

Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ORTEP). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Sb1-C1 2.403(1), Sb1-C1 2.116(4), Sb1-C10 2.116(4), C1-C2 1.325(5), C2-C3 1.476(5), C8-C9 1.470(5), C9-C10 1.320(6); C11-Sb1-C1 92.6(1), C11-Sb1-C10 93.6(1), C1-Sb1-C10 89.9(1).

Sb sind annähernd 90° und entsprechen damit denen bei anderen Antimonheterocyclen^[9]. Diese Strukturmerkmale sowie deutlich alternierende C-C-Bindungslängen in der Stibepineinheit schließen Konjugation weitgehend aus. Insgesamt hat die Struktur eine große Ähnlichkeit mit der Struktur von Thiepinen.

Experimentelles

5: Eine Lösung von **4** (1.87 g, 5.2 mmol) in 5 mL CHCl_3 wurde unter starkem Rühren bei 0°C auf einmal zu SbCl_3 (1.18 g, 5.2 mmol) in 20 mL CHCl_3 gegeben. Nach 10 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der verbleibende graue Rückstand bei -50°C dreimal mit 5 mL Pentan gewaschen. Anschließend wurde er in 50 mL Ether/ CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung über MgSO_4 filtriert. Abkühlen auf -20°C lieferte 750 mg **5** als gelbe Kristalle, Zers. $>30^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.68$ (d, $J = 12.3$ Hz, 2H), 7.28 (A_2B_2 -System, 4H), 6.84 (d, $J = 12.4$ Hz, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.0, 139.6, 132.1, 126.8$ (Signal der quartären C nicht beobachtet); hochauflöstes CI-MS (NH_3/CH_4): $m/z(M^+ + 1)$ ber. 284.9411, gef. 284.9417.

6: Einer Lösung von **5** (50 mg, 0.18 mmol) in 50 mL Ether wurde bei -10°C 0.1 n MeLi zugefügt, bis sich die Lösung rot färbte (2 mL). Überschüssiges MeLi wurde dann mit einem Tropfen 1,2-Dibromethan vernichtet und die Mischung über MgSO_4 filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 50 mg eines gelben Rückstandes, der bei -78°C aus Ether umkristallisiert wurde und **6** mit einem Schmelzpunkt von 35°C lieferte. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.46$ (d, $J = 12.0$ Hz, 2H), 7.22 (A_2B_2 -System, 4H), 6.50 (d, $J = 12.0$ Hz, 2H), 0.95 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.2, 138.4, 132.9, 131.5, 125.9, 28.0$; hochauflöstes CI-MS (C_4H_{10}): $m/z(M^+ + 1)$ ber. 264.9770, gef. 264.9958.

8: Mit BuLi statt MeLi entsteht analog **8**, $\text{Fp} = -10^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.49$ (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 7.23 (A_2B_2 -System, 4H), 6.49 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 1.5–0.7 (Bu); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.4, 138.4, 131.9, 131.5, 125.8, 29.8, 26.2, 14.7, 13.6$; hochauflöstes CI-MS (C_4H_{10}): $m/z(M^+ + 1)$ ber. 307.0447, gef. 307.0451.

9: Synthese wie für **5** beschrieben. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.25$ (A_2B_2 -System, 4H), 7.17 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 6.49 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 137.3, 135.8, 135.5, 132.0, 127.0$.

Eingegangen am 22. Juli 1992 [Z 5475]

- [7] A. J. Leusink, J. G. Noltes, H. A. Budding, G. J. M. van der Kerk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1964**, 83, 1036; A. J. Ashe III, J. W. Kampf, C. M. Kausch, H. Konishi, M. O. Kristen, J. Kroker, *Organometallics* **1990**, 9, 2944.
8: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit $a = 9.529(2)$, $b = 10.462(2)$, $c = 9.562(2)$ \AA , $\beta = 90.69(1)^\circ$, $V = 953.2(2)$ \AA^3 , $Z = 4$ ($\rho_{\text{ber.}} = 1.998 \text{ g cm}^{-3}$), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 93.18 \text{ cm}^{-1}$, 1716 unabhängige Reflexe, von denen 1612 mit $F_0 \geq 0.6\sigma(F)$ für die Verfeinerung verwendet wurden; $R = 0.0304$, $R_w = 0.0363$; GOF = 1.20. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemistry Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

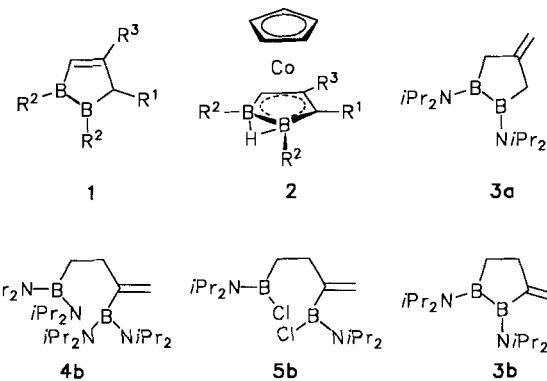
- [9] M. A. Bush, P. F. Lindley, P. Woodward, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 221; G. Becker, O. Mundt, A. Studelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 580, 139; R. A. Fisher, R. B. Nielsen, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 165.

1-Borabutadien(cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe**

Von *Gernot Gabbert, Wolfgang Weinmann, Hans Pritzkow und Walter Siebert**

Professor Klaus Hafner zum 65. Geburtstag gewidmet

2,3-Dihydro-1,2-diborole **1** sollten wie die isomeren 2,3-Dihydro-1,3-diborole^[1] unter Eliminierung eines H-Atoms als 3e-Liganden mit Fragmenten von Organometallverbindungen oder Metallkomplexen zu Oligodecker-^[2] und Polydeckerverbindungen reagieren. Bei Umsetzungen von **1** mit 14 Valenzelektronen(VE)-Komplexfragmenten ist dagegen durch Wanderung eines H-Atoms die Bildung einer B-H-B-Brücke^[3] zu erwarten, so daß der Heterocyclus nun als 4e-Donor wie in **2** wirken kann. Ausgehend von 4-Methylen-1,2-diborolan **3a**^[4] gelang die Darstellung eines Derivates von **1** ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{NiPr}_2$, $\text{R}^3 = \text{Me}$). Wir berichten hier über Synthese und Struktur des 3-Methylen-1,2-diborolans **3b** sowie über die Umsetzungen von **3a,b** mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ zu Einkernkomplexen.



Analog zum Aufbau des 1,2-Diborolans **3a**^[4] entsteht die Diborylverbindung **4b** durch Umsetzung von 2,4-Dilithio-1-butene^[5] mit $\text{ClB}(\text{NiPr}_2)_2$; die anschließende Substitution

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. G. Gabbert, Dipl.-Chem. W. Weinmann, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

je einer Diisopropylaminogruppe durch Chlor führt zu **5b** und dessen reduktiver Ringschluß mit Na,K-Legierung zu **3b**^[6]. Aus den spektroskopischen Daten ergibt sich die Konstitution von **3b**, die durch eine Kristallstrukturanalyse^[7] bestätigt wird. Der Heterocyclus ist entlang der Linie C3-B1 stark gefaltet (Winkel zwischen den Ebenen C3-B2-B1/C3-C4-C5-B1 = 46.4°), die Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich (Abb. 1).

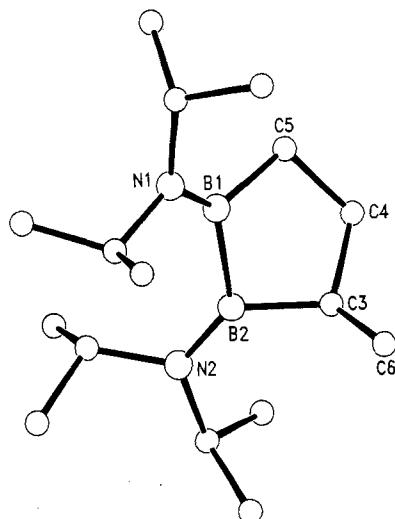


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-B2 1.709(4), B1-C5 1.601(4), B2-C3 1.583(4), C3-C4 1.532(4), C4-C5 1.540(5), C3-C6 1.319(5), B1-N1 1.400(3), B2-N2 1.398(3); C5-B1-B2 101.1(2), C3-B2-B1 96.4(2), C4-C3-B2 104.1(2), C6-C3-B2 128.1(3), C6-C3-C4 120.5(3), C3-C4-C5 107.3(3), C4-C5-B1 106.5(3).

Die 1,2-Diborolane **3a,b** reagieren mit $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ in Hexan unter Freisetzung von Ethen zu roten Lösungen, aus denen durch chromatographische Aufarbeitung rote Kristalle (**A**) bzw. ein rotes Öl (**B**) in 73 % bzw. 42 % Ausbeute isoliert werden. Im Massenspektrum zeigen beide Komplexe die für **2a,b** geforderten Signale der Molekül-Ionen. Überraschenderweise liefern sie aber unterschiedliche ^{11}B -NMR-Signale: Substanz **A** ergibt ein breites Singulett bei $\delta = 35$, **B** zwei Signale im Verhältnis 1:1 bei $\delta = 46$ und 24, was nicht mit **2b**, sondern mit **6b** in Einklang steht. Wir ordnen das Tiefeldsignal dem nichtkomplexierten Boratom im geöffneten Heterocyclus zu. Sowohl das ^{11}B -NMR- als auch das 1H -NMR-Spektrum von **A** sind mit **2a** und mit einem fluktuierenden Molekül **6a** vereinbar: Die beiden CH-Gruppen des Liganden ergeben ein Signal, allerdings als Dublett infolge der Kopplung mit dem BHB-Wasserstoff. Temperaturabhängige 1H -NMR-Spektren (bis 180 K) lassen bei 195 K nur ein Einfrieren der bei 293 K freien Rotation der Diisopropylaminogruppen um die B-N-Bindung erkennen. Die Protonen der CH-Gruppen sind auch noch bei dieser Temperatur magnetisch äquivalent, d.h. im Molekül bleibt die Spiegelebene durch das Co-Atom und den Substituenten $R^3 = Me$ innerhalb der NMR-Zeitskala erhalten.

Die Kristallstrukturanalyse^[8] von **A** zeigt, daß der Heterocyclus **3a** durch die metallinduzierte Wanderung je eines H-Atomes an die Atome B5 und C6 sich zum komplexierten 4-Boryl-1-borabutadien in **6a** geöffnet hat (Abb. 2). Der Ligand ist nur mit den Atomen B1, C2, C3 und C4 an das Co-Atom koordiniert. Da die B1-C2-Bindungslänge (1.493 Å) wie die in (B=C)- π -Komplexen^[9] einer sehr kurzen B-C-Einfachbindung entspricht und C2-C3 sowie C3-C4 gleiche Abstände (1.404 Å) aufweisen, ist der Ligand als

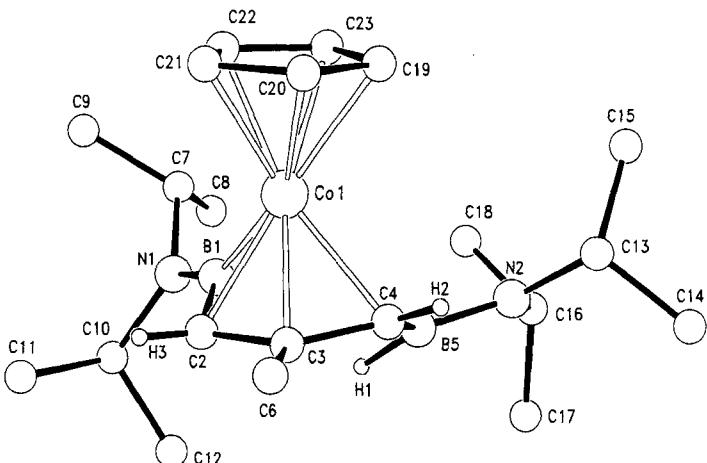
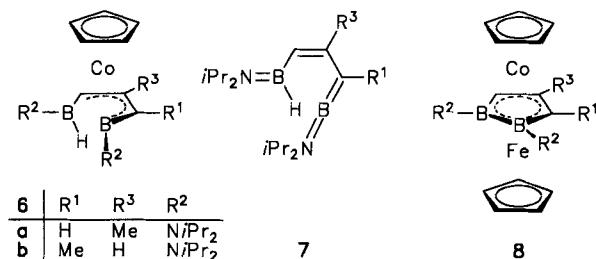


Abb. 2. Molekülstruktur von **6a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C01-C2 2.022(3), C01-C3 1.992(3), C01-B1 1.987(3), C0-B5 2.714(3), B1-C2 1.493(4), B1-B5 2.758(5), B5-C4 1.522(4), C2-C3 1.404(4), C3-C4 1.404(4), B1-H1 2.31(4), B5-H1 1.15(3), B1-N1 1.390(3), B5-N2 1.409(3), N1-B1-C2 139.3(4), B1-C2-C3 119.9(2), C2-C3-C4 119.3(2), C3-C4-B5 125.9(2), C4-B5-N2 124.9(2), H1-B5-N2 118(1), H1-B5-C4 117(1), N1-B1-Co1 146.6(2).

Heterobutadien zu beschreiben. Allerdings deutet die ebenfalls kurze B5-C4-Bindung (1.524 Å) eine partielle Ausdehnung der π -Elektronen des Heterobutadiens auf B5 an, was offensichtlich die oben beschriebene Fluktuation des Moleküls **6a** erleichtert.



Der Abstand Co1-B1 (1.957 Å) ist anders als bei vielen Metallkomplexen mit B-C=C-Bindungssinkrementen kürzer als die Co1-C2-Bindung (2.022 Å). Dies ist mit einer starken Rückbindung vom Cobalt zum Bor (Population des (B=C)- π^* -MOs) erklärbar^[9]. Auch weist die Geometrie der Gruppe N1-B1-C2 große Ähnlichkeit mit der des ersten (B=C)- π -Liganden 9-Fluorenylid(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran im $(C_5H_5)Co(CO)_2$ - und im $Fe(CO)_4$ -Komplex^[9a] auf, dessen Elektronenstruktur detailliert beschrieben ist^[9c]. Für das frei bisher unbekannte Diisopropylamino-substituierte 4-Boryl-1-borabutadien **7** erwarten wir deshalb auch eine zum 9-Fluorenylid(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran^[9] analogen N=B=C-Struktur. Im Festzustand tritt keine Wechselwirkung zwischen Co1 und B5 (2.714 Å) auf, der Wasserstoff H1 ist nur an B5 gebunden (B5-H1 1.15 Å, B1-H1 2.31 Å). Durch eine geringe Drehung der Borylgruppen um C3-C4 bzw. um C2-C3 kann ein rascher, in Lösung beobachteter Platzwechsel von H1 an B1 erfolgen. Dies wird in **6b** wegen der unterschiedlichen Stellung der Methylgruppe am Ring nicht beobachtet. Wir nehmen an, daß die Öffnung des Heterocyclus in **2** durch die elektronische Absättigung der Amino-substituierten Boratome bewirkt wird. Mit $R^2 = Alkyl$ sollte das so stabilisierte **2** auch den Aufbau des Tripeldecker-Sandwichkomplexes **8**^[2] ermöglichen.

Das (Z)-4-Boryl-1-borabutadien **7** in den Komplexen **6a, b** ist bindungstheoretisch vergleichbar mit dem H-verbrückten 1,3-Diboraallyl R¹C(R²B)₂(μ-H)^[10], von dem es sich formal durch den Einbau einer H-C=C-Einheit ableitet.

Experimentelles

3b: Zu einer Suspension von 2.03 g (42.6 mmol) NaK_{2,8} in Pentan werden bei 20 °C 7.5 g (21.4 mmol) **5b** getropft. Filtration und Destillation (35 °C/5 × 10⁻³ Torr) liefern **3b** in 38 % Ausbeute. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Signale der C4-Protonen überlagert; δ = 4.97 (m, 1H), 4.82 (m, 1H), 3.71 (sept, 1H), 3.62 (sept, 1H), 3.46 (sept, 1H), 3.28 (sept, 1H), 2.59 (m, 2H), 1.25 (d, 6H), 1.18 (d, 6H), 1.12 (d, 6H), 1.09 (d, 6H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): ein borständiges C-Atom wurde nicht beobachtet; δ = 163 (br.), 110.6, 57.0, 55.7, 46.6, 45.1, 35.0, 25.6, 24.7, 22.6, 22.5; ¹¹B-NMR (29 MHz, CDCl₃): δ = 53; EI-MS: m/z 276 (M⁺, 56%), 261 (M⁺ - Me, 100), 232 (M⁺ - iPr, 7).

4b: Kristallisation aus Hexan, Ausb.: 48%; Fp = 68 °C; ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): Signale der CH₂-C-Protonen durch Methyl von iPr überlagert; δ = 6.68 (s, 1H), 5.30 (s, 1H), 3.64 (sept, 4H), 3.56 (sept, 4H), 2.45 (m, 2H), 1.27 (d, 24H), 1.22 (d, 24H); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 160 (br.), 116.5, 48.0, 46.9, 33.1, 25.4, 24.8, 18 (br.); ¹¹B-NMR (29 MHz, C₆D₆): δ = 38; EI-MS: m/z 476 (M⁺, 28%), 461 (M⁺ - Me, 26), 433 (M⁺ - iPr, 100).

5b: Filtration, Destillation 92 °C/5 × 10⁻³ Torr; Ausbeute: 82%; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): Signale der CH₂-C-Protonen durch Methyl von iPr überlagert; δ = 5.18 (s, 1H), 4.94 (s, 1H), 4.08 (sept, 1H), 4.01 (sept, 1H), 3.62 (sept, 1H), 3.42 (sept, 1H), 2.30 (m, 2H), 1.38 (d, 6H), 1.19 (d, 12H), 1.11 (d, 6H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 154 (br.), 116.2, 51.5, 47.9, 47.5, 45.7, 32.4, 23.3, 23.1, 22.2, 19.3, 19 (br.); ¹¹B-NMR (29 MHz, C₆D₆): δ = 37.5; EI-MS: m/z 346 (M⁺, 7%), 331 (M⁺ - Me, 28), 303 (M⁺ - iPr, 2).

6a: Zu einer Lösung von 0.69 g (3.69 mmol) [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂] in Hexan werden bei -10 °C 1.10 g (3.99 mmol) **3a** gegeben. Nach Chromatographie (bei -40 °C, Al₂O₃, desaktiviert mit 5% H₂O) verbleibt **6a** in 72% Ausbeute, Fp = 97 °C; ¹H-NMR (200 MHz, C₇D₈, 293 K): δ = 4.63 (s, 5H), 3.62 (sept, 4H), 3.12 (C2-H und C4-H, d, 2H; ³J_{CH-CH}=2.8 Hz), 2.32 (s, 3H), 1.2 (BH, t, br., 1H), 1.18 (d, 12H), 1.12 (d, 12H); ¹H-NMR (200 MHz, C₇D₈, 180 K): δ = 4.51 (s, br., 5H), 4.10 (sept, br., 2H), 3.05 (s, br., 2H), 2.72 (sept, br., 2H), 2.35 (s, 3H), 1.10 (br., 24H); ¹³C-NMR (50 MHz, C₇D₈, 293 K): δ = 115.2, 81.0, 51.0, 47.6, 27.3, 24.8, 23.6; ¹³C-NMR (50 MHz, C₇D₈, 180 K): δ = 115.3, 80.0, 49.7, 44.0, 27.1, 25.1, 23.0; ¹¹B-NMR (29 MHz, C₇D₈): δ = 35; EI-MS: m/z 400 (M⁺, 35%), 357 (M⁺ - iPr, 100).

6b: Zu einer Lösung von 189 mg (1.11 mmol) [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂] in Hexan werden bei -10 °C 290 mg (1.10 mmol) **3b** gegeben. Nach Chromatographie bei -78 °C (Al₂O₃, desaktiviert mit 5% H₂O) verbleibt **6b** als luftempfindliches Öl in 42% Ausbeute. ¹H-NMR (200 MHz, C₇D₈): BH nicht gefunden; δ = 5.86 (d, 1H), 4.68 (s, 5H), 3.93 (sept, 2H), 3.32 (sept, 2H), 2.98 (dd, 1H), 1.51 (s, 3H), 1.23 (d, 6H), 1.18 (d, 6H), 1.06 (d, 12H); ¹³C-NMR (50 MHz, C₆D₆): δ = 102.1, 80.3, 50.4, 46.7, 25.2, 24.2, 23.9, 23.2, 22.9; ¹¹B-NMR (64 MHz, C₆D₆): δ = 46, 24; EI-MS: m/z 400 (M⁺, 38%), 357 (M⁺ - iPr, 100).

Eingegangen am 10. April,
veränderte Fassung am 18. September 1992 [Z 5296]

CAS-Registry-Nummern:

3a: 128270-31-5; **3b:** 144156-92-3; **4b:** 144156-90-1; **5b:** 144156-91-2; **6a:** 144156-93-4; **6b:** 144191-76-4; ClB(NiPr₂)₂, 28049-80-1; [(C₅H₅)Co(C₂H₄)₂], 69393-67-5; 2,4-Dilithio-1-butene, 118112-74-6.

- [1] W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 943.
- [2] W. Siebert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1977**, *25*, 59.
- [3] Vergleichbar mit den beiden BHB-Brücken in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^5\text{-1,2-(CR)}_2\text{BH}_3\text{H}_2)]$; R. N. Grimes, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 847.
- [4] G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 912; G. E. Herberich, U. Englert, C. Ganter, L. Wesemann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 23. Komplexbildung mit 3a-H₂ als Brückenligand im „slipped“-Tripeldeckerkomplex $[(\text{cod})\text{Rh}_2\text{H}_2\eta^4\text{-}\eta^5\text{-}(3\text{a-H}_2)]$; G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, C1.
- [5] A. Maercker, K.-D. Klein, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 83.
- [6] G. Gabbert, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1991**. Frühere Synthesevereekte für 1 und 3: H. Seyffer, Dissertation, Universität Heidelberg, **1986**; G. Knörzer, Dissertation, Universität Heidelberg, **1990**.
- [7] C₁₆H₃₄B₂N₂: $M_r = 276.09$, $a = 6.391(2)$, $b = 17.856(6)$, $c = 17.021(6)$ Å, $\beta = 93.57(3)$ °, $V = 1939$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, 1893 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_I$). Verfeinerung: Nichtwasserstoffatome anisotrop, die Methylenprotonen in gefundenen Lagen, die restlichen Wasserstoffatome in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe, $R = 0.063$, $R_w = 0.059$ (232 Parameter) [11].

[8] C₂₁H₃₉B₂CoN₂: $M_r = 400.17$, $a = 10.142(4)$, $b = 13.132(4)$, $c = 18.038(4)$ Å, $\beta = 99.15(4)$ °, $V = 2372$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, 3231 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_I$). Verfeinerung: Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop, die Methylprotonen als Teil einer starren Gruppe, $R = 0.043$, $R_w = 0.048$ durchgeführt (313 Parameter) [11].

[9] a) S. Helm, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1331; b) S. Channareddy, G. Linti, H. Nöth, *ibid.* **1990**, *102*, 222 bzw. **1990**, *29*, 199; c) S. W. Helm, G. Linti, H. Nöth, S. Channareddy, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 73.

[10] R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 788.

[11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56441, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Spektroskopische Charakterisierung zweier Arten von Tetraarylporphyrin-Radikalkationen**

Von Zeev Gross* und Claudia Barzilay

Die Charakterisierung von Metalloporphyrinen mit Metall-Ionen in hohen Oxidationsstufen ist noch immer eine Herausforderung und wichtig für das Verständnis Häm-abhängiger Enzyme^[1, 2]. Zu ihnen gehören Katalasen (CAT), Peroxidasen (besonders Meerrettich-Peroxidase (HRP) und Cytochrom-c-Peroxidase (CCP)), Chloroperoxidinasen und Cytochrom-P-450-Enzyme, wobei die durch Zwei- und Ein-Elektronenoxidation (von Fe^{III} ausgehend) entstehenden Intermediate als Verbindung I bzw. II bezeichnet werden. Eine Vielzahl spektroskopischer Methoden, darunter UV/VIS-, ESR-, NMR- und Resonanz-Raman(RR)-Spektroskopie^[3], wurde zur Charakterisierung der Zwischenstufe herangezogen, die bei der Zwielektronenoxidation von (TMP)FeCl (**2**, M = Fe statt Zn) isoliert wird^[4]. Auf der Grundlage dieser und ähnlicher Studien wird allgemein angenommen, daß im Verlauf der Oxidation von (TMP)FeCl, unter Bildung eines Oxocisen(IV)-Zentrums nur ein Elektron vom Metall-Ion entfernt wird, während das zweite von Porphyrinliganden stammt, so daß dieser zum Radikalkation oxidiert wird. Die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Porphyrin-Radikal und Metallzentrum werden durch einen Vergleich von auf den ersten Blick ähnlichen Verbindungen offensichtlich. Während im Oxidationsprodukt von (TMP)FeCl die beiden paramagnetischen Zentren stark ferromagnetisch miteinander wechselwirken^[4, 5], ist in den entsprechenden Produkten von (TDCPP)FeCl (**3**, Fe statt Zn) und HRP die Wechselwirkung nur schwach und antiferromagnetisch^[5, 6]; im Falle von CCP wird eine Aminosäure und nicht das Porphyrin oxidiert^[7], in Chloroperoxidase ist die Wechselwirkung antiferromagnetisch und mittelstark^[8], und in Cytochrom-P-450 schließlich konnte Verbindung I noch nicht nachgewiesen werden. Ein weiteres Problem besteht darin, daß sich in Porphyrin-Radikalkationen das ungepaarte Elektron in einem von zwei eng benachbarten Orbitalen, A_{2u} sowie A_{1u} (in D_{4h} -Symmetrie), aufhalten kann. Da sich diese Orbitale in ihrer Spindichtevertteilung beträchtlich voneinander unterscheiden, muß die Wechselwirkung zwischen Porphyrin-Radikal und Metallzentrum in Abhängigkeit der symmetrischen Verhältnisse variieren^[9]. Ein frühes Beispiel, das die

[*] Dr. Z. Gross, C. Barzilay
Department of Chemistry
Technion, Israel Institute of Technology
Technion City, Haifa 32000 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde vom Koebner-Klein Endowment Fund, dem New York Metropolitan Research Fund, dem Pollard Biochemical Engineering Fund und dem Fund for Promotion of Research at the Technion gefördert.