert **1** unter Normalbedingungen außerdem irreversibel mit CO. Aus **1** entsteht dabei $[\{\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-S}_4)\}]_2$ ^[6], dessen Bildung erkennen läßt, daß die koordinativ gesättigten Fe-Zentren von **1** noch reaktiv genug sind, um unter Abspaltung der S₂-Brücke CO anzulagern.

Diese Ergebnisse sind von Bedeutung für die nähere Charakterisierung strukturell ungeklärter [Fe-S]-Zentren von Proteinen. Dazu zählen vor allem die sogenannten M^{N+}-P- sowie S-Cluster von Nitrogenasen und die H-Cluster von Hydrogenasen. Für die M^{N+}-Cluster, die wahrscheinlich den Fe-Mo-Cofaktor enthalten, wurden z. B. Mößbauer-Werte von $\delta = 0.41$ und $\Delta E_Q = 0.8 \text{ mms}^{-1}$ ermittelt^[3], die sich mit oktaedrischen Low-spin-Feⁿ-Zentren in schwefeldominierten Koordinationssphären wie in **1** oder $[\{\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-S}_4)\}]_2$ oder $[\text{Fe}_2(\text{CO})(\text{NO})(\mu\text{-S}_4)]_2$ ^[6] vergleichen lassen. Die H-Cluster von Hydrogenasen in der reduzierten Form des Proteins sind bei äußeren Magnetfeldern bis 6.0 T diamagnetisch und sie weisen außerdem EXAFS-Untersuchungen zufolge Fe-Fe-Abstände von 3.3 Å auf^[22]. Beide Eigenschaften stimmen mit denen von **1** überein, sind aber unvereinbar mit dem Vorliegen konventioneller [Fe-S]-Cluster vom Typ **I-III**.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen wurden unter Inertgas (N₂) in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Eine weiße Suspension von 2060 mg (6.7 mmol) 'S₄'-H₂ und 728 mg (13.4 mmol) NaOMe in 100 mL THF wurde unter Rühren mit 1320 mg (6.7 mmol) FeCl₂ · 4H₂O versetzt. Bei anschließender Zugabe von 215 mg (6.7 mmol) elementarem Schwefel verfärbt sich die rotbraune Reaktionsmischung unter Bildung von **1** allmählich schwarzgrün. **1** wird nach 24 h abfiltriert, mit CS₂ sowie MeOH gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 80%; korrekte Elementaranalysen; MS(FD): *m/z* 792 (M⁺). ¹H-NMR (270 MHz): $\delta = 7.8 - 6.8$ (m, C₆H₄; in [D₇]DMF); 2.9 (m), 2.6 (m, C₂H₄; in CD₂Cl₂); ¹³C(¹H)-NMR-Spektren wurden wegen zu geringer Löslichkeit von **1** nicht erhalten.

Eingegangen am 13. Mai 1991 [Z 4625]

CAS-Registry-Nummern:

1, 136489-55-9; Hydrogenase, 9027-05-8.

- [1] a) J. B. Berg, R. H. Holm in T. G. Spiro (Hrsg.): *Metal Ions in Biology*, Vol. 4 (Iron Sulfur Proteins), Wiley, New York 1982; b) C. R. Kissinger, E. T. Adman, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8721.
- [2] M. W. W. Adams, *Biochim. Biophys. Acta* **1020** (1990) 115.
- [3] W. H. Orme-Johnson, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **14** (1985) 419.
- [4] a) G. T. Kubas, T. G. Spiro, A. Terzis, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 273; b) R. Weber, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* **4** (1985) 1315; c) H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1060.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **1**: P₁, $a = 1093.8(4)$, $b = 1113.2(4)$, $c = 1384.1(10)$ pm, $\alpha = 111.36(5)$, $\beta = 97.60(5)$, $\gamma = 100.71(3)$; $V = 1504(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$. $T = 200 \text{ K}$, Mo_{Kα}-Strahlung; ω -Scan; $3.0 < \omega < 15^\circ \text{ min}^{-1}$, $3^\circ < 2\theta < 54^\circ$. 6025 unabhängige Reflexe, davon 3287 mit $F > 6\sigma$ (F). SHELLXTL-PLUS, Direkte Methoden, $R = 0.084$, $R_w = 0.066$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2,

unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320253, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] D. Sellmann, R. Weiss, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4107.
- [7] Prof. Dr. G. Ritter und Dipl.-Phys. J. Dengler, Institut für Physik der Universität Erlangen-Nürnberg, danken wir für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren.
- [8] P. Collins, J. Travis in I. Gruber (Hrsg.): *Mößbauer Effect Methodology*, Vol. 3, Plenum, New York 1967, S. 123.
- [9] a) J. K. Fog, M. Popowsky, *Anal. Chem.* **21** (1949) 732; b) W. Lovenberg, B. B. Buchanan, J. C. Rabinowitz, *J. Biol. Chem.* **238** (1963) 3899; c) K. Suhara, S. Takemori, M. Katagiri, K. Wada, H. Kobayashi, H. Matsubara, *Anal. Biochem.* **68** (1975) 632.
- [10] B. K. Burgess, *Chem. Rev.* **90** (1990) 1377.

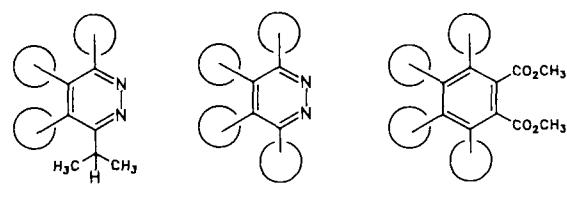
Ringinversion in sterisch gehinderten Arenen

Von Günther Maier*, Frank Fleischer,
Hans-Otto Kalinowski und Roland Boese

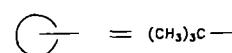
Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Anhäufung von *tert*-Butylgruppen in einem Molekül begünstigt die Bildung sphärischer Strukturen^[1]. Das überzeugendste Beispiel dafür ist der „Korsett-Effekt“, dem das Tetra-*tert*-butyltetrahedran seine überraschend hohe Stabilität verdankt^[2]. Wir berichten nun über ein anderes Phänomen, das gleichfalls auf die abstoßende Wechselwirkung von benachbarten *tert*-Butylgruppen zurückgeht und uns bei der Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums von 3,4,5-Tri-*tert*-butyl-6-isopropylpyridazin **1** begegnet ist.

Das Pyridazin **1** ist analog zum Tetra-*tert*-butyl-Derivat **2**^[3] durch Erwärmen von (Tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)isopropyldiazomethan auf 80°C in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich. Die Diazoverbindung selbst entsteht in 12% Ausbeute bei der Reaktion von lithiiertem Isopropyldiazomethan mit Tri-*tert*-butylcyclopropenium-tetrafluoroborat^[4].



1 **2** **3**



Bei Raumtemperatur erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum von **1**^[5] die Signale der beiden Methylgruppen des Isopropylrests als zwei getrennte Dubletts ($J = 6.5 \text{ Hz}$) bei $\delta = 1.26$ und 1.55; die dazugehörigen ¹³C-NMR-Signale^[5] bei $\delta = 22.6$ und 25.2. Für die Methylgruppen der drei *tert*-Butylsubstituenten findet man dagegen jeweils ein einziges, scharfes Signal. Erhitzt man eine Probe von **1** in Pentadeuterio-nitrobenzol oder [D₁₈]Cyclosilan (1,1,3,3,5,5-Hexakis(tri-

* Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. F. Fleischer, Dr. H.-O. Kalinowski
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen
Priv.-Doz. Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der
Universität-Gesamthochschule Essen