

Vanadium(V)-Komplexe mit OO- und ON-Chelatliganden als Modelle für die Vanadium-Koordination in Biomolekülen: Die Abhängigkeit der Abschirmung des Kernes ^{51}V von sterischen Faktoren

Carola Weidemann, Wolfgang Priebsch und Dieter Rehder *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 22. Juli 1988

Keywords: Nucleoside coordination / Vanadium(V) complexes / Vanadium-51 NMR

Komplexe des Vanadium(V) vom Typ $\text{VO}_{5-n}\text{N}_n$ ($n = 0-2$), $\text{VO}_{6-n}\text{N}_n$ ($n = 0-3$) und $\text{VO}_{7-n}\text{N}_n$ ($n = 0-2$) mit ein- bis fünfzähligen, Sauerstoff- und Stickstoff-funktionellen Liganden zeigen chemische Verschiebungen $\delta(^{51}\text{V})$ zwischen -380 und -750 ppm (relativ zu VOCl_3), wobei die höchsten Abschirmungen in Komplexen mit Dreiringstrukturen (Peroxo- und Hydroxylamido-Komplexe) erreicht werden. In den Komplexen $\text{V}^*\text{O}(\text{OR})(\text{LL})_2$ [LL = *N*-Phenylbenzylhydroxamat(1-), pbha; 8-Hydroxychinolinat(1-), oxin; 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyronat(1-), mal] wird in der Reihe $\text{R} = \text{CH}_2\text{R}'$, $\text{CH}(\text{R}'\text{R}'')$, $\text{CR}'(\text{R}'')$ zunehmende Abschirmung beobachtet. Die Komplexe werden durch Umsetzung ein- und mehrwertiger, darunter auch cyclischer Alkohole mit $[\text{VO}(\text{oxin})_2]_2(\mu\text{-O})$ bzw. $\text{VOCl}(\text{pbha})_2$, oder direkt aus Vanadat und den Liganden erhalten. Chirale Alkohole (R^*OH) geben Anlaß zu zwei Kernresonanzsignalen für die beiden diastereomeren Enantiomerenpaare. Die Ergebnisse der Untersuchungen in der Reihe $\text{VO}(\text{OR})(\text{oxin})_2$ erlauben eine Beurteilung auch der Koordination einiger Nucleoside ($\text{R} = \text{Inosin}$, Uridin und 2'-Desoxyuridin). $\text{VOCl}(\text{pbha})_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den folgenden Zellparametern: $a = 1184.3$, $b = 1564.1$, $c = 1364.4$ pm; $\beta = 91.94^\circ$. Die Koordinationsgeometrie ist verzerrt oktaedrisch; der V-O-Doppelbindungsabstand ist mit 180.1 pm bemerkenswert lang.

Vanadium gewinnt zunehmend den Status eines nicht nur in vielen niederen Organismengruppen sondern auch in höher organisierten Lebewesen bis hin zu den Wirbeltieren essentiellen Biometalls. In vielen seiner bis heute bekannt gewordenen regulatorischen, stimulierenden und inhibierenden Funktionen wirkt Vanadium als Vanadat(V) aus seiner Rolle als Phosphat-Antagonist, so z. B. bei der Stimulierung der Phosphoglyceratmutase¹ und der Inhibierung der Na,K-ATPase². Die Bildung von Vanadatestern und/oder gemischten Anhydriden der hypothetischen Orthovanadiumsäure mit bifunktionellen Liganden wie Lactat und Glycerat³, mit multifunktionellen Aminoalkoholen⁴ und mit Dipeptiden⁵ ist dabei im Sinne von Modellreaktionen für komplexere organische Substrate diskutiert worden. Mit der Entdeckung zweier Enzyme, die Vanadium im Wirkzentrum enthalten, zeigt dieses Metall aber auch eine über die kompetitive Phosphat/Vanadat-Wechselwirkung hin-

Vanadium(V) Complexes with OO and ON Ligands as Models for Vanadium Coordination Sites in Biomolecules: The Dependence of ^{51}V Shielding on Steric Effects

Vanadium(V) complexes of the type $\text{VO}_{5-n}\text{N}_n$ ($n = 0-2$), $\text{VO}_{6-n}\text{N}_n$ ($n = 0-3$) and $\text{VO}_{7-n}\text{N}_n$ ($n = 0-2$) containing mono- to pentadentate oxygen and nitrogen ligands exhibit chemical shifts $\delta(^{51}\text{V})$ of -380 to -750 ppm (relative to VOCl_3) with the highest shielding found in complexes with 3-membered ring structures (peroxo and hydroxylamido complexes). In the complexes $\text{V}^*\text{O}(\text{OR})(\text{LL})_2$ [LL = *N*-phenylbenzylhydroxamate(1-), pbha; 8-hydroxyquinolate(1-), oxin; 3-hydroxy-2-methyl-4-pyronate(1-), mal], shielding increases in the order $\text{CH}_2\text{R}'$, $\text{CH}(\text{R}'\text{R}'')$, $\text{CR}'(\text{R}'')$. The compounds were obtained from the reaction of mono- and polyhydric (including cyclic) alcohols with $[\text{VO}(\text{oxin})_2]_2(\mu\text{-O})$ or $\text{VOCl}(\text{pbha})_2$, or directly from vanadate and the ligands. Chiral alcohols (R^*OH) give rise to two resonance signals corresponding to the two diastereomeric pairs of enantiomers. The findings from the complex series $\text{VO}(\text{OR})(\text{oxin})_2$ also allow for the assessment of the mode of coordination of several nucleosides ($\text{R} = \text{inosine}$, uridine and 2'-deoxyuridine). $\text{VOCl}(\text{pbha})_2$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with the following cell parameters: $a = 1184.3$, $b = 1564.1$, $c = 1364.4$ pm; $\beta = 91.94^\circ$. The coordination geometry is distorted octahedral; the V-O double bond (180.1 pm) is remarkably long.

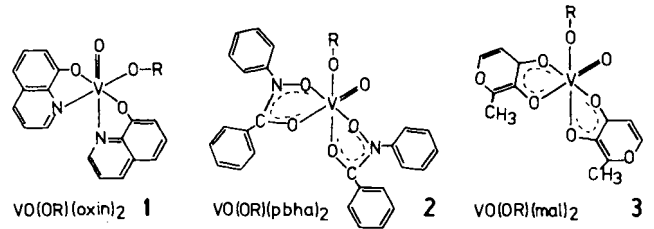
ausgehende biologische Funktionalität. Eines dieser Enzyme, eine Vanadiumnitrogenase aus verschiedenen Acetobacter-Stämmen⁶, enthält Vanadium in der Oxidationsstufe +III oder +IV. Dagegen liegt im aktiven Zentrum der aus marinen Braunalgen isolierten⁷, nicht zu den Hemoproteiden zählenden, Vanadat-abhängigen Haloperoxidasen fünfwertiges Vanadium vor, wie u. a. die ^{51}V -NMR⁸ und XANES-Spektren⁹ dieses Enzyms gezeigt haben. Die ungewöhnlichen Abschirmverhältnisse für den Kern ^{51}V in der Peroxidase haben uns nun veranlaßt, systematische Untersuchungen zur Beeinflussung dieses Parameters durch sterische Faktoren an geeigneten Modellen des V(V) vorzunehmen. Geeignet schienen nach dem derzeitigen, auf den NMR- und XANES-Untersuchungen beruhenden Kenntnisstand, Komplexe mit 5 bis 7 Sauerstoff- bzw. Sauerstoff- und Stickstoff-Liganden in der Koordinationssphäre des Vanadiums. Solche Ligandensysteme spielen auch in einem

in jüngster Zeit untersuchten, aus dem Fliegenpilz isolierten Hydroxamato-Komplex des V(+IV), dem Amavadin¹⁰, eine Rolle.

Darstellung und Struktur von VOCl(pbha)₂

Die Ester VO(OR)(oxin)₂ (1) der hypothetischen Säure VO(OH)(oxin)₂ wurden durch Umsetzung von [VO(oxin)₂]₂(μ-O) mit dem Alkohol ROH direkt (leicht flüchtige Alkohole) oder in siedendem THF als Lösungsmittel hergestellt. Unter diesen Bedingungen verbleibt der Oxin-Ligand am Vanadium. Die für die Komplexe zugrundegelegte Struktur (Schema 1) basiert auf einer Röntgenstrukturanalyse des Isopropylesters¹¹. Diese Darstellungsmethode ist auf die Hydroxamat-Komplexe VO(OR)(pbha)₂ (2) nicht ohne weiteres übertragbar, da die Ausgangsverbindung VOCl(pbha)₂ mit Alkoholen nicht nur die Komplexe 2, sondern auch solche bildet, in denen die Bindungen der Vanadyl-Gruppe an den pbha-Liganden ganz oder teilweise alkoholysiert sind. Abb. 1 zeigt die Produktvielfalt eines derartigen Reaktionsansatzes, wie er sich im ⁵¹V-NMR-Spektrum darstellt. Die Verbindungen 2 können aber bei der Umsetzung zwischen VOCl(pbha)₂ und ROH im Molverhältnis 1:1 oder im Eintopfverfahren aus Vanadat (pH ≈ 1, Vanadat liegt hier ausschließlich in Form von VO³⁺ vor), pbha und ROH in CH₂Cl₂ in der für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen hinreichend reinen Form gewonnen werden. Dieses Verfahren eignet sich auch für die Darstellung der Maltol-Komplexe VO(OR)(mal)₂ (3). Für die Struktur dieser Komplexe nehmen wir in Anlehnung an vergleichbare Verbindungen des Typs VO(O)₅ und der Röntgenstrukturanalyse des VOCl(pbha)₂ (s. u.) den in Schema 1 gezeigten Aufbau an.

Schema 1



VOCl(pbha)₂ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur; Daten zur Strukturanalyse sind in Tab. 1–3 zusammengestellt¹². Die Koordinationsgeometrie ist stark verzerrt oktaedrisch. Die beiden in der Oktaederachse stehenden Atome (Cl und eines der Ligandenatome, O1) bilden einen Winkel Cl–V–O von 160.9°, und die beiden Chelat-Fünfring-Ebenen stehen unter einem Diederwinkel von 73.2°. Vanadium weicht um 13 pm aus der von den 4 Sauerstoff-Atomen (O–O2–O3–O4) aufgespannten Oktaederebene ab, und zwar in Richtung auf das Chlor. Zu den bemerkenswerten Besonderheiten dieses Moleküls gehört weiterhin der sehr lange V–O-Doppelbindungsabstand (180.1 pm). Übliche V–O-Abstände liegen um 155–160 pm¹³.

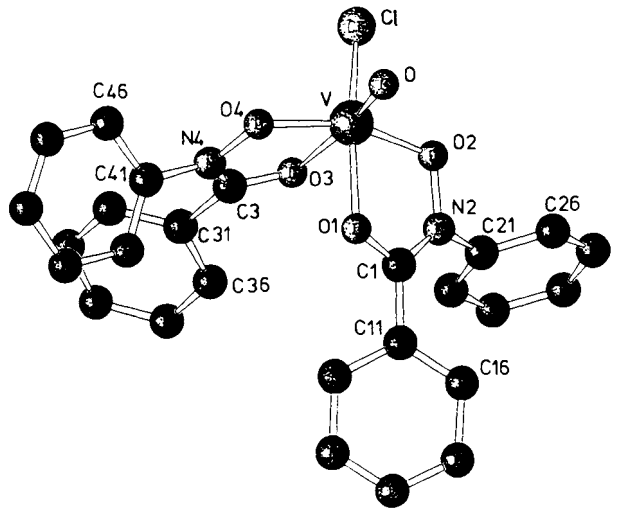


Abb. 2. SCHAKAL-Zeichnung und Numerierungsschema für den Komplex VOCl(pbha)₂

Tab. 1. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von VOCl(pbha)₂

C₂₆H₂₀ClN₂O₅V, Molmasse 526.85 g/mol
 Kristallabmessungen 0,9, 0,4, 0,5 mm
 $a = 1184.3(7)$, $b = 1564.1(9)$, $c = 1364.4(6)$ pm;
 $\beta = 91.94(4)^\circ$ $V = 2525.9 \cdot 10^{-6}$ pm³, $D_c = 1.18$ g/cm³;
 monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 8$; $\mu = 9.65$ cm⁻¹.
 Meßbereich $4.5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, 5738 symmetrieunabhängige
 Reflexe, davon beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F_o)$] 3621. Zahl der
 verfeinerten Parameter 336.
 R -Wert (Einheitswichtung): 0.073

⁵¹V-NMR-Spektren

Für die Abschirmung des ⁵¹V-Kernes sind ein elektronischer und ein sterischer Effekt verantwortlich. Der elektro-

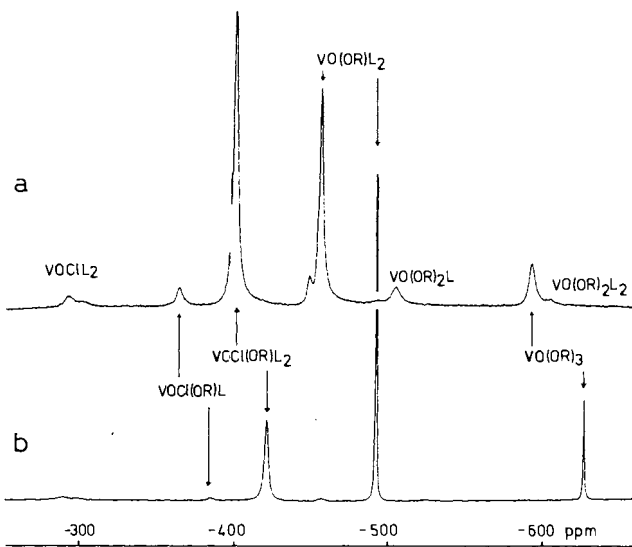


Abb. 1. ⁵¹V-NMR-Spektren der Alkoholysprodukte von VOCl(pbha)₂ mit *n*-Butanol (a) und 2-Butanol (b). L = pbha. Zur (zum Teil vorläufigen) Zuordnung der Signale s. die Diskussion im Text. Die Hochfeldverschiebung der Signale im unteren Spektrum gegenüber vergleichbaren im oberen spiegelt die sterische Beeinflussung der Abschirmung des ⁵¹V-Kernes durch die *s*-Butanolat-Gruppe wider

Tab. 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [\AA^2] von $\text{VO}(\text{Cl})(\text{pbha})_2$

| ATOM | x/a | y/b | z/c | Ueq |
|------|------------|-----------|------------|-------------|
| V | 0.1530(1) | 0.1162(1) | 0.3012(1) | 0.0752(12) |
| C1 | 0.3067(2) | 0.0431(1) | 0.3040(1) | 0.0915(20) |
| O | 0.0576(3) | 0.0274(2) | 0.2837(2) | 0.0504(32) |
| C1 | 0.0629(5) | 0.2589(3) | 0.2003(4) | 0.0563(52) |
| O1 | 0.0403(3) | 0.2130(2) | 0.2742(3) | 0.0646(39) |
| C11 | -0.0005(5) | 0.3384(3) | 0.1804(4) | 0.0622(58) |
| C12 | -0.0334(5) | 0.3833(4) | 0.2617(5) | 0.0809(76) |
| C13 | -0.0949(7) | 0.4604(5) | 0.2495(8) | 0.1126(113) |
| C14 | -0.1228(7) | 0.4871(6) | 0.1580(9) | 0.1218(136) |
| C15 | -0.0938(6) | 0.4416(5) | 0.0763(7) | 0.1019(105) |
| C16 | -0.0307(5) | 0.3675(4) | 0.0873(5) | 0.0805(75) |
| N2 | 0.1444(4) | 0.2311(3) | 0.1452(3) | 0.0636(48) |
| O2 | 0.1901(4) | 0.1537(2) | 0.1725(3) | 0.0754(44) |
| C21 | 0.2045(5) | 0.2723(3) | 0.0683(3) | 0.0584(54) |
| C22 | 0.2616(5) | 0.3473(3) | 0.0884(4) | 0.0619(57) |
| C23 | 0.3232(5) | 0.3842(4) | 0.0153(4) | 0.0702(64) |
| C24 | 0.3290(5) | 0.3467(4) | -0.0750(4) | 0.0774(72) |
| C25 | 0.2734(7) | 0.2713(5) | -0.0929(4) | 0.0946(90) |
| C26 | 0.2083(6) | 0.2334(4) | -0.0211(4) | 0.0872(80) |
| C3 | 0.2243(4) | 0.2473(3) | 0.4377(4) | 0.0541(50) |
| O3 | 0.2495(3) | 0.2252(2) | 0.3523(3) | 0.0676(40) |
| C31 | 0.2721(4) | 0.3252(3) | 0.4832(4) | 0.0540(50) |
| C32 | 0.3062(4) | 0.3289(4) | 0.5812(4) | 0.0615(57) |
| C33 | 0.3532(5) | 0.4033(4) | 0.6183(5) | 0.0817(76) |
| C34 | 0.3642(8) | 0.4734(4) | 0.5588(5) | 0.1128(108) |
| C35 | 0.3300(8) | 0.4694(4) | 0.4628(5) | 0.1259(122) |
| C36 | 0.2855(6) | 0.3954(4) | 0.4238(4) | 0.0860(79) |
| N4 | 0.1516(4) | 0.1973(3) | 0.4834(3) | 0.0573(43) |
| O4 | 0.1184(3) | 0.1254(2) | 0.4344(2) | 0.0665(39) |
| C41 | 0.0944(4) | 0.2125(3) | 0.5735(3) | 0.0550(51) |
| C42 | 0.0353(5) | 0.2865(4) | 0.5852(5) | 0.0783(72) |
| C43 | -0.0165(6) | 0.3014(6) | 0.6738(6) | 0.1052(104) |
| C44 | -0.0096(7) | 0.2407(7) | 0.7451(6) | 0.1160(126) |
| C45 | 0.0472(7) | 0.1656(7) | 0.7327(5) | 0.1100(112) |
| C46 | 0.1014(6) | 0.1517(5) | 0.6449(4) | 0.0815(75) |

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [pm], Bindungswinkel [$^\circ$] und Ebenen (Abweichungen in [pm]) von $\text{VOCl}(\text{pbha})_2$

| Abstände | | Winkel | |
|--|----------|----------|------------|
| V-C1 | 214.9(3) | O-V-C1 | 96.83(18) |
| V-O | 180.1(4) | O-V-O1 | 98.33(21) |
| V-O1 | 204.4(4) | O-V-O4 | 91.77(19) |
| V-O2 | 191.7(4) | O4-V-O3 | 75.95(17) |
| V-O3 | 215.9(4) | O3-V-O2 | 85.33(18) |
| V-O4 | 188.2(4) | O1-V-C1 | 160.93(18) |
| O1-C1 | 127.3(6) | V-O1-C1 | 114.02(38) |
| O2-N2 | 137.3(6) | V-O2-N2 | 114.67(32) |
| O3-C3 | 126.0(6) | V-O3-C3 | 111.98(36) |
| O4-N4 | 135.9(5) | V-O4-N4 | 117.99(31) |
| C1-N2 | 131.7(7) | O1-C1-N2 | 116.32(48) |
| C3-C4 | 133.7(7) | C1-N2-O2 | 115.26(44) |
| | | O3-C3-N4 | 116.73(47) |
| | | C3-N4-O4 | 115.86(42) |
| Ebenen | | | |
| (1) V(-2.9)-O1(8.5)-O2(11.8)-C1(-6.9)-N2(-9.6) | | | |
| (2) V(2.3)-O3(-6.1)-O4(-8.7)-C3(7.0)-N4(7.4) | | | |
| (3) V(-7.8)-O(0.2)-O2(13.2)-O3(-3.1)-O4(12.0) | | | |
| χ (1)/(2) [$^\circ$] 73.24 | | | |

nische Effekt, über den wir an anderer Stelle ausführlich berichtet haben^{14,15}, macht sich im Sinne der sogen. „inversen Abhängigkeit der Metallabschirmung von der Elektro-negativität/Polarisierbarkeit der Liganden“ bemerkbar, der in d^0 -Systemen (im Gegensatz zur „normalen Abhängigkeit“ in Komplexen mit offenen d-Schalen) beobachtet wird^{16,17}. Mit abnehmender Elektronegativität (zunehmender Polarisierbarkeit) der Liganden nimmt die Abschirmung ab. So induziert der Chloro-Ligand eine stärkere Entschirmung als Sauerstoff-funktionelle Liganden, und entsprechend finden wir für den Komplex $\text{VOCl}(\text{pbha})_2$ einen $\delta(^{51}\text{V})$ -Wert von

-283 ppm, für die Komplexe $\text{VO}(\text{OR})(\text{pbha})_2$ hingegen δ -Werte um -440 ppm, wenn R ein sterisch wenig anspruchsvoller Substituent ist (vgl. auch Abb. 1). Bezüglich der $\text{V}=\text{O}^{3\oplus}$ -Gruppierung, für die sich ein interpolierter δ -Wert von -150 ppm ermitteln läßt, ist der differentielle Beitrag eines Chloro-Liganden +50, der eines sterisch weitgehend neutralen OR-Liganden -95 ppm.

Neben dem inversen elektronischen Effekt kommt einem sterischen Effekt seitens der Liganden eine wichtige Rolle zu, wobei auch dieser Effekt „invers“ ist (Zunahme der Abschirmung mit zunehmendem Rauman-spruch), wenn man den z. B. in d^4 - oder d^6 -Systemen beobachteten Effekt (Abnahme der Abschirmung mit zunehmender sterischer Belastung des Metall-zentrums^{16,18}) „normal“ nennt. Die chemische Verschiebung des ^{51}V -NMR-Signals für $\text{VOCl}(\text{pbha})_2$ ist dieselbe wie für $\text{VOCl}(\text{OEt})_2$ ¹⁹, und hieraus können wir schließen, daß der (zweizäh-nig koordinierende, einen spannungsarmen Fünfring bildende) Ligand pbha hinsichtlich seines sterischen Einflusses der Ethoxy-Gruppe vergleichbar ist. Der Austausch von Cl^\ominus gegen EtO^\ominus führt dann zu einer im wesentlichen elektronisch bedingten Zunahme der Abschirmung auf $\delta = -440$ ppm (**2b** in Tab. 4). Tauscht man hingegen Cl^\ominus gegen die sterisch anspruchsvolle 2-Butoxy-Gruppe aus, so nimmt die Abschirmung zu [$\delta = -491$ ppm in Tab. 4)]. Dies entspricht dem differentiellen Beitrag von -140 bis -180 ppm, der für eine sperrige Alkoxy-Gruppe erwartet wird (s. a. Abb. 1).

Detailliertere Informationen über den sterischen Einfluß der Alkoxy-Liganden haben wir durch systematische Untersuchungen in der Reihe $\text{VO}(\text{OR})(\text{oxin})_2$ (**1**) erhalten. Diese Verbindungen sind gegen Alkoholyse resistent und können in vielen Fällen in reiner Form isoliert werden. Chemische Verschiebungen $\delta(^{51}\text{V})$ sind mit denen der Komplexe **2** und **3** in Tab. 4 zusammengestellt.

In der Reihe **1** liegen die δ -Werte für Verknüpfungen des Restes R über primäre C-Atome (**1A**) in der Nähe von -474 ppm. Substituenteneinflüsse (**1Ab**, **1Ad** und **1Ae**; **1Ag** und **1Ai**) sind nicht signifikant. Beim Übergang zu Verknüpfungen über sekundäre (**1B**) bzw. tertiäre (**1C**) C-Atome findet man, wiederum in engen δ -Bereichen, Werte um -492 bzw. -550 ppm. In der Reihe der Maltol-Komplexe (**3**) sind die entsprechenden Werte $\delta = -420$, -432 und -486 ppm; in beiden Reihen nimmt die Abschirmung mit zunehmendem Raumbedarf der Alkyl-Gruppe also zu, wobei der Anstieg beim Übergang sekundär/tertiär erwartungsgemäß deutlich stärker ausfällt. Die engen Verschiebungsbereiche erlauben eine eindeutige Zuordnung der Koordinationsform zweiwertiger Alkohole mit unterschiedlichen Alkohol-Funktionen. Abb. 3 (Verbindung **1Dd**) ist hierfür ein illustratives Beispiel: Die Veresterung des 1,3-Butandiol's kann sowohl über die primäre als auch über die sekundäre Alkohol-Gruppe erfolgen. Für beide Ester wird im ^{51}V -NMR-Spektrum an der entsprechenden Stelle ein aus zwei Komponenten bestehendes Signal gefunden. Da sowohl das Vanadium-Zentrum selbst als auch der sekundäre Kohlenstoff Chiralitätszentren sind, lassen sich die jeweils zwei Komponenten zwanglos den beiden zu erwartenden, zueinander diastereomeren Enantiomerenpaaren (*R,R* bzw. *S,S* und *R,S* bzw. *S,R*)

Tab. 4. $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte [ppm] der Komplexe 1, 2 und 3^{a)}

| | | |
|--|--|---|
| 1 VO(OR)(oxin) ₂ | | |
| 1Aa R = Me | | -466 |
| 1Ab Bz | | -470 |
| 1Ac Et | | -477 |
| 1Ad 2,2,2-Cl ₃ Et | | -476 |
| 1Ae 2,2,2-F ₃ Et | | -477 |
| 1Af Pr | | -476 |
| 1Ag 2-Me-1-Pr | | -478 |
| 1Ah Bu | | -475 |
| 1Ai 3-Me-1-Bu | | -474 |
| 1Aj Pen | | -475 |
| 1Ba 2-Pr | | |
| 1Bb 2-Bu | | -488/-495 (7.5) |
| 1Bc R(-)-2-Bu | | -488/-496 (7.5) |
| 1Bd 2-Pen | | -487/-495 (8.0) |
| 1Be 2-Oct | | -490/-501 (11.4) |
| 1Bf cy-Pen | | -487 |
| 1Ca 2-Me-2-Pr | | |
| 1Cb 2-Me-2-Bu | | -546 |
| 1Cc 3-Et-3-Pen | | -562 |
| 1Cd 1-Me-cy-Pen | | -540 |
| 1Da 1,2-Etdiol | | -479 |
| 1Db 1,3-Prdiol | | -476 |
| 1Dc 1,2-Budiol | | -474/-487s (3.8); -509 |
| 1Dd ^{b)} 1,3-Budiol | | -472/-475 (2.9); -482s/ -491 (8.7); -522, -533 |
| 1De 2,3-Budiol | | -483/-493s (7.4); -514 |
| 1Df 1,3-cy-Pendiol ^{c)} | | -487; -508 |
| 1Dg ^{d)} 1,2-cy-Hexdiol | | |
| trans-1Dg | | -473/-477s/-507 (3.6, 29.6) |
| cis-1Dg | | -483/-493s/-513 (10.8, 18.8) |
| 1Dh ^{e)} 2-Me-2,4-Pendiol | | -485s/-491 (6.5); -541 |
| 1Ea 2-Desoxiribosyl sh/-484; -492; -500w | | |
| 1Eb Ribosyl | | -478/-480 (2.4); -487; -502w |
| 1Ec Inosin | | -478/sh; -507w |
| 1Ed ^{f)} 2-Desoxiuridin | | -471/-479 (7.5); -490w |
| 1Ee Uridin | | -467/-475 (7.8) |
| VOCl(pbha) ₂ | | |
| 2 VO(OR)(pbha) ₂ | | -283 |
| 2a R = Me | | -440 |
| 2b Et | | -440 |
| 2c 2-Pr | | -506 |
| 2d 2-Bu | | -491 |
| 2e 1,2-Etdiol | | -443 |
| 2f 2-Me-2-Bu | | -542 |
| 3 VO(OR)(mal) ₂ | | |
| 3a R = Et | | -423 |
| 3b Pr | | -420 |
| 3c cy-Pen | | -429 |
| 3d 2-Pr | | -436 |
| 3e 2-Bu | | -429/sh |
| 3f 2-Oct | | -430/-433 (2.9) |
| 3g 1,2-Budiol | | -422/-426 (4.5); -448 |
| 3h 1,3-Budiol | | -420; -429/sh |
| 3i 2,3-Budiol | | -430/-436 (6.0); -446/sh |
| 3j 2-Me-2-Bu | | -486 |

a) In CD₂Cl₂ oder CDCl₃, relativ zu VOCl₃. Durch Schrägstriche getrennte δ -Werte entsprechen diastereomeren Enantiomerenpaaren; die Differenz $\Delta\delta$ ist in Klammern angegeben. sh = Schulter; s = stark (diese Angabe wird nur dann verwendet, wenn eine der beiden Diastereomeren erheblich überwiegt); w = schwach. Abkürzungen: oxin = 8-Hydroxychinolinat(1-), pbha = *N*-Phenylbenzylhydroxamat(1-), mal = Maltolat(1-); Me, Et, Pr, Bu, Pen, Hex und Oct stehen für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl bzw. Octyl, cy für Cyclo. -^{b)} Vgl. Abb. 3. -^{c)} 75% cis-Form. -^{d)} Vgl. Abb. 5. -^{e)} Vgl. Abb. 4. -^{f)} Vgl. Abb. 6.

zuordnen. Die größere Separation wird dort beobachtet, wo die beiden Chiralitätszentren dichter beieinanderliegen, also für die Verknüpfung über den sekundären Kohlenstoff. Neben diesen Signalen tauchen bei höherem Feld zwei weitere, verbreiterte Komponenten auf ($\delta \approx -530$ ppm), die wir vorläufig zweikernigen, über das Diolat verbrückten Spezies zuordnen. Auch das über eine sekundäre und tertiäre Funktion verfügende 2-Methyl-2,4-pentandiol koordiniert über beide Alkoholat-Funktionen (1Dh), wobei, wie Abb. 4 zeigt, die Verknüpfung über den tertiären gegenüber dem sekundären Kohlenstoff stark in den Hintergrund tritt. Die um vier Bindungen getrennten Asymmetriezentren führen hier nicht mehr zu einer Auflösung der beiden Resonanzen für die Diastereomeren, und für die Verknüpfung über den sekundären Kohlenstoff wird ein Enantiomerenpaar sehr deutlich bevorzugt. Drei Asymmetriezentren schließlich, wie in den mit *cis*- und *trans*-1,2-Cyclohexandiol gebildeten Estern 1Dg geben für jedes der beiden geometrischen Isomere ein Dreikomponentensystem (Abb. 5), wobei die Trennung zweier der Enantiomerenpaare mit 29.6 ppm ähnlich groß ist wie im $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3(1,2\text{-diaminocyclohexan})^{18b)}$, in dem die Chiralität ausschließlich im Liganden liegt. Wir schließen daraus, daß die besonders große Aufspaltung in Komplex 1Dg gleichfalls auf Konfigurationsumkehr an den chiralen Kohlenstoff-Atomen im Cyclohexan zurückzuführen

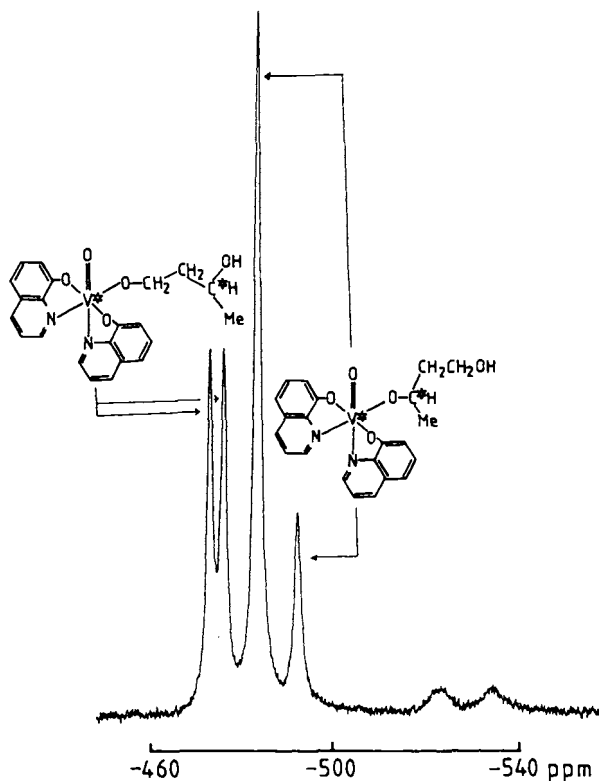


Abb. 3. ^{51}V -NMR-Spektrum des Komplexes 1Dd. Die beiden eng aneinanderliegenden, intensitätsgleichen Komponenten des Tieffeldsignals entsprechen den beiden Diastereomeren bei Koordination über den Sauerstoff am primären Kohlenstoff, das bei höherem Feld liegende Signalpaar der Koordination über den sekundären Kohlenstoff (Chiralitätszentrum). Die bei noch höherem Feld liegenden, stark verbreiterten Signale gehören möglicherweise zu zweikernigen, durch das Diolat verbrückten Spezies

ren ist, die kleineren und „normalen“ Aufspaltungen von 3.6 (*trans*-**1Dg**) bzw. 10.9 ppm (*cis*-**1Dg**) hingegen auf eine solche am chiralen Vanadium-Zentrum.

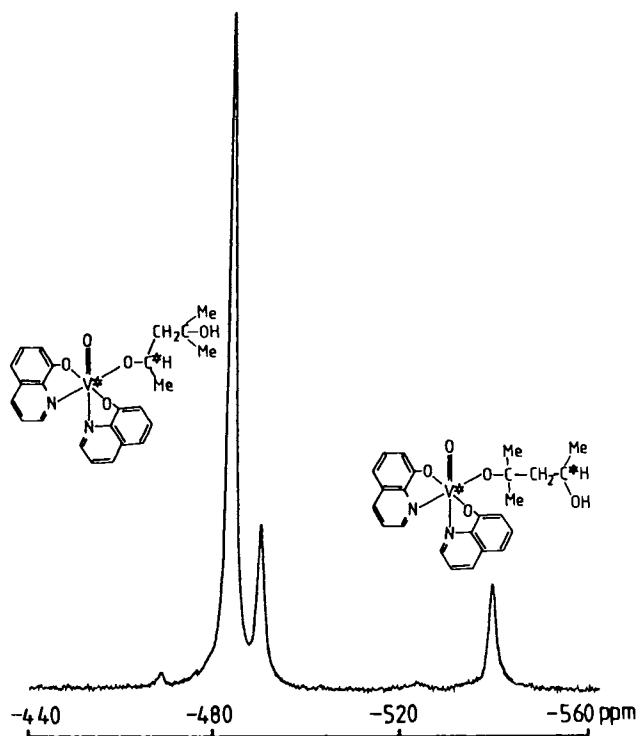


Abb. 4. ^{51}V -NMR-Spektrum des Komplexes **1Dh**. Die Diastereomerenauflösung bei (der weniger begünstigten) Koordination über den Sauerstoff am tertiären Kohlenstoff ist nicht aufgelöst

Die prinzipielle Möglichkeit von Vanadat, als Phosphat-Analoges zu reagieren, hat in den vergangenen Jahren zu einer Reihe von Untersuchungen über die Koordination von Vanadium(IV) und -(V) an zumeist cyclische Polyole als solche oder eingebunden in Nucleoside und Nucleotide geführt. So wird VO^{2+} durch Adenosyltriphosphat, wie ESR-Untersuchungen zeigen, sowohl an das Phosphat, als auch an die Hydroxyl-Gruppen des Ribosyl-Restes gebunden²⁰. Glucose bildet mit Vanadat ein Glucose-6-vanadat, das durch Glucose-6-phosphat-dehydrogenase zu Gluconsäure oxidiert wird²¹. Mit Adenosinmonophosphat und Vanadat(V) erhält man sowohl ein gemischtes, dem ADP analoges Anhydrid, als auch, durch Veresterung mit den OH-Gruppen der Ribose, einen cyclischen Ester²². Die Bildung cyclischer, sich vom $\text{VO}(\text{OH})(\text{oxin})_2$ herleitender Ester ist wegen der in dieser Verbindung festgelegten Koordinationsgeometrie ohne Bruch der Bindung zum Oxin nicht möglich, so daß bei der Reaktion mit cyclischen Polyolen wie der Ribose Informationen über die in der Veresterungsreaktion bevorzugte OH-Gruppe zugänglich sind. Sowohl Ribose als auch 2-Desoxyribose geben im ^{51}V -NMR-Spektrum im Bereich für die Koordination primärer und sekundärer Alkoxy-Gruppen Signale (vgl. **1Ea** und **1Eb** in Tab. 4) im Intensitätsverhältnis ca. 2:1, entsprechend einer deutlichen Bevorzugung der primären gegenüber den sekundären

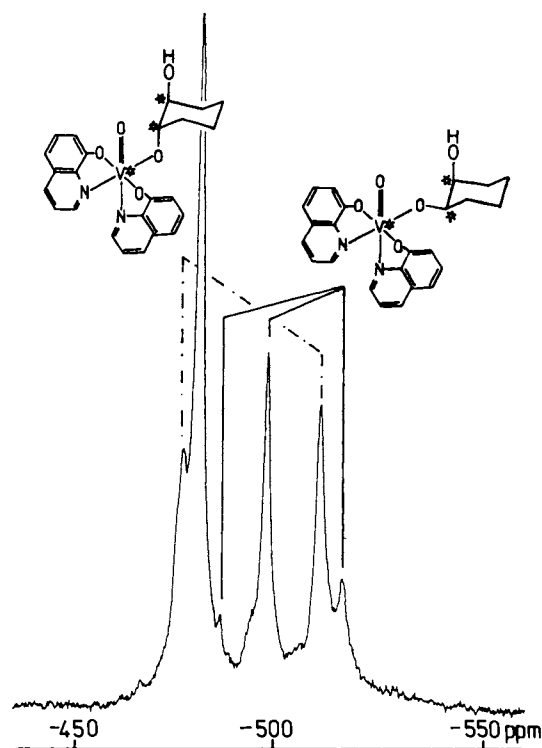


Abb. 5. ^{51}V -NMR-Spektrum der verschiedenen Diastereomeren der Komplexe *trans*- und *cis*-**1Dg**, die bei der Umsetzung von $[\text{VO}(\text{oxin})_2]_2(\mu\text{-O})$ mit einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-1,2-Cyclohexandiol entstehen. Die Zuordnung wurde entsprechend einer getrennten Umsetzung mit *trans*-Cyclohexandiol getroffen

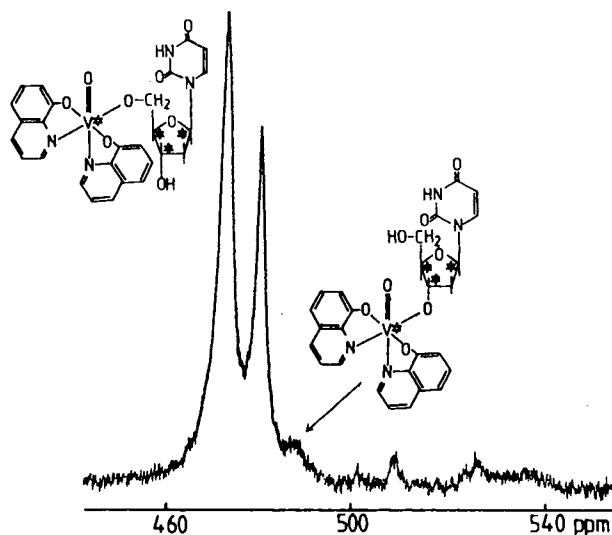


Abb. 6. ^{51}V -NMR-Spektrum des Komplexes **1Ed**. 2-Desoxyuridin koordiniert fast ausschließlich über die sekundäre Alkoholat-Funktion

Alkohol-Funktionen. Noch deutlicher wird die leichtere Zugänglichkeit der primären Gruppe bei der Koordination von Inosin, 2-Desoxyuridin und Uridin (**1Ec**, **1Ed** und **1Ee**). Das Spektrum für den Desoxyuridin-Komplex ist in Abb. 6 gezeigt. Das im charakteristischen Bereich für die Koordination an primäre C-Atome liegende Signal ist entsprechend dem Vorliegen mehrerer Chiralitätszentren aufgespalten.

In Tab. 5 sind $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte für Vanadium-Komplexe mit verschiedenen zwei- bis fünfzähligen Liganden zusammengestellt. In dieser heterogenen Gruppe von Verbindungen werden keine signifikanten Variationen der Abschirmung am ^{51}V -Kern registriert, wenn (a) die Koordinationszahl (5, 6 und 7), (b) die Koordinationsgeometrie und (c) die koordinierenden Funktionen (O, N) variiert werden, solange diese an der Bildung spannungsfreier oder -armer Chelatringe beteiligt sind. Tatsächlich sind in Reihen sehr ähnlicher Komplexe Entschirmungen sowohl mit zunehmender Koordinationszahl am Vanadium^{3a)} als auch, entsprechend der inversen Relation zwischen Elektronegativität und Abschirmung, bei Austausch von O- gegen N-Donoren⁴⁾ beschrieben worden. Unter den vorliegenden Verbindungen zeigt lediglich der Komplex des fünfzähligen Liganden 1,4-Bis-(hydroxyethyl)-1,4,7-triazacyclononan (L^2H_2 , **10**), eine beachtenswerte Entschirmung. Komplexe mit der *cis*- VO_2^{\oplus} -Gruppierung tendieren zu höheren Abschirmungen ($\delta = -520$ bis -548 ppm; **4, 5, 7–9**) als solche mit der $\text{VO}^{3\oplus}$ -Gruppe (**1–3, 10**). Eine deutliche Zunahme der Abschirmung wird wieder dann beobachtet, wenn räumlich anspruchsvolle Gruppen in der Koordinationssphäre stehen (**6a**) sowie immer dann, wenn ein Chelatdreiring als Strukturelement auftritt (**11–21**). So liegen die δ -Werte von Komplexen mit einem Peroxo-Liganden zwischen -577 und -602 ppm (**13, 15, 17, 18, 21**) und damit um 60 bis 70 ppm zu höherem Feld verschoben als von vergleichbaren Komplexen ohne diesen Liganden (**7/13, 8/15**). Entsprechende Beobachtungen, die früher schon bei einfachen Peroxovanadaten gemacht wurden³⁶⁾, können außer über einen sterischen Effekt (Ringspannung) allerdings auch durch die hohe effektive Elektronegativität des Liganden O_2^{\ominus} erklärt werden. Auch hier ergibt nun das Einfügen der *t*Bu-Gruppe eine weitere, sterisch bedingte Erhöhung der Abschirmung von $\delta = -598$ (**13**) auf -702 ppm (**14**). Zwei Peroxo- oder Hydroxylamido-Liganden schließlich führen zu einer weiteren Erhöhung der Abschirmung mit δ -Werten (-711 bis -756 : **11, 12, 16, 19, 20**; zu ^{51}V -NMR-Daten von Hydroxylamidovanadium-Komplexen s. a. Lit.³⁷⁾), die in die Nähe der höchsten, bislang in V(V)-Komplexen beobachteten Abschirmungen kommen (-749 : $\text{VO}[\text{NO}_3]_3$ ³⁸⁾, ca. -790 : $[\text{VOF}_4]^{14, 39)}$, -875 : VF_5 ¹⁴⁾, -904 : $t\text{BuN}=\text{VCp}[\text{OtBu}]_2$ ⁴⁰⁾).

Wir haben gezeigt, daß in Komplexen des Vanadium(5+) (d^0) die Abschirmung des ^{51}V -Kernes nicht nur, wie schon länger bekannt, durch elektronische Einflüsse des Liganden (dessen Elektronegativität oder Polarisierbarkeit), sondern auch in erheblichem Maße durch sterische Faktoren beeinflusst wird, die elektronische Einflüsse (z. B. Unterschiede, wie sie zwischen O- und N-Donoren zu erwarten wären) durchaus überkompensieren können. Die sterischen Effekte lassen sich auf den Raumanpruch einer koordinierenden Gruppe, auf die sterische Belastung des Koordinationszentrums in Abhängigkeit von der Organisation des Ligandensystems sowie auf Ringspannungen (kleine, insbesondere Chelatdreiringe, die mit Peroxo- und Hydroxylamido-Liganden gebildet werden) zurückführen. Die sterischen Effekte sind (wie die elektronischen) in diesen d^0 -Systemen invers, d. h. die Abschirmung am ^{51}V -Kern nimmt mit zuneh-

mender sterischer Belastung zu – im Gegensatz zu der in d^4 - $[\text{V}(1+)]$ und d^6 - $[\text{V}(1-)]$ -Systemen beobachteten Abnahme (normale Relation).

Tab. 5. $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte penta-, hexa- und hepta-koordinierter Vanadium(V)-Verbindungen^{a)}

| Komplex | Lösung | δ [ppm] | Typ | Geometrie ^{b)} /Lit. |
|--|----------------------------|-------------------------|------------------------------|--|
| 4 $[\text{VO}_2(\text{OH})\text{lac}]^-$ | D_2O | -530 | VO_5 | trig-bp/ ^{3a)} |
| 5 $[\text{VO}_2\text{L}^1]^-$ | D_2O | -548 | VN_2O_3 | tp/ ²³⁾ |
| 6a $\text{VO}(\text{OEt-Bu})(\text{dipic})^{\text{c)}$ | $\text{OC}(\text{CD}_3)_2$ | -615 | $\text{VNO}_4, \text{VNO}_5$ | tp, oct/ ²⁴⁾ |
| 6b $\text{VO}(\text{OBudol})(\text{dipic})^{\text{c)}$ | $\text{OC}(\text{CD}_3)_2$ | -529/-532 ^{e)} | $\text{VNO}_4, \text{VNO}_5$ | (tp, oct) |
| 7 $[\text{VO}_2(\text{dipic})]^{-\text{c)}$ | D_2O | -531 | $\text{VNO}_4, \text{VNO}_5$ | tp, oct/ ²⁴⁾ |
| | $\text{OC}(\text{CD}_3)_2$ | -539 | | |
| 2b $\text{VO}(\text{OEt})(\text{pbha})_2$ | CD_2Cl_2 | -442 | VO_6 | (oct) |
| 3a $\text{VO}(\text{OEt})(\text{mal})_2$ | CD_2Cl_2 | -423 | VO_6 | (oct) |
| 8 $[\text{VO}_2(\text{ox})_2]^{3-}$ | D_2O | -531 | VO_6 | oct/ ²⁵⁾ |
| 1Ac $\text{VO}(\text{OEt})(\text{oxin})_2$ | CD_2Cl_2 | -479 | VN_2O_4 | oct/ ¹¹⁾ |
| 9 $[\text{VO}_2(\text{edta})]^{3-}$ | D_2O | -519 | VN_2O_4 | oct/ ²⁶⁾ |
| 10 $[\text{VOL}^2]^+$ | D_2O | -383 | VO_3N_3 | (oct) |
| 11 $[\text{VO}(\text{Et}_2\text{NO})_2]_2\mu\text{-O}$ | CDCl_3 | -711 | VN_2O_4 | oct/ ²⁷⁾ |
| 12 $[\text{VO}(\text{O}_2)_2]_2\mu\text{-O}^{4-}$ | D_2O | -749, -756 | VO_6, VO_7 | pp, pbp ^{e)} / ²⁸⁾ |
| 13 $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{dipic})]^{-\text{c)}$ | D_2O | -598 | $\text{VNO}_5, \text{VNO}_6$ | pp, pbp ^{d)} / ²⁹⁾ |
| 14 $\text{VO}(\text{O}_2\text{EtBu})(\text{dipic})^{\text{c)}$ | $\text{OC}(\text{CD}_3)_2$ | -702 | $\text{VNO}_5, \text{VNO}_6$ | pp, pbp/ ²⁴⁾ |
| 15 $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ox})_2]^{3-}$ | D_2O | -594 | VO_7 | pbp/ ^{25b)} |
| 16 $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{ox})]^{3-}$ | D_2O | -737 | VO_7 | pbp/ ^{30, 31)} |
| 17 $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pic})$ | D_2O | -602 | VNO_6 | pbp/ ³²⁾ |
| 18 $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pic})_2]^-$ | CDCl_3 | -581 | VN_2O_5 | pbp/ ³²⁾ |
| 19 $[\text{VO}(\text{Et}_2\text{NO})_2]_2\mu\text{-}(\text{ox})$ | CDCl_3 | -653, -657 | VN_2O_5 | pbp/ ³³⁾ |
| 20a $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{bipy})]^-$ | D_2O | -749 | VN_2O_5 | pbp/ ^{31, 34)} |
| 20b $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{phen})]^-$ | D_2O | -744 | VN_2O_5 | pbp/ ³⁴⁾ |
| 21 $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pic})(\text{bipy})$ | CDCl_3 | -577 | VN_3O_4 | pbp/ ³⁵⁾ |

^{a)} S. auch Fußnote^{a)} in Tab. 4. Abkürzungen: lac = Lactat(1-), dipic = Dicipicolinat(2-), pic = Picolinat(1-), ox = Oxalat(2-), L^1 = Salicylaldehyd-S-methylthiosemicarbazonat(1-), H_2L^2 = 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4,7-triazacyclononan, (O_2) = Peroxid(2-), Et_2NO = Diethylhydroxylamid(1-). – ^{b)} trig-pb = trigonal-bipyramidal, tp = tetragonal-pyramidal, pp = pentagonal-pyramidal, oct = oktaedrisch, pbp = pentagonal-bipyramidal. – ^{c)} Möglicherweise tritt ein Solvensmolekül als weiterer Ligand hinzu. – ^{d)} Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur des Aqua-Derivats $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}$ ist pentagonal-bipyramidal. – ^{e)} Diastereomere; $\Delta\delta = 2.2$ ppm. – ^{f)} Zwischen dem Vanadium und einem der Sauerstoff-Atome des O_2^{\ominus} besteht Bindungswechselwirkung.

Über den sterischen Effekt sind auch diastereomere Enantiomerenpaare mit Shiftdifferenzen von ca. 7.5 ppm (Chiralitätszentren durch 2 Bindungen getrennt) und 2.5–3.5 ppm (3 bis 4 Bindungen zwischen den Chiralitätszentren) unterscheidbar. Die sehr engen $\delta(^{51}\text{V})$ -Bereiche für die Koordination des Vanadiums über eine primäre, sekundäre bzw. tertiäre OR-Gruppierung in einer Reihe sehr ähnlicher Komplexe wie $\text{VO}(\text{OR})(\text{oxin})_2$ ermöglicht eine Einordnung des Komplexierungsverhaltens ambident-funktioneller Polyalkohole wie der Ribose und einiger Riboside. Die Koordinationsweise von Nucleosiden an Vanadium(V)-Zentren ist von Bedeutung für die Beurteilung der Rolle des Phosphat-Antagonisten Vanadat in biologischen Funktionsabläufen, in denen Vanadat stimulierende oder inhibierende Wirkung ausübt.

Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Die Verbindungen **5** und **10** wurden freundlicherweise von Prof. Juranić, Universität Belgrad, bzw. Prof. Wieghardt, Ruhruniversität Bochum zur Verfügung gestellt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben, Spektren und Röntgenstrukturanalyse: Die in Tab. 5 aufgeführten Komplexe **6–9** und **11–21** wurden nach Vorschriften in den dort genannten Literaturzitate synthetisiert. Ebenfalls nach Literaturangaben wurden die Komplexe $[\text{VO}(\text{oxin})_2]\text{O}^{41)}$, und $\text{VOCl}(\text{pbha})_2^{42)}$ erhalten.

^{51}V -NMR-Messungen wurden mit einem Bruker AM 360 Spektrometer bei 94.7 MHz und $298 \pm 1\text{ K}$ in rotierenden 10-mm-Röhrchen in den in Tab. 4 und 5 vermerkten Lösungsmitteln vorgenommen, Standard: VOCl_3 in CDCl_3 . Alle δ -Werte wurden für Lockshift korrigiert. Typische Einstelldaten: Sweepbreite 100 kHz , 16-K-Datensatz; Pulswinkel 60° , Pulszahl 2000, Linienverbreiterungsfaktor 12, keine Delayzeit. ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AM 360 und WP 80, Raumtemp., TMS interner Standard. IR: Perkin-Elmer 527, KBr-Preßlinge.

Die Daten für die Röntgenstrukturanalyse wurden an einem Synchrotron-P $_2$ -Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur gesammelt. Absorptionskorrekturen wurden nicht vorgenommen. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgte mit den Programmen SHELXS-86⁴³⁾ und SHELX-76⁴⁴⁾. Die abschließende Verfeinerung mit den Wasserstoff-Atomen in berechneten Lagen wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren (für die Nichtwasserstoff-Atome) durchgeführt. Weitere Einzelheiten enthält Tab. 1. Die Zeichnung des Moleküls (Abb. 1) wurde mit dem Programm SCHAKAL erstellt⁴⁵⁾. Geeignete Kristalle wuchsen innerhalb mehrerer Tage in der Diffusionszone einer mit *n*-Pentan überschichteten, ca. 0.2 M Lösung von $\text{VOCl}(\text{pbha})_2$ in Aceton.

Darstellung der Komplexe

Alkoxobis(8-hydroxychinolinato)oxovanadium(V) $[\text{VO}(\text{OR})(\text{oxin})_2, 1]$: Zur Darstellung der Komplexe **1** mit den meisten leichter flüchtigen Alkoholen (**1Aa–1Ac**, **1Af–1Ai**, **1Ba–1Bd**; vgl. Tab. 4) wurden 300 mg (413 mmol) $[\text{VO}(\text{oxin})_2]\text{O}$ mit 25 ml des Alkohols 5–8 h am Rückfluß gekocht [der Reaktionsverlauf wurde über die Abnahme der für das dimere Edukt charakteristischen $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ -Schwingung bei 718 cm^{-1} im IR-Spektrum verfolgt] und die rote Lösung sodann i. Vak. auf ca. 1/3 eingengt (Raumtemp.). In einigen Fällen beginnt der Ester hier bereits auszufallen. Zur Vervollständigung der Fällung wurden die Lösungen in jedem Falle etwa 10 d im Kühlschrank bei 5°C belassen, die schwarzen, grobkristallinen Niederschläge sodann abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und 4 h i. Hochvak. getrocknet.

In allen anderen Fällen wurden die Komplexe mehrere Stunden bis Tage am Rückfluß in 30 ml (im Falle der Verbindung **1Bc** 2 ml) THF/Alkohol (1:1) gekocht. Auch hier wurde die Umsetzung dann beendet, wenn im IR die Schwingung bei 718 cm^{-1} nicht mehr auftrat. Die Aufarbeitung der roten Lösungen erfolgte wie oben. Das in THF weitgehend unlösliche $[\text{VO}(\text{oxin})_2]\text{O}$ selbst wird in siedendem THF ebenfalls langsam abgebaut. Im ^{51}V -NMR-Spektrum einer solchen Lösung werden ein breites und ein sehr breites Signal bei $\delta = -481$ und -505 ppm (Integralverhältnis ca. 1:1) beobachtet.

Trichlor- und Trifluorethanol werden bei höheren Temperaturen oxidiert, so daß die zu den Komplexen **1Ad** und **1Ae** führende Umsetzung durch Rühren bei etwas erhöhter Raumtemperatur durchgeführt wurde. Die Reaktionen erliehen in diesen Fällen unvollständig und lieferten grünbraune Lösungen.

In Tab. 6 sind Ausbeuten und Analysenwerte, in Tab. 7 charakteristische ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten einiger rein isolierter Komplexe des Typs **1** zusammengestellt. In den IR-Spektren (KBr) zeigen diese Komplexe eine typische, starke Bande bei $\nu = 640\text{--}665\text{ cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei $600\text{--}625\text{ cm}^{-1}$ für die $\nu(\text{VO})$ - und $\nu(\text{VO}_2)$ -, eine aus 2–3 Komponenten bestehende sehr starke Bande im Bereich der $\nu(\text{V}=\text{O})$ - ($950\text{--}980\text{ cm}^{-1}$) und mehrere schwache

Banden zwischen $\nu = 2800$ und 2960 cm^{-1} für die Valenzschwingungen der Alkyl-Gruppen.

Tab. 6. Ausbeuten und Analysenwerte einiger Komplexe des Typs **1**

| Komplex | Ausbeute mg (%) | Empirische Formel (Molmasse) | Analyse ber. (gef.) | | | |
|------------|--------------------|--|---------------------|----------------|----------------|------------------|
| | | | C | H | N | V |
| 1Ac | 100 (30) | $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4\text{V}$ (400.31) | 60.01 (59.72) | 4.23 (4.03) | 7.00 (6.73) | 12.73 (12.85) |
| 1Ag | 200 (57) | $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{V}$ (428.36) | 61.69 (61.90) | 4.94 (5.26) | 6.54 (6.34) | 11.89 (11.74) |
| 1Ah | 290 (82) | $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{V}$ (428.36) | 61.69 (61.68) | 4.94 (5.01) | 6.54 (6.52) | 11.89 (11.87) |
| 1Aj | 360 (98) | $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4\text{V}$ (442.39) | 62.45 (62.78) | 5.24 (5.24) | 6.33 (6.33) | 11.52 (11.48) |
| 1Bb | 220 (62) | $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{V}$ (428.36) | 61.69 (61.55) | 4.94 (5.02) | 6.54 (6.49) | 11.89 (11.96) |
| 1Bf | 270 (74) | $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{V}$ (440.37) | 62.73 (62.51) | 4.81 (4.91) | 6.36 (6.22) | 11.57 (11.74) |

Tab. 7. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ausgewählter Komplexe (Schema 2)

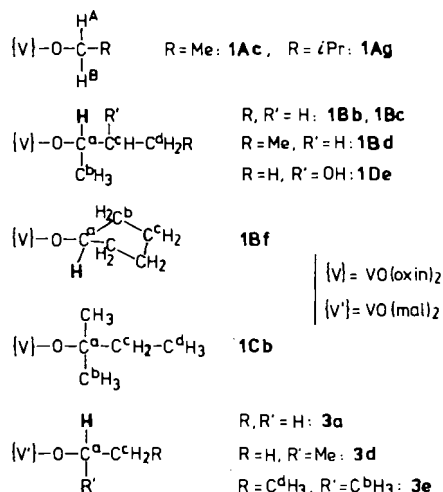
| Komplex | ^1H -NMR | | | |
|------------------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------|
| | δ [ppm] ^{a)} | $\Delta\delta^b$ [ppm] | J [Hz] ^{c)} | |
| 1Ac | 5.99 5.70 | 2.47 2.18 | dq: 11.2; 7 | |
| 1Ag | 5.85 5.47 | 2.58 2.20 | m: 11.0; 6.6 | |
| 1Bc | 6.13/5.98 | 2.51/2.36 | (tq) ^{d)} | |
| 1Bd | 6.23/6.04 | | (tq) ^{d)} | |
| 1Bf | 6.66 | 2.45 | (t τ) ^{d)} | |
| 1De | 6.46/5.58 ^{e)} | | dq: 6.4; 2.3 | |
| 3a | 5.83 | 2.31 | q: 7.0 | |
| 3d | 6.43 | 2.44 | h: 6.2 | |
| 3e | 6.21 ^{f)} | 2.59 | qt ^{d)} | |
| | ^{13}C -NMR | | | |
| | δ [ppm] ^{a)} | $\Delta\delta^b, g)$ [ppm] | | |
| 1Bb | 96.8/96.1 (26.9) | 22.9/22.4 (0.7) | 32.3/32.0 (0.2) | 10.2 |
| 1Bf | 100.9 (26.8) | 35.6 | 23.6 (0.3) | |
| 1Cb | 93.4 (22.8) | 36.4/36.2 (0.5) | 28.7/28.1 (0.6) | 8.6 (0.2) |
| 3e^{g)} | 69.94 (1.2) | 23.3 (0.3) | 32.1 | 9.9 |

^{a)} Die Signalfolge entspricht der alphabetischen Kennzeichnung der H- bzw. C-Atome in Schema 2. Nur die Wasserstoff-Atome am C-Atom der Ester-Bindung sind aufgeführt. Durch einen Schrägstrich getrennte Signale entsprechen Diastereomerenpaaren. — ^{b)} $\delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{freier Alkohol})$. — ^{c)} dq = Dublett von Quartetts, m = Multiplett, (tq) = Sechsliniensystem (Triplet überlagertes Quartett), (tt) = partiell aufgelöstes Triplet von Triplets, q = Quartett, h = Heptet, qt = Quartett von Triplets. Die größere Kopplungskonstante ist die 2J , die kleinere eine 3J -Kopplung. — ^{d)} Schlecht aufgelöst. — ^{e)} Das Verhältnis der integralen Intensitäten ist 2. — ^{f)} Keine zwei Diastereomeren beobachtet. — ^{g)} Bei diastereomeren Paaren ist für die Berechnung ein gemittelter Wert zugrundegelegt. Bei fehlender Angabe ist $\Delta\delta < 0.2$.

Alkoxobis(N-phenylbenzylhydroxamato)vanadium(V) $[\text{VO}(\text{OR})(\text{pbha})_2, 2]$: Bei der Übertragung des für die Darstellung der Komplexe **1** beschriebenen Verfahrens auf die Komplexe **2** wird durch partielle Alkoholyse ein Produktspektrum erzeugt, wie es in Abb. 1 dargestellt und näher erläutert ist. Zur Darstellung der Komplexe **2** eignet sich das folgende Verfahren: 50 ml einer gesättigten

tigten wäßrigen Ammoniumvanadat-Lösung [0.26 g (2.2 mmol) NH_4VO_3] wurden mit 25proz. H_2SO_4 auf $\text{pH} = 1$ eingestellt und in einem Scheidetrichter mit 20 ml einer 2.5proz. Lösung der Hydroxamsäure [0.5 g (2.3 mmol)] und einer äquimolaren Menge des Alkohols in CH_2Cl_2 versetzt. Nach dem Ausschütteln wurde die orangerote, organische Phase abgetrennt, noch einmal mit Vanadat-Lösung ausgeschüttelt und nach dem Filtrieren i. Vak. auf ca. 1/4 eingengt. Die Proben wurden nach Versetzen mit CD_2Cl_2 (ca. 1/3 des Gesamtvolumens) direkt vermessen. Die ^{51}V -NMR-Spektren zeigten einheitliche, die Komplexe **2a** – **2f** enthaltende Lösungen.

Schema 2



Die Komplexe *Alkoxobis(3-hydroxy-2-methyl-4-pyronato)oxovanadium(V)* [$\text{VO}(\text{OR})(\text{mal})_2$, **3**], werden in analoger Weise erhalten (vgl. auch Lit.⁴⁶⁾). Sie fallen nach dem Einengen der Lösungen nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank in Form orangefarbener kristalliner Feststoffe im Gemisch mit nicht umgesetztem Maltol an.

CAS-Registry-Nummern

1Aa: 82335-35-1 / **1Ab**: 117582-18-0 / **1Ac**: 41922-40-1 / **1Ad**: 117582-19-1 / **1Ae**: 117582-20-4 / **1Af**: 117676-88-7 / **1Ag**: 117706-65-7 / **1Ah**: 117676-89-8 / **1Ai**: 117676-90-1 / **1Aj**: 117676-91-2 / **1Ba**: 40031-92-3 / **1Bb**: 117676-92-3 / **1Bc**: 117676-93-4 / **1Bd**: 117582-21-5 / **1Be**: 117582-22-6 / **1Bf**: 117677-79-9 / **1Ca**: 117676-94-5 / **1Cb**: 117676-95-6 / **1Cc**: 117582-23-7 / **1Cd**: 117582-24-8 / **1Da**: 117676-96-7 / **1Db**: 117582-25-9 / **1Dc**: 117582-26-0 / **1Dd** (Isomer 1): 117582-27-1 / **1Dd** (Isomer 2): 117624-73-4 / **1De**: 117582-28-2 / **1Df**: 117582-29-3 / *cis*-**1Dg**: 117582-30-6 / *trans*-**1Dg**: 117706-78-2 / **1Dh** (Isomer 1): 117582-31-7 / **1Dh** (Isomer 2): 117624-74-5 / **1Ea** (Isomer 1): 117605-90-0 / **1Ea** (Isomer 2): 117624-75-6 / **1Eb** (Isomer 1): 117582-32-8 / **1Eb** (Isomer 2): 117624-76-7 / **1Ec** (Isomer 1): 117582-33-9 / **1Ec** (Isomer 2): 117624-77-8 / **1Ed** (Isomer 1): 117582-34-0 / **1Ed** (Isomer 2): 117624-78-9 / **1Ee**: 117582-35-1 / **2a**: 117677-80-2 / **2b**: 117624-53-0 / **2c**: 117624-54-1 / **2d**: 117624-55-2 / **2e**: 117624-56-3 / **2f**: 117624-57-4 / **3a**: 117624-58-5 / **3b**: 117624-59-6 / **3c**: 117624-60-9 / **3d**: 117624-61-0 / **3e**: 117624-62-1 / **3f**: 117624-63-2 / **3g**: 117624-64-3 / **3h** (Isomer 1): 117624-65-4 / **3h** (Isomer 2): 117624-66-5 / **3i**: 117624-67-6 / **3j**: 117624-68-7 / **4**: 117624-81-4 / **5**: 105046-69-3 / **6a**: 117624-79-0 / **6b**: 117624-80-3 / **7**: 117706-79-3 / **8**: 14971-68-7 / **9**: 67522-62-7 / **10**: 117652-11-6 / **11**: 75346-30-4 / **12**: 117624-69-8 / **13**: 117624-70-1 / **14**: 117624-71-2 / **15**:

117624-72-3 / **16**: 68782-48-9 / **17**: 85082-23-1 / **18**: 85082-26-4 / **19**: 78610-27-2 / **20a**: 68832-77-9 / **20b**: 68832-78-0 / **21**: 85082-33-3 / $\text{VOCl}(\text{pbha})_2$: 117676-97-8 / $[\text{VO}(\text{oxin})_2]_2\text{O}$: 70748-61-7

- ¹⁾ P. S. Stankiewicz, M. J. Gresser, A. S. Tracy, L. F. Hass, *Biochemistry* **26** (1987) 1264.
- ²⁾ L. C. Cantley, Jr., L. Josephson, R. Warner, M. Yanagisawa, C. Lechene, G. Guidotti, *J. Biol. Chem.* **252** (1977) 7421.
- ³⁾ ^{3a)} A. S. Tracey, M. J. Gresser, K. M. Parkinson, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 629. — ^{3b)} M. M. Caldeira, M. L. Ramos, N. C. Oliveira, V. M. S. Gil, *Can. J. Chem.* **65** (1987) 2423.
- ⁴⁾ D. C. Crans, P. K. Shin, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1797.
- ⁵⁾ D. Rehder, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- ⁶⁾ R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, J. R. Postgate, *Nature* **322** (1986) 388.
- ⁷⁾ ^{7a)} H. Vilter, *Phytochemistry* **23** (1984) 1387. — ^{7b)} E. de Boer, Y. van Kooyk, M. G. M. Tromp, H. Plat, R. Wever, *Biochim. Biophys. Acta* **869** (1986) 48.
- ⁸⁾ ^{8a)} H. Vilter, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* **136** (1987) L7. — ^{8b)} D. Rehder, H. Vilter, A. Duch, W. Priebisch, C. Weidemann, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **106** (1987) 408.
- ⁹⁾ J. Hormes, U. Kuetsgens, R. Chauvistre, W. Schreiber, N. Anders, H. Vilter, D. Rehder, C. Weidemann, *Biochim. Biophys. Acta*, im Druck.
- ¹⁰⁾ E. Bayer, E. Koch, G. Anderegg, *Angew. Chem.* **99** (1987) 570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 545.
- ¹¹⁾ W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1758.
- ¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53240, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹³⁾ S. die in Tab. 5 aufgeführten Literaturangaben sowie Lit.¹¹⁾.
- ¹⁴⁾ W. Priebisch, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3058.
- ¹⁵⁾ D. Rehder, C. Weidemann, A. Duch, W. Priebisch, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 584.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} D. Rehder, *Magn. Reson. Rev.* **9** (1984) 125. — ^{16b)} D. Rehder in *Multinuclear NMR* (J. Mason, Hrsg.), Kap. 19, Plenum Publ., New York 1987.
- ¹⁷⁾ D. Rehder, K. Ihmels, D. Wenke, P. Oltmanns, *Inorg. Chim. Acta* **100** (1985) L11.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} D. Rehder, *J. Magn. Reson.* **28** (1980) 419. — ^{18b)} M. Hoch, D. Rehder, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1541.
- ¹⁹⁾ D. Rehder, *Z. Naturforsch., Teil B.* **32** (1977) 771.
- ²⁰⁾ H. Sakurai, T. Goda, S. Shimomura, T. Yoshimura, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **104** (1982) 1421.
- ²¹⁾ A. F. Nour-Eldeen, M. M. Craig, M. J. Gresser, *J. Biol. Chem.* **260** (1985) 6836.
- ²²⁾ A. S. Tracey, M. J. Gresser, S. Liu, persönliche Mitteilung.
- ²³⁾ A. F. Petrović, B. Ribár, D. M. Petrović, V. M. Leovac, M. V. Gerbeleu, *J. Coord. Chem.* **11** (1982) 239.
- ²⁴⁾ H. Mimoun, P. Chaumette, M. Mignard, L. Saussine, *Nouv. J. Chim.* **7** (1983) 467.
- ²⁵⁾ ^{25a)} W. R. Scheidt, C.-C. Tsai, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3867. — ^{25b)} R. Stromberg, *Acta Chem. Scand., Ser. A.* **40** (1986) 168. — ^{25c)} R. E. Drew, F. W. B. Einstein, S. E. Grandsen, *Can. J. Chem.* **52** (1974) 2184.
- ²⁶⁾ W. R. Scheidt, R. Countryman, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3878.
- ²⁷⁾ L. Saussine, H. Mimoun, A. Mitschler, J. Fischer, *Nouv. J. Chim.* **4** (1980) 235.
- ²⁸⁾ I.-B. Svensson, R. Stromberg, *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 898.
- ²⁹⁾ R. E. Drew, F. W. B. Einstein, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 229.
- ³⁰⁾ D. Begin, F. W. B. Einstein, J. Field, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 1785.
- ³¹⁾ N. J. Campbell, M. V. Capparelli, W. P. Griffith, A. C. Skapski, *Inorg. Chim. Acta* **77** (1983) 295.
- ³²⁾ H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Postel, J. Fischer, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3101.
- ³³⁾ K. Wiegardt, W. Holzbach, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3436.
- ³⁴⁾ N. Vuletić, C. Dordjević, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1137.
- ³⁵⁾ H. Szentivanyi, R. Stromberg, *Acta Chem. Scand., Ser. A.* **37** (1983) 709.
- ³⁶⁾ A. T. Harrison, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1173.
- ³⁷⁾ D. Rehder, K. Wiegardt, *Z. Naturforsch., Teil B.* **36** (1981) 1251.

- ³⁸⁾ R. C. Hibbert, N. Logan, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 369.
- ³⁹⁾ R. C. Hibbert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 751.
- ⁴⁰⁾ F. Preuss, H. Becker, H.-J. Häusler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 881.
- ⁴¹⁾ A. J. Blair, D. A. Pantony, G. J. Minkoff, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5** (1958) 316.
- ⁴²⁾ K. R. Pande, S. G. Tandon, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 1509.
- ⁴³⁾ G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Programs for Crystal Structure Solutions*, Universität Göttingen, 1986.
- ⁴⁴⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, 1976.
- ⁴⁵⁾ E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **14** (1980) 58.
- ⁴⁶⁾ J. E. Jungnickel, W. Klinger, *Z. Analyt. Chem.* **203** (1964) 257.

[206/88]