

Quaterthiophene nicht nur durch die elektronische Natur der Substituenten, sondern auch durch deren Reihenfolge bestimmt werden. Schließlich wurden die elektrochemischen Energielücken ( $\Delta E = 2.84 - 2.91$  V; Differenz zwischen dem ersten Oxidationspotential  $E_1^0$  und dem Reduktionspotential) für einige der Quaterthiophene bestimmt,<sup>[18]</sup> wobei eine qualitativ gute Übereinstimmung mit den Daten der optischen Analyse resultierte.

Die Ergebnisse dieser und der voranstehenden Arbeit<sup>[4]</sup> zeigen zweifelsfrei, dass die Prinzipien der kombinatorischen Chemie für die Entwicklung organischer Materialien herangezogen werden können. Der stufenweise Aufbau der Oligomere durch die Synthese an der Festphase und das anschließende Screening anhand der optischen und elektrochemischen Eigenschaften ermöglichen die Bereitstellung eines großen Datensatzes, der die Ableitung wertvoller Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erlaubt. Die Substitution mit den elektronisch unterschiedlichen Diversitätselementen eröffnet einen Zugang zu effizienter Kontrolle und Feinabstimmung der optischen und elektrochemischen Eigenschaften solcher  $\pi$ -konjugierter Oligomere.

Eingegangen am 25. Juli 2001 [Z17597]

- [1] a) *Handbook of Conducting Polymers*, 2. Aufl. (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), Marcel Dekker, New York, **1998**; b) *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] *Combinatorial Chemistry—Synthesis, Analysis, Screening* (Hrsg.: G. Jung), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [3] Übersichtsartikel zur Kombinatorik von anorganischen Festkörpermaterialien, Polymeren und Katalysatoren: a) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494–2532; b) S. Senkan, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 322–341; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 312–329.
- [4] M.-S. Schiedel, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4813–4816; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4677–4680.
- [5] P. Bäuerle in Lit. [1b], S. 105–197.
- [6] a) J. P. Ferraris, M. M. Eissa, I. D. Brotherston, D. C. Loveday, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3528–3535; b) R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93–116.
- [7] H. Sirringhaus, J. P. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. deLeeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685–688.
- [8] a) J. C. Nelson, J. K. Young, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8160–8168; b) P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **1998**, 2657–2658; c) S. Huang, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8898–8906; d) T. Kirschbaum, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2000**, 1211–1216; e) C. A. Briehn, T. Kirschbaum, P. Bäuerle, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 352–359.
- [9] **2a** (73%), **2d** (79%): 1. 3-Aryl-2-bromthiophen (Aryl = *p*-Trifluoromethylphenyl bzw. *p*-Anisyl), *n*BuLi, Et<sub>2</sub>O, –70 °C; 2. Cl<sub>2</sub>Si*i*Pr<sub>2</sub>, –30 °C. **5a** (71%): 1. 2-Brom-3-(*p*-trifluoromethylphenyl)thiophen, *n*BuLi, THF, –70 °C; 2. *O,O'*-Bis(2,6-dioxaborinan-1-yl)propan-1,3-diol, –70 °C; 3. BF<sub>3</sub>, –30 °C. **5d** (85%): 1. 3-(*p*-Anisyl)-2-bromthiophen, Mg, THF; 2. B(O*i*Pr)<sub>3</sub>, –70 °C; 3. H<sub>2</sub>O; 4. 1,3-Propandiol, Molekularsieb (4 Å). Die Synthesen der Verbindungen **2b,c** und **5b,c** sind in Lit. [8e] beschrieben.
- [10] Für die Mix-and-split-Synthese wurde das AccuTag-System der Firma IRORI verwendet.
- [11] Die Chromatographie erfolgte auf Normalphase (Nitrophenyl) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan als Eluent.
- [12] Die Software für die Cyclovoltammetrie sowie die Ansteuerung der Schrittmotoren (zur Positionierung der Elektroden und der Mikrotiterplatte) und des Lösungsmittel-Dispensers wurde in Visual Basic 3.0 programmiert (W.S.).
- [13] Als Elektrolyt wurde 0.1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verwendet. Ferrocen wurde als interner Standard eingesetzt.
- [14] Potentiale sind auf Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>) bezogen und wurden bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v = 100$  mV s<sup>–1</sup> bestimmt.
- [15] Übersichtsartikel: C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195; Hammett-Konstanten  $\sigma_p^+$  der Diversitätselemente: 0.61 für R = CF<sub>3</sub>, 0 für R = H, –0.31 für R = CH<sub>3</sub>, –0.78 für R = OCH<sub>3</sub>.
- [16] Ähnliche Korrelationen von Oxidationspotentialen mit Hammett-Parametern: a) D. J. Guerrero, X. M. Ren, J. P. Ferraris, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1437–1443; b) A.-J. Attias, P. Hapiot, V. Wintgens, P. Valat, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 461–471.
- [17] Die Trendlinien wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt:  $E_1^0$  [V] = 0.55 + 0.047  $\Sigma \sigma_p^+$  (Korrelationskoeffizient R = 0.90, Standardabweichung 0.02 V);  $E_2^0$  [V] = 0.84 + 0.020  $\Sigma \sigma_p^+$  (R = 0.62, Standardabweichung 0.02 V).
- [18] Zur Bestimmung der elektrochemischen Energielücke wurden Cyclovoltammogramme in Acetonitril (0.1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) aufgenommen.

## Erster Nachweis von Peroxo- und Bis-Superoxoverbindungen des Aluminiums: FAI<sub>2</sub> und FAI<sub>4</sub>\*\*

Jan Bahlo, Hans-Jörg Himmel und Hansgeorg Schnöckel\*

Peroxo- und Superoxoverbindungen sind wegen ihrer Funktion als Sauerstoffüberträger in der Biologie<sup>[1]</sup> und der präparativen Chemie von großer Bedeutung.<sup>[2–4]</sup> So zeigen Vanadiumperoxokomplexe insulinomimetische Eigenschaften,<sup>[2]</sup> und entsprechende Komplexe des Rheniums finden bei der Olefinepoxidierung Verwendung.<sup>[3, 4]</sup> Ein weiteres Beispiel aus dieser Verbindungsklasse ist das Hämocyanin, das O<sub>2</sub> in Form eines  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxokomplexes binden kann.<sup>[1]</sup> Schließlich treten Peroxoverbindungen als Zwischenstufen oder Produkte bei der Oxidation von Metallen und Metallclustern auf.<sup>[5]</sup> Es ist daher von großem Interesse, neue stabile Peroxo- und Superoxoverbindungen zu isolieren. Wir berichten hier über die photolytisch induzierte Reaktion von AlF mit O<sub>2</sub> in festen Argon-Matrizes, die zu den ersten bekannten Peroxo- und Superoxoverbindungen des Aluminiums führt: FAI<sub>2</sub> und FAI<sub>4</sub>.<sup>[6]</sup> Alle Produkte wurden IR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert, wobei auch Isotopenaustauscheffekte (<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sub>2</sub>/<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O) berücksichtigt wurden. Darüber hinaus wurden quantenchemische Rechnungen sowohl mit Ab-initio- (UHF sowie in manchen Fällen MP2) als auch mit DFT-Methoden durchgeführt. Ihre elek-

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. J. Bahlo, Dr. Dr. H.-J. Himmel  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76133 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Wir danken Professor R. Ahlrichs für wertvolle Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium (H.-J.H.).

tronischen Eigenschaften machen diese Verbindungen für eine Reihe von Anwendungen interessant.<sup>[7]</sup> Während  $\text{FAIO}_2$  im elektronischen Singulett-Grundzustand vorliegt,<sup>[8]</sup> weist das  $\text{FAIO}_4$ -Molekül einen Triplett-Grundzustand auf. Die bei  $\text{FAIO}_4$  beobachtete Komplexbindung mit einem zweiten Sauerstoffmolekül ist ein spineraubter Vorgang; somit könnten Verbindungen dieses Typs auch als Zwischenstufen in Oxidationsprozessen von Bedeutung sein.

Die Reaktionen von  $\text{AlF}$  und  $(\text{AlF})_2$  mit *einem*  $\text{O}_2$ -Molekül resultieren in der Bildung der Peroxospezies  $\text{FAIO}_2$  bzw.  $\text{FAI}(\mu\text{-O})_2\text{AlF}$ .<sup>[9, 10]</sup> Die Anwesenheit einer dritten Spezies in Versuchen mit hohen Sauerstoffkonzentrationen zeigt, dass  $\text{AlF}$  auch ein *zweites*  $\text{O}_2$ -Molekül binden kann, was zu einem Molekül mit der Summenformel  $\text{FAIO}_4$  führt.  $\text{FAIO}_2$  ist die dominierende Spezies in Matrices mit *niedriger*  $\text{O}_2$ -Konzentration (1%), während bei *hoher*  $\text{O}_2$ -Konzentration (5–15%)  $\text{FAIO}_4$  dominiert.

Abbildung 1 a zeigt das IR-Spektrum nach UV-Photolyse ( $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ ) einer Matrix, die  $\text{AlF}$  und 5%  $^{16}\text{O}_2$  enthält. Experimente mit verschiedenen Sauerstoffisotopomeren und -konzentrationen zeigen, dass die Signale von drei verschiedenen Reaktionsprodukten stammen. Die erste Signalgruppe bei  $1077.3$  und  $781.8 \text{ cm}^{-1}$  wird Produkt **1** zugewiesen, und eine zweite Gruppe bei  $942.8$  und  $812.9 \text{ cm}^{-1}$  stammt von Produkt **2**. Die Signale bei  $892.4$  und  $705.3 \text{ cm}^{-1}$  werden **3** zugeordnet. Für niedrige  $\text{O}_2$ -Konzentrationen (1%) dominieren die Verbindungen **1** und **2**, während bei höheren  $\text{O}_2$ -Konzentrationen (5–15%) die Signale von **3** stark an Intensität gewinnen. Dies deutet darauf hin, dass **1** und **2** durch Reaktionen mit einem  $\text{O}_2$ -Molekül gebildet werden und **3** durch Reaktion mit zwei  $\text{O}_2$ -Molekülen.

Durch  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Substitution verschieben sich die Signale für **1** zu  $1063.6$  und  $747.9 \text{ cm}^{-1}$ , was einem Verhältnis der  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Frequenzen von  $1.0132$  bzw.  $1.0455$  entspricht (Abbildung 1 d). Für **2** werden Rotverschiebungen von  $6.65$  und  $27.3 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet ( $^{16}\text{O}/^{18}\text{O} = 1.0065$  bzw.  $1.0348$ ). Die Absorptionen von **3** verschieben sich zu  $883.7$  und  $689.9 \text{ cm}^{-1}$ , woraus ein Verhältnis der  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Frequenzen von  $1.0102$  bzw.  $1.0232$  resultiert. Weitere Experimente mit 1:1-Mischungen von  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  ergaben, dass die Signale für **1** exakt den beobachteten Signalen aus den Versuchen mit reinem  $^{16}\text{O}_2$  bzw. reinem  $^{18}\text{O}_2$  entsprechen (Abbildung 1 b). In den Versuchen mit 1:1-Mischungen von  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  lassen sich zwei Signal-Dubletts bei  $942.8/936.2$  und  $812.9/785.6 \text{ cm}^{-1}$  **2** zuordnen. **1** und **2** enthalten somit je eine  $\text{O}_2$ -Gruppe. Für **3** beobachtet man im Unterschied dazu bei diesen Experimenten zusätzliche Signale, die in den Versuchen mit ausschließlich  $^{16}\text{O}_2$  oder  $^{18}\text{O}_2$  nicht nachgewiesen werden konnten. Nach UV-Photolyse können zwei Signalgruppen, die jeweils ein Signal-Triplett bilden, der Verbindung **3** zugeordnet werden: Das erste Triplett ist bei  $892.4/887.6/883.7 \text{ cm}^{-1}$  zu finden, das zweite bei  $705.3/697.9/689.8 \text{ cm}^{-1}$ . Aus diesem Signalmuster lässt sich schließen, dass **3** zwei  $\text{O}_2$ -Einheiten enthält. Schließlich ergeben sich aus Versuchen mit 1:2:1-Mischungen von  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}_2$  für **1** zwei Signal-Triplets bei  $1077/$

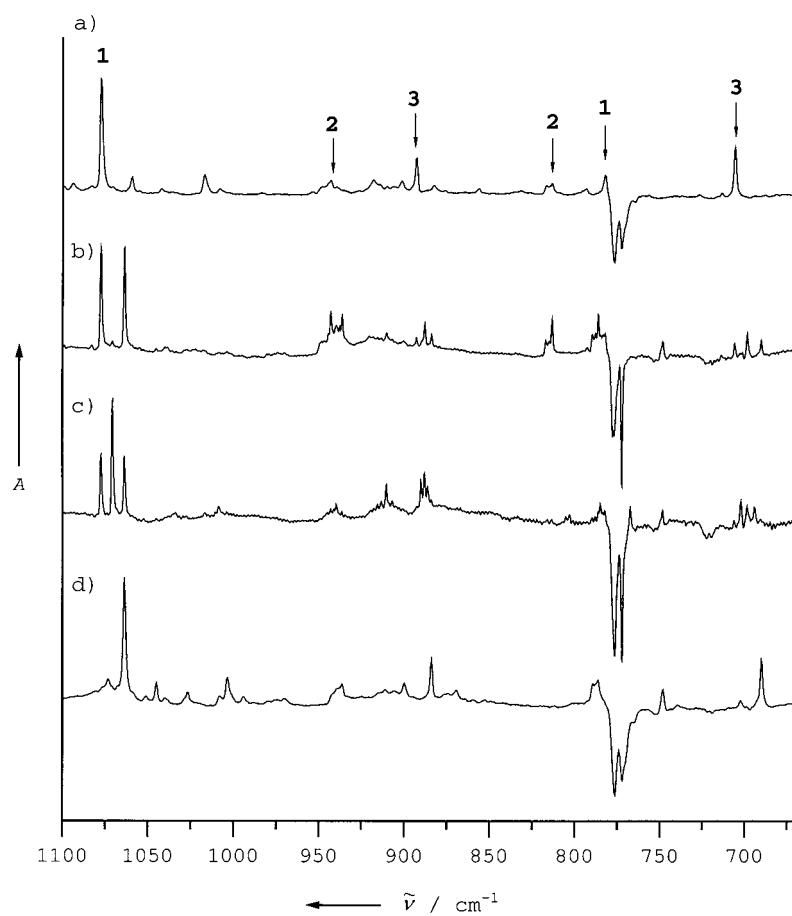


Abbildung 1. IR-Spektrum, aufgenommen nach Cokondensation von molekularem  $\text{AlF}$  mit  $\text{O}_2$  in einer festen Argonmatrix und anschließender UV-Photolyse ( $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ ): a)  $^{16}\text{O}_2$ , b)  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$  (1:1-Mischung), c)  $^{16}\text{O}_2/^{16}\text{O}^{18}\text{O}/^{18}\text{O}_2$  (1:2:1-Mischung), d)  $^{18}\text{O}_2$ .

$1070/1063$  und  $781/767/747 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 1 c). Die Banden der Verbindung **2** weisen ebenfalls ein Triplett-Signalmuster auf, wobei die Signale der  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Spezies bei  $939.4$  und  $802.7 \text{ cm}^{-1}$  auftreten. Auch für **3** ergeben sich wieder zwei Signalgruppen, die nun aus jeweils fünf Signalen bestehen ( $892.4/889.7/887.6/885.9/883.7$  und  $705.6/701.5/697.9/693.5/689.8 \text{ cm}^{-1}$ ). Dieses Signalmuster deutet auf zwei Paare äquivalenter O-Atome hin.

Wir wollen im Folgenden den Schwerpunkt auf die Diskussion der Verbindungen **1** und **3** legen; **2** wird an anderer Stelle beschrieben.<sup>[9]</sup> Die Experimente deuten darauf hin, dass sich **1** mit der Summenformel  $\text{FAIO}_2$  und **3** mit der Summenformel  $\text{FAIO}_4$  beschreiben lässt, wobei **3** als  $\text{FAI}(\text{O}_2)_2$  aufzufassen ist. Die gezeigten Strukturen resultieren aus DFT-Rechnungen und repräsentieren die globalen Minima von **1** und **3**.



**1** und **3** sind beide  $C_{2v}$ -symmetrisch und weisen Al-F-Abstände von  $1.6390$  bzw.  $1.6552 \text{ \AA}$  auf, was typischen Werten

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Spektren von  $\text{FAI}^{(16)\text{O}_2}$ ,  $\text{FAI}^{(18)\text{O}_2}$  und  $\text{FAI}^{(16)\text{O}^{18}\text{O}}$  **1**.<sup>[a]</sup>

beob.	$\text{FAI}^{(16)\text{O}_2}$		$\text{FAI}^{(18)\text{O}_2}$		$\text{FAI}^{(16)\text{O}^{18}\text{O}}$		Zuordnung	
	ber. <sup>[b]</sup>	MP2/TZVPP	ber. <sup>[b]</sup>	MP2/TZVPP	ber. <sup>[b]</sup>	MP2/TZVPP		
1077.3	1087.7 (147)	1114.4 (144)	1063.6	1074.4 (149)	1098.9 (146)	1070.7	1081.2 (148)	1106.8 (145) $v_1 (a_1)$
— <sup>[d]</sup>	720.4 (13)	739.8 (14)	— <sup>[d]</sup>	696.6 (9)	715.7 (9)	— <sup>[d]</sup>	706.6 (12)	724.0 (12) $v_2 (a_1)$
— <sup>[d]</sup>	525.6 (12)	528.2 (12)	— <sup>[d]</sup>	501.6 (12)	504.5 (12)	— <sup>[d]</sup>	513.9 (12)	516.6 (12) $v_3 (a_1)$
— <sup>[c]</sup>	238.2 (119)	238.5 (121)	— <sup>[c]</sup>	236.2 (116)	236.6 (118)	— <sup>[c]</sup>	237.2 (117)	237.6 (120) $v_4 (b_1)$
781.8	810.6 (66)	782.4 (19)	747.9	775.8 (66)	748.1 (20)	766.8	794.8 (65)	768.8 (19) $v_5 (b_2)$
— <sup>[c]</sup>	224.5 (74)	217.7 (73)	— <sup>[c]</sup>	220.6 (70)	213.9 (69)	— <sup>[c]</sup>	222.5 (72)	215.8 (71) $v_6 (b_2)$

[a] Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ , in Klammern Intensitäten in  $\text{km mol}^{-1}$ . [b]  $C_{2v}$ -Symmetrie; Bindungsparameter (Bindungslängen in Å, Winkel in °): MP2/TZVPP: Al-F 1.6430, Al-O 1.7006, O-O 1.6596, O-Al-O 58.4; B3LYP/6-311G\*: Al-F 1.639, Al-O 1.7102, O-O 1.6637, O-Al-O 58.4. [c] Außerhalb des detektierten Bereichs. [d] Zu schwach, um nachgewiesen werden zu können oder IR-inaktiv.

für Al-F-Bindungslängen dreifach koordinierter  $\text{Al}^{III}$ -Spezies entspricht (z. B.  $\text{AlF}_3$ : 1.631(3) Å<sup>[11]</sup>). Die O-O-Bindungslänge in **1** beträgt 1.6637 Å, während sie in **3** mit 1.3673 Å erwartungsgemäß deutlich kürzer ist und gut mit der berechneten Bindungslänge für  $\text{O}_2^-$  übereinstimmt (1.3519 Å laut DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Basisatz). Der O-Al-O-Winkel beträgt für **1** 58.4° und für **3** 43.2° (für O-Atome einer  $\text{O}_2^-$ -Gruppe), infolgedessen nimmt der Al-O-Abstand von 1.7102 Å (**1**) auf 1.8562 Å (**3**) zu.<sup>[12]</sup>

Die für **1** und **3** quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 1 und 2 den experimentellen

Die Al-F-Bindungslänge und der O-Al-O-Winkel betragen 1.6430 Å und 58.4°. Für die Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) ergeben sich aus MP2-Rechnungen für  $\text{FAI}^{(16)\text{O}_2}$  folgende Werte (Symmetrierasse und Intensität [ $\text{km mol}^{-1}$ ] in Klammern): 1087.7 ( $a_1$ , 147), 810.6 ( $b_2$ , 66), 720.4 ( $a_1$ , 13), 525.6 ( $a_1$ , 12), 238.2 ( $b_1$ , 119), 224.5 ( $b_2$ , 74).

Ab-initio-Rechnungen auf HF-Niveau mit dem 6-311G\*-Basisatz ergeben für **3** ebenfalls einen elektronischen Triplet-Grundzustand, der nun jedoch eine gegenüber  $C_{2v}$  leicht verzerrte  $C_2$ -Symmetrie aufweist. Damit ergeben sich für die Al-O-Abstände einer  $\text{O}_2^-$ -Einheit zwei unterschiedliche Werte (1.8798 und 1.7849 Å). Die weiteren geometrischen Parameter betragen (Bindungslängen in Å, Winkel in °): Al-F 1.6327, O-O 1.303, F-Al-O 112.7/120.4, O-Al-O 40.6 (für O-Atome einer  $\text{O}_2^-$ -Gruppe). Wie erwartet, ergeben sich mit der HF-Methode größere Wellenzahlen als mit DFT-Rechnungen. Folgende Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) wurden für  $\text{FAI}^{(16)\text{O}_2}$  berechnet (Symmetrierasse und Intensität [ $\text{km mol}^{-1}$ ] in Klammern): 1329.3 ( $b$ , 101), 1320.0 ( $a$ , 9), 954.1 ( $a$ , 185), 797.1 ( $b$ , 273), 569.8 ( $a$ , 6), 388.2 ( $b$ , 51), 300.9 ( $a$ , 7), 220.0 ( $b$ , 33), 211.8 ( $b$ , 22), 199.8 ( $a$ , 24), 175.2 ( $b$ , 2), 124.2 ( $a$ , 0.09). Versuche, Struktur und Frequenzen für **3** auf MP2-Niveau zu berechnen, waren nicht erfolgreich. Es scheint so, als sei das MP2-Verfahren generell unzulänglich für die Berechnung von Molekülen mit  $\text{O}_2^-$ -Einheiten.

Eine Zuordnung der Signale ist aufgrund der starken Schwingungskopplung nahezu unmöglich. Aus diesem Grund wurde für alle hier diskutierten Verbindungen eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt. Für die O-O-Streckschwingung in **1** und **3** ergeben sich die Kraftkonstanten  $f(\text{O}-\text{O})$  247 bzw. 585  $\text{Nm}^{-1}$ . Für  $\text{O}_2^-$  und  $\text{O}_2^{2-}$  wurden Werte von 660 und 190  $\text{Nm}^{-1}$  berechnet. Die Kraftkonstanten  $f(\text{Al}-\text{F})$  und  $f(\text{Al}-\text{O})$  der Al-F- und Al-O-Bindungen betragen für **1** 597 bzw. 445  $\text{Nm}^{-1}$  und für **3** 493 bzw. 193  $\text{Nm}^{-1}$ .<sup>[14]</sup> Eine genaue Analyse der Bindungsverhältnisse in **3** erweist sich als schwierig, sodass wir die Grenzorbitale und die Ladungsverteilung nicht eindeutig angeben können. Der O-O-Abstand und die O-O-Kraftkonstante liefern jedoch Hinweise darauf, dass in **3**  $\text{O}_2^-$ -Einheiten an das Aluminiumatom koordiniert sind. Dies würde bedeuten, dass die beiden ungepaarten Elektronen jeweils an den  $\text{O}_2^-$ -Gruppen lokalisiert sind und zwischen den Gruppen nur eine schwache Kopplung vorliegt.

Analog zu den hier vorgestellten Versuchen mit  $\text{AlF}$  lassen sich die Verbindungen  $\text{ClAlO}_2$ ,  $\text{ClAl}(\text{O}_2)_2$ ,  $\text{BrAlO}_2$  und  $\text{BrAl}(\text{O}_2)_2$  als Produkte der photolytisch induzierten Reaktion von  $\text{AlCl}$  bzw.  $\text{AlBr}$  mit  $\text{O}_2$  nachweisen.<sup>[9]</sup> Diese Beob-

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Spektren von  $\text{FAI}^{(16)\text{O}_2}_2$ ,  $\text{FAI}^{(18)\text{O}_2}_2$  und  $\text{FAI}^{(16)\text{O}^{18}\text{O}_2}_2$  **3**.<sup>[a]</sup>

beob.	$\text{FAI}^{16}\text{O}_4$		$\text{FAI}^{18}\text{O}_4$		$\text{FAI}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2$		Zuordnung
	ber. <sup>[b]</sup>	beob.	ber. <sup>[b]</sup>	beob.	ber.	ber.	
— <sup>[d]</sup>	1138.6 (2)	— <sup>[d]</sup>	1074.0 (3)	— <sup>[d]</sup>	1136.8 (5)	$v_1 (a_1)$	
892.4	900.6 (151)	883.7	898.9 (149)	887.6	899.8	$v_2 (a_1)$	
— <sup>[d]</sup>	506.9 (9)	— <sup>[d]</sup>	486.0 (10)	— <sup>[d]</sup>	496.2 (10)	$v_3 (a_1)$	
— <sup>[c]</sup>	186.1 (20)	— <sup>[c]</sup>	178.9 (18)	— <sup>[c]</sup>	182.5 (19)	$v_4 (a_1)$	
— <sup>[d]</sup>	404.7 (0)	— <sup>[d]</sup>	380.6 (0)	— <sup>[d]</sup>	390.8 (0)	$v_5 (a_2)$	
— <sup>[c]</sup>	69.9 (0)	— <sup>[c]</sup>	65.9 (0)	— <sup>[c]</sup>	67.8 (0)	$v_6 (a_2)$	
— <sup>[d]</sup>	490.6 (1)	— <sup>[d]</sup>	467.2 (2)	— <sup>[d]</sup>	479.9 (1)	$v_7 (b_1)$	
— <sup>[d]</sup>	242.5 (50)	— <sup>[d]</sup>	238.3 (38)	— <sup>[d]</sup>	240.2 (49)	$v_8 (b_1)$	
— <sup>[c]</sup>	176.0 (0.01)	— <sup>[c]</sup>	166.9 (0.03)	— <sup>[c]</sup>	171.4 (0.03)	$v_9 (b_1)$	
— <sup>[d]</sup>	1135.1 (12)	— <sup>[d]</sup>	1071.0 (9)	— <sup>[d]</sup>	1072.5 (6)	$v_{10} (b_2)$	
705.3	714.3 (179)	689.9	694.2 (175)	697.9	701.5 (177)	$v_{11} (b_2)$	
— <sup>[d]</sup>	205.3 (26)	— <sup>[d]</sup>	199.6 (24)	— <sup>[d]</sup>	201.8 (24)	$v_{12} (b_2)$	

[a] Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ , in Klammern Intensitäten in  $\text{km mol}^{-1}$ . [b]  $C_{2h}$ -Symmetrie; Bindungsparameter (Bindungslängen in Å, Winkel in °; B3LYP/6-311G\*): Al-F 1.6552, Al-O 1.8562, O-O 1.3673, O-Al-O 43.2. [c] Außerhalb des detektierten Bereichs. [d] Zu schwach, um nachgewiesen werden zu können oder IR-inaktiv.

Werten gegenübergestellt.<sup>[13]</sup> Für beide Verbindungen geht aus den Rechnungen hervor, dass zwei der sechs bzw. zwölf Moden eine ausreichend hohe Intensität aufweisen, um in den IR-Spektren nachweisbar zu sein. Dies ist in Einklang mit den Experimenten, in denen für beide Verbindungen zwei starke Absorptionsbanden nachgewiesen wurden. Die beobachteten Frequenzen dieser beiden Moden stimmen dabei gut mit den berechneten Werten überein.

Ab-initio-MP2-Rechnungen für **1** mit einem Basisatz vom TZVPP-Typ ergeben in Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen eine globale Minimumstruktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie und einen elektronischen Singulett-Zustand. Mit 1.7009 und 1.6596 Å sind der Al-O- und O-O-Abstand etwas kleiner als die entsprechenden Abstände aus den DFT-Rechnungen.

achtung stützt die hier vorgestellte Identifizierung der Spezies **1** und **3**.

Nach der Charakterisierung der Peroxo- und Bis-Superoxoverbindungen **1** und **3** ist ein Vergleich mit bereits untersuchten Molekülen ähnlicher Struktur möglich: Im Peroxovanadiumimidazol-Monoanion liegen O-O-Abstände von 1.475(2) und 1.467(3) Å vor, die damit ähnlich klein wie der O-O-Abstand in  $\text{Al}(\text{O}_2)_2$  sind. Ein Beispiel für einen Rhenium-Peroxokomplex ist  $[\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O}]$ , der in der Gasphase mit Elektronenbeugung untersucht wurde und O-O- bzw. Re-O-Abstände von 1.451(6) und 1.67(1) Å aufweist.<sup>[3]</sup>  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2]$  weist eine O-O-Bindungslänge von 1.26 Å<sup>[18]</sup> auf, die deutlich kürzer ist als der berechnete Wert für  $\text{O}_2^-$ . In  $[\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3]]_2(\text{O}_2)$ , einem Modellsystem für Oxohämocyanin, beträgt der O-O-Abstand 1.41 Å<sup>[19]</sup> und ist damit deutlich größer als der berechnete Wert für  $\text{O}_2^-$  (1.3520 Å), jedoch kleiner als der für  $\text{O}_2^{2-}$  (1.6258 Å).

Superoxo- und Peroxoverbindungen der Hauptgruppen-Elemente sind sehr selten. Die Elemente der 1. Hauptgruppe bilden ionische  $\text{MO}_2$ -Verbindungen, die  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweisen.<sup>[20]</sup> Aus der 2. Hauptgruppe ist das  $\text{MgO}_2$  bekannt.<sup>[21-24]</sup> Sauerstoffverbindungen der Gruppe 13 wurden bereits mehrfach untersucht.<sup>[25-29]</sup>  $\text{FAIO}_2$  ähnelt strukturell auch  $\text{OSiO}_2$  und  $\text{F}_2\text{SiO}_2$ , die beide IR-spektroskopisch untersucht wurden.<sup>[30-32]</sup> Eines der seltenen Beispiele für Bis-Superoxoverbindungen der Hauptgruppen-Elemente liefert  $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$ .<sup>[21-24]</sup> An dieser Stelle sei angemerkt, dass an Alkalimetalle bis zu zwei  $\text{O}_2$ -Gruppen koordinieren können.<sup>[20]</sup> Wir werden diese Verbindungen an anderer Stelle ausführlicher diskutieren und  $\text{XAlO}_2$  und  $\text{XAl}(\text{O}_2)_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$  oder  $\text{Br}$ ) gegenüberstellen.<sup>[9]</sup>

In Abbildung 2 sind die Energien für **1** und **2** relativ zu molekularem  $\text{AlF}$  und zwei Sauerstoffmolekülen dargestellt.

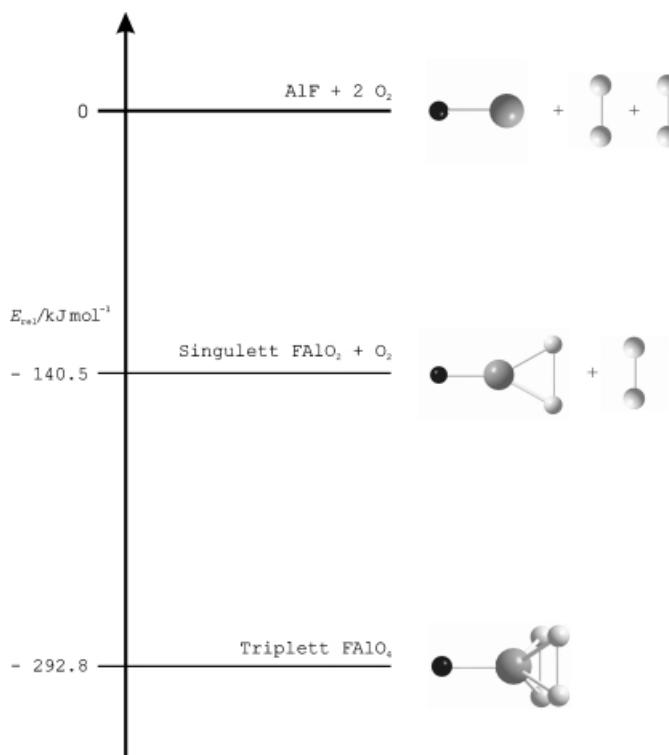
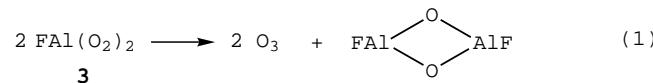


Abbildung 2. Energien für **1** und **2** relativ zu denen der Ausgangsverbindungen  $\text{AlF}$  und  $\text{O}_2$ .

Es fällt auf, dass die Reaktion des ersten  $\text{O}_2$ -Moleküls mit  $\text{AlF}$  weniger Energie liefert ( $\Delta E = -140.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) als die Reaktion von  $\text{FAIO}_2$  mit einem zweiten Sauerstoffmolekül zu  $\text{Al}(\text{O}_2)_2$  ( $\Delta E = -152.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Wir nehmen an, dass **1** und **3** als Zwischenstufen bei der Oxidation von  $\text{AlF}$  zu festem  $\text{FAIO}$  auftreten. Obwohl die Struktur von  $\text{FAIO}$  im Kristall nicht bekannt ist, kann vermutet werden, dass sie der Struktur von isoelektronischem  $\text{SiO}_2$  ähnelt. Dieser Schluss erscheint plausibel, da die Reaktion (1) laut quantenchemischen Rechnungen exotherm ist



( $-81.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und das Molekül  $\text{FAI}(\mu\text{-O})_2\text{AlF}$ ,<sup>[9]</sup> ähnlich wie das  $\text{SiO}_2$ -Dimer ( $\text{OSi}(\mu\text{-O})_2\text{SiO}$ ),<sup>[33]</sup> möglicherweise das nächste Intermediat auf dem Weg zu festem  $\text{FAIO}$  bzw.  $\text{SiO}_2$  darstellt. Es ist vorstellbar, dass Verbindungen wie **3**, in denen zwei  $\text{O}_2$ -Einheiten an das Metallatom koordiniert sind, eine große Bedeutung als Zwischenstufen bei Oxidationsprozessen von Metallatomclustern und Metallooberflächen zukommt.

### Experimentelles

Für Details zum Aufbau der Matrix-Apparatur siehe Lit. [34]. Das Subhalogenid  $\text{AlF}$  wurde in einer Knudsen-Graphitzelle durch Überleiten von  $\text{CHF}_3$  (Messer, 99.995 %) über flüssiges Aluminium (Merck, 99.999 %) bei  $900^\circ\text{C}$  hergestellt. Anschließend wurden die  $\text{AlF}$ -Moleküle zusammen mit einem Überschuss von  $\text{O}_2$ -dotiertem Ar auf einen Kupferblock aufgedampft, der mit einem Kryostaten mit geschlossenem Kreislauf (Leybold LB510) auf 13 K gekühlt war. Unmittelbar nach der Deposition wurden die IR-Spektren aufgenommen. Anschließend wurden die Matrizen mit UV-Licht photoliert und die photolytisch erzeugten Reaktionsprodukte erneut IR-spektroskopisch erfasst.

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer (IFS 113v) der Fa. Bruker, Karlsruhe, aufgenommen, das mit einem DTGS- und MCT-Detektor ausgestattet ist. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  (DTGS) und  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  (MCT) aufgenommen.

Die UV-Photolyse ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ) wurde mit einer Hg-Niederdrucklampe und einer Leistung von 200 W durchgeführt (Fa. Gräntzel, Karlsruhe).

Die Chemikalien, die für die Matrixreaktionen eingesetzt wurden, stammen von:  $^{16}\text{O}_2$ : Messer, 99.9998 %;  $^{18}\text{O}_2$ : Prochem, 99.1 %; Ar: Messer, 99.998 %.

Die quantenchemischen Ab-initio-UHF- und DFT-Rechnungen (B3LYP-Funktional) wurden mit Gaussian 98<sup>[35]</sup> und einem Basissatz vom 6-311G\*-Typ durchgeführt. Die Ab-initio-Rechnungen auf MP2-Niveau wurden mit dem RIMP2-Modul<sup>[36]</sup> des TURBOMOLE-Programmpakets<sup>[37]</sup> mit einem Basissatz vom Typ TZVPP durchgeführt.

Eingegangen am 9. Mai 2001,  
veränderte Fassung am 24. August 2001 [Z17069]

- [1] N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737.
- [2] Siehe beispielsweise: W. Adam, Y. Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzow, M. J. Schindler, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3007; A. L. Baumstark, P. C. Vasquez, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3437.
- [3] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 149.
- [4] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157.
- [5] A. N. Salanov, V. N. Bibin, *Surf. Sci.* **1999**, *441*, 399.

- [6] Untersuchungen zu dieser Reaktion wurden bereits in einer früheren Arbeit veröffentlicht.<sup>[10]</sup> Es zeigte sich jedoch, dass die Zuordnung der Moleküle zu den beobachteten Frequenzen nicht korrekt war.
- [7] H.-J. Himmel, W. Schmid, R. Burgard, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Der erste angeregte Triplett-Zustand von  $\text{FAI}\text{O}_2$  weist eine geringfügig höhere Energie auf (um  $38.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[9]</sup>
- [9] J. Bahlo, H.-J. Himmel, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] R. Ahlrichs, L. Zhengyan, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 155.
- [11] G. V. Girichev, A. N. Utkin, N. I. Giricheva, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **1983**, *26*, 634.
- [12] Der größere Abstand in **3** stimmt gut mit Werten überein, die für andere hoch koordinierte Al-Verbindungen gefunden werden. So beträgt die Al-O-Bindungslänge im oktaedrischen  $[\text{Al}(\text{O}_2)(\text{acac})_3]$   $1.89 \text{ Å}$  (N. Ya. Turova, V. A. Kozunov, A. I. Yanovskii, N. G. Bokii, Yu. T. Struschkov, B. L. Tarnopolskii, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 5).
- [13] Die Rechnungen für die anderen Isotopomere ergeben die folgenden Frequenzen für **3** (in  $\text{cm}^{-1}$ , Symmetrierassen und Intensitäten [in  $\text{km mol}^{-1}$  in Klammern]: 1074.0 ( $a_1$ , 3), 898.9 ( $a_1$ , 149), 486.0 ( $a_1$ , 10), 178.9 ( $a_1$ , 18), 380.6 ( $a_2$ , 0), 65.9 ( $a_2$ , 0), 467.2 ( $b_1$ , 2), 238.3 ( $b_1$ , 38), 166.9 ( $b_1$ , 0.03), 1071.0 ( $b_2$ , 9), 694.2 ( $b_2$ , 175), 199.6 ( $b_2$ , 24) für  $\text{FAI}^{(18\text{O}_2)_2}$  und 1136.8 ( $a_1$ , 5), 899.8 ( $a_1$ , 150), 496.2 ( $a_1$ , 10), 182.5 ( $a_1$ , 19), 390.8 ( $a_2$ , 0), 67.8 ( $a_2$ , 0), 479.9 ( $b_1$ , 1), 240.2 ( $b_1$ , 49), 171.4 ( $b_1$ , 0.03), 1072.5 ( $b_2$ , 6), 701.5 ( $b_2$ , 177), 201.8 ( $b_2$ , 24) für  $\text{FAI}^{(16\text{O})_2}(^{18\text{O}}_2)$ .
- [14] Dieser Effekt spiegelt den Einfluss der Koordinationszahl wider. So nimmt beispielsweise  $f(\text{Al}-\text{F})$  von  $501 \text{ N m}^{-1}$  in  $\text{FAI}\text{O}_2^{[15]}$  auf  $200 \text{ N m}^{-1}$  in  $\text{AlF}_6^{3-}$  ab.<sup>[16, 17]</sup>
- [15] H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* **1978**, *50*, 275.
- [16] M. J. Reisfeld, *Spectrochim. Acta Part A* **1973**, *29*, 1923.
- [17] E. J. Baran, A. E. Lavat, *Z. Naturforsch. A* **1981**, *36*, 677.
- [18] C. D. Cook, P.-T. Cheng, S. C. Nyburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2123.
- [19] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277.
- [20] R. R. Smardzewski, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 1327.
- [21] L. Andrews, J. T. Yustein, *J. Phys. Chem.* **1993**, *93*, 12700.
- [22] L. Andrews, J. T. Yustein, C. A. Thompson, R. D. Hunt, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6514.
- [23] L. Andrews, G. V. Chertihin, C. A. Thompson, J. Dillon, S. Byrne, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10088.
- [24] L. Andrews, G. P. Kushto, J. T. Yustein, E. Archibong, R. Sullivan, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9077.
- [25] L. V. Serebrennikov, S. B. Osin, A. A. Maltsev, *J. Mol. Struct.* **1982**, *81*, 25.
- [26] I. V. Ovchinnikov, L. V. Serebrennikov, A. A. Maltsev, *Khim. Fak. Mosk. Gos. Univ.*, Moscow, **1984**.
- [27] L. V. Serebrennikov, A. A. Mal'tsev, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim.* **1985**, *26*, 137.
- [28] T. R. Burkholder, J. T. Yustein, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10189.
- [29] S. M. Sonchik, L. Andrews, K. D. Carlson, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2004.
- [30] B. Tremblay, P. Roy, L. Manceron, M. E. Alikhani, D. J. Roy, *Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2773.
- [31] A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 898.
- [32] A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 89.
- [33] T. Mehner, H. J. Göcke, S. Schunck, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *580*, 121.
- [34] H. Schnöckel, S. Schunck, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, *21*, 73.
- [35] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [36] K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [37] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.

## Biosynthese von Glycopeptid-Antibiotika vom Vancomycin-Typ: die Reihenfolge der Ringschlüsse\*\*

Daniel Bischoff, Stefan Pelzer, Bojan Bister, Graeme J. Nicholson, Sigrid Stockert, Markus Schirle, Wolfgang Wohlleben, Günther Jung und Roderich D. Süßmuth\*

*Professor K. Barry Sharpless zum 60. Geburtstag gewidmet*

Vancomycin (Schema 1),<sup>[1]</sup> ein Glycopeptid-Antibiotikum, das von *Amycolatopsis orientalis* produziert wird, ist die prominenteste Verbindung einer ganzen Strukturklasse, der mehrere hundert verwandte Naturstoffe angehören. Umfassende Arbeiten wurden zur Strukturaufklärung, zum Wirkmechanismus und zur Totalsynthese beigetragen.<sup>[1, 2]</sup> Die Wirksamkeit von Vancomycin gegen Methicillin-resistente *Staphylococcus-aureus*(MRSA)-Stämme führte zu einer weit verbreiteten Anwendung als Notfallantibiotikum.<sup>[3]</sup> Abgesehen von einigen biochemischen Arbeiten ist nur wenig

[\*] Dr. R. D. Süßmuth,<sup>[+]</sup> D. Bischoff, B. Bister, G. J. Nicholson, Prof. Dr. G. Jung  
Institut für Organische Chemie  
Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 7071-29-5560  
E-mail: roderich.suessmuth@uni-tuebingen.de  
Dr. S. Pelzer, S. Stockert, Prof. Dr. W. Wohlleben  
Institut für Mikrobiologie/Biotechnologie  
Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 28, 72076 Tübingen (Deutschland)  
Dr. M. Schirle  
Institut für Zellbiologie, Abtl. Immunologie  
Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tübingen (Deutschland)

[+] Derzeitige Adresse:  
Department of Molecular Biology  
The Scripps Research Institute  
10550 North Torrey Pines Road  
La Jolla, CA 92037 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 323) und von der Europäischen Union EU (MEGATOP, QLK3-1999-00650) gefördert. R.D.S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium. Wir danken Corina Bihlmaier und Volker Pfeifer für die Hilfe bei der Transformation und der Southern-Hybridisierung, J. A. Moss (La Jolla (USA)) für kritische Anmerkungen zum Manuskript sowie Prof. Dr. M. E. Maier und Prof. Dr. H.-P. Fiedler (Tübingen) für ihre Unterstützung.