

3 wurde mit UV/VIS- und ¹H-NMR-Spektroskopie eindeutig als 3,4,3',4'-Tetrachlorazobenzol identifiziert^[11]. **2** erwies sich als relativ instabil. Durch Säurekatalyse (Zugabe von HCl zu einer Endkonzentration von 0.5 M) erfolgte eine rasche Spaltung von **2** in **1** und 2-Chlor-*p*-benzochinon **4**.

Die Zugabe von Ascorbinsäure zu **2** bewirkte eine quantitative Umwandlung zu **5** (Nettoretentionsvolumen unter analytischen HPLC-Bedingungen^[9], 6.6 mL); diese Umwandlung zu **5** konnte auch als spontane Reaktion nachgewiesen werden. Massenspektrum und hochauflösendes Massenspektrum der durch präparative HPLC gereinigten Verbindung **5** belegen die Summenformel C₁₂H₈OCl₃N^[12]. Das ¹H-NMR-Spektrum deutet darauf hin, daß **5** die bisher in der Literatur nicht beschriebene Verbindung 2,3',4'-Trichlor-4-hydroxydiphenylamin ist^[13]. Die toxikologischen Eigenschaften sind unbekannt.

Die zur Bildung von **5** führenden Reaktionsschritte lassen sich aus literaturbekannten Synthesen ableiten. Die aus **1** durch Lignin-Peroxidase gebildeten Radikale sollten über eine *N*-*para*-Kopplung zu *N*-(3',4'-Dichlorphenyl)-*p*-2-chlorbenzochinondiimin abreagieren. Ein analoges Dimer wurde als Metabolit einer durch Peroxidase katalysierten Umwandlung von 4-Chloranilin schon beschrieben^[14]. Durch spontane Hydrolyse wurde dort das korrespondierende Chinonimin gebildet.

Daß Verbindung **2** zur Substanzklasse der Chinonmonimine gehört, zeigt der spontane Zerfall zu **1** und **4** unter Säureeinfluß^[15]. Die Reduktion von **2** durch Ascorbinsäure führte folgerichtig zur Bildung von **5** (siehe Schema 1).

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die enzymatische Aktivität der Lignin-Peroxidase gegenüber **1** mit guter Ausbeute zur Bildung der hochtoxischen Verbindung **3** führt. Ausbeuten zwischen 10 und 15 % an **3** wurden bei verschiedenen pH-Werten (2.5–4.5), Konzentrationen von **1** (10–200 µM) und Puffersystemen (Tartrat-, Dimethylsuccinat- und Citratpuffer) erreicht. Die Bildung von **3** aus **1** wurde mit Peroxidase-Präparaten schon früher qualitativ nachgewiesen^[16]. Auch die Synthese von chlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen aus Chlorphenolen wurde durch Peroxidasen in geringer Ausbeute katalysiert^[17].

In früheren Untersuchungen^[1b, 5] war unter den gewählten Kulturbedingungen die Bildung von **3** aus **1** in vivo nicht nachweisbar. Dies resultiert aus einer inzwischen nachgewiesenen, schnellen Konjugatbildung, die **1** dem Umsatz durch Lignin-Peroxidase weitgehend entzieht. Das gleichzeitige Vorhandensein toxischer und detoxifizierender Konkurrenzreaktionen erfordert eine genaue Kontrolle der Reaktionsbedingungen bei biotechnologischen Anwendungen des Weißfäulepilzes.

Eingegangen am 7. August 1991 [Z. 4857]

CAS-Registry-Nummern:

1, 95-76-1; **3**, 14047-09-7; **4**, 695-99-8; Lignin-Peroxidase, 42613-30-9.

- [1] a) J. A. Bumpus, M. Tien, D. Wright, S. D. Aust, *Science* **1985**, *228*, 1434–1436; D. C. Eaton, *Enzyme Microb. Technol.* **1985**, *7*, 194–196; b) M. Arjmand, H. Sandermann, Jr., *J. Agric. Food Chem.* **1985**, *33*, 1055–1060.
- [2] J. A. Bumpus, *Appl. Environ. Microbiol.* **1989**, *56*, 154–158; R. T. Lamar, M. J. Larsen, T. K. Kirk, *ibid.* **1990**, *56*, 3519–3526.
- [3] S. D. Haemmerli, M. S. A. Leisola, D. Sanglard, A. Fiechter, *J. Biol. Chem.* **1986**, *261*, 6900–6903; K. E. Hammel, P. J. Tardone, *Biochemistry* **1988**, *27*, 6563–6568; K. Valli, M. H. Gold, *J. Bacteriol.* **1991**, *173*, 345–352.
- [4] a) A. Köhler, A. Jäger, H. Willershausen, H. Graf, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1988**, *29*, 618–620; b) R. Winkler, H. Sandermann, *Int. Congr. Pestic. Chem. 7th* **1990**, Abstract Nr. 06C–03.
- [5] M. Arjmand, H. Sandermann, *Z. Naturforsch. C* **1986**, *41*, 206–214.
- [6] A. Poland, J. C. Knutson, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1982**, *22*, 517–554; J. V. Pothuluri, J. A. Hinson, C. E. Cerniglia, *J. Environ. Qual.* **1991**, *20*, 330–347.

- [7] Die Anzucht in kohlenstofflimitierten agitierten Kulturen erfolgte nach A. Jaeger, S. Croan, T. K. Kirk, *Appl. Environ. Microbiol.* **1985**, *50*, 1274–1278.
- [8] Enzymisolierung und Enzymtests mit Veratrylalkohol als Testsubstrat wurden wie in [4a] oder wie von M. Tien, T. K. Kirk, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, *81*, 2280–2284 beschrieben durchgeführt. Zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit von **1** wurden 1 mL einer 50–200 µM Lösung mit 5×10^{-3} – 2×10^{-2} U Ligninase und 40 µM H₂O₂ versetzt und der Substratumsatz mit Umkehrphasen-HPLC auf einer analytischen Säule (Lichrosphere RP8, 5 µm, 4 × 125 mm, UV-Detektion bei 210 nm) verfolgt. Bei isokratischer Elution mit saurem (0.1 % Phosphorsäure) wäßrigem Acetonitril (54 %) betrug das Nettoretentionsvolumen 2.9 mL.
- [9] Trennsäule Lichrosphere RP8, 5 µm, 4 × 125 mm, UV-Detektion bei 210 und 254 nm. Die Elution (Flußrate 1 mL pro min) erfolgte mit saurem (0.1 % Phosphorsäure) wäßrigem Fließmittel zunächst über 3 Minuten isokratisch (54 % Acetonitril) mit anschließendem linearem Gradienten über 7 min auf 90 % Acetonitril und folgender isokratischer Elution mit 90 % Acetonitril.
- [10] Trennsäule Lichrosphere RP8, 5 µm, 16 × 250 mm, UV-Detektion bei 340 nm. Eluent: mit Phosphorsäure (0.1 %) angesäuertes wäßriges Fließmittel, linearer Gradient über 5 min von 45 auf 55 % Acetonitril mit folgendem Gradienten über 10 min von 55 auf 90 % Acetonitril und anschließender isokratischer Elution mit 90 % Acetonitril; Flußrate, 7 mL pro min.
- [11] UV/VIS (Methanol): λ_{max} [nm] (log ε) = 239 (4.28), 330 (4.36), vergleiche H. A. B. Linke, D. Pramer, *Z. Naturforschung. B* **1969**, *24*, 997–999. ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.97 (dd, 2H, J = 2.2, 8.6 Hz), 8.12 (d, 2H, J = 2.2 Hz), 18.85 (d, 2H, J = 8.6 Hz) siehe auch M. T. S. Hsia, C. F. Burant, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1979**, *62*, 746–750. Diese Daten sprechen für die Übereinstimmung mit dem *trans*-Isomer.
- [12] Hochauflösende MS: m/z 286.9675 (berechnet für ¹²C₁₂¹H₈³⁵Cl₃¹⁴N¹⁶O; m/z 286.9671) MS (70 eV): m/z (%) 294 (2), 293 (7), 292 (18), 291 (38), 290 (53), 289 (100), 288 (59), 287 (96), 255 (1), 254 (2), 253 (5), 252 (4), 251 (6), 220 (15), 219 (33), 218 (46), 217 (75).
- [13] ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 6.76 (dd, 1H, J = 2.7, 8.8 Hz), 6.86 (dd, 1H, J = 2.7, 8.8 Hz), 6.90 (d, 1H, J = 2.7 Hz), 7.00 (d, 1H, J = 2.7 Hz), 7.25 (d, 1H, J = 8.6 Hz), 7.30 (d, 1H, J = 8.6 Hz); UV/VIS (Methanol): λ_{max} [nm] (log ε) = 212 (4.82), 281 (4.52), 493 (1.90).
- [14] K. E. Simmons, R. D. Minard, A. J. Freyer, J.-M. Bollag, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1986**, *26*, 209–227; K. E. Simmons, R. D. Minard, J.-M. Bollag, *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 999–1003.
- [15] B. C. Saunders, A. G. Holmes-Siedle, B. P. Stark, *Peroxidase*, Butterworth, Washington D. C., **1964**, S. 14.
- [16] H. B. Lieb, C. C. Still, *Plant Physiol.* **1969**, *44*, 1672–1673; L. M. Bordeleau, R. Bartha, *Can. J. Microbiol.* **1972**, *18*, 1873–1882.
- [17] A. Svenson, L.-O. Kjeller, C. Rappe, *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 900–902; L. G. Öberg, B. Glas, S. E. Swanson, C. Rappe, K. G. Paul, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1990**, *19*, 930–938; H.-C. Wagner, K.-W. Schramm, O. Hutzinger, *Z. Umweltchem. Ökotoxikol.* **1990**, *2*, 63–65.

Unerwartete oxidative Ringöffnung eines (Octahydrochlorinato)nickel(II)-Salzes zu einem Chlorophin-Derivat**

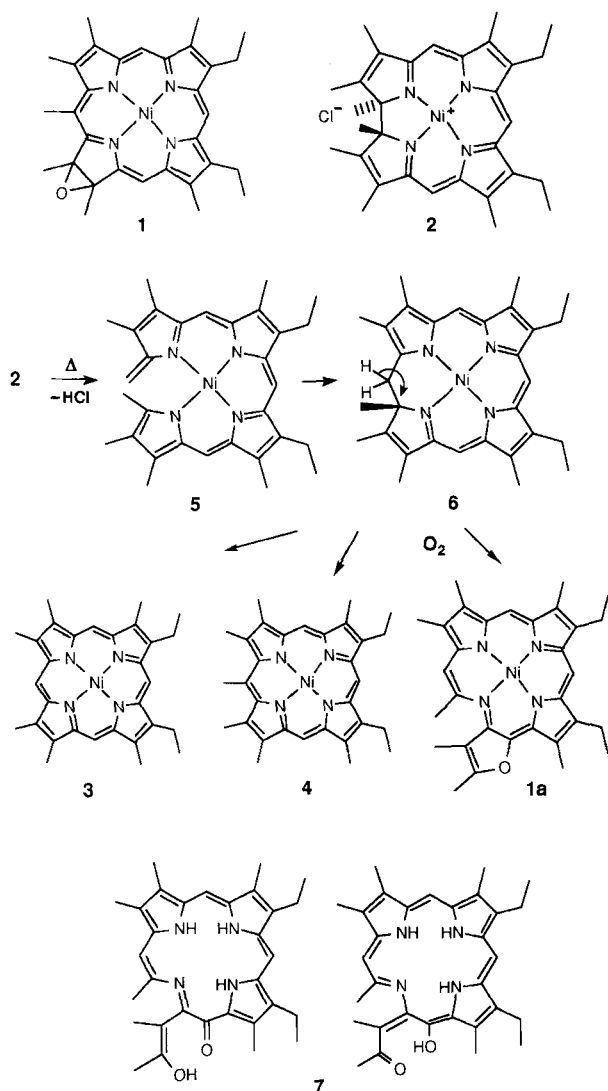
Von Chi K. Chang*, Weishih Wu, Shuenn-Shing Chern und Shie-Ming Peng*

Vor kurzem wurde gezeigt, daß in d-Typ-Cytochromen vic-Dihydroxychlorin oder dessen Lacton als Häm-prothetische Gruppe vorhanden ist^[1]. Die Diolstruktur läßt vermuten, daß diese grünen Häm-Verbindungen biosynthetisch durch Epoxidierung der β-β-Doppelbindung des Porphyrins entstehen. Bei der Suche nach einem solchen Epoxychlorin untersuch-

[*] Prof. C. K. Chang, Dr. W. Wu
Department of Chemistry
Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)
Prof. S.-M. Peng, S.-S. Chern
Department of Chemistry
National Taiwan University
Taipei (Taiwan)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 34468 und GM 36520) an der Michigan State University und vom National Science Council (NSC) der Republik China (NSC80-0208-M002-58) gefördert. C. K. C. dankt dem NSC und der National Taiwan University für die Gastprofessur.

ten wir die grüne Verbindung **1**, die erstmals von Johnson et al. erwähnt wurde^[2]. Sie erhielten **1** bei der Luftoxidation von (1,19-Dimethyloctadehydrocorrinato)nickel(II)-chlorid **2**. Bis vor kurzem^[3] war diese Verbindung das einzige bekannte Epoxychlorin. Struktur **1** liegt jedoch nicht vor; wir fanden nun, daß diese Verbindung, völlig unerwartet, ein präzedenzloser Tetraazamakrocyclus ist, der aus nur drei Pyrroleinheiten besteht. Der vierte Pyrrolring ist geöffnet und in einem exocyclischen Furanring wieder zusammengefügt. Dieser außergewöhnliche Strukturtyp ist neu in der Porphyrin-Chemie. Nach Johnson et al.^[2] wurde **2** ca. 20 Mi-



nuten an der Luft bei 150–160 °C in *o*-Dichlorbenzol gerührt, wobei als Hauptprodukt ein grünes Pigment (34%) und das Nickelporphyrin **3** (15%) entstanden. Während das Massenspektrum (*m/z* 536) des grünen Produktes^[4] die Anlagerung eines Sauerstoffatoms an **2** zeigte und das Absorptionsspektrum denen von Metallchlorinen ähnelte, standen die chemischen Eigenschaften zur vorgeschlagenen Epoxidstruktur im Widerspruch. So reagierte das grüne Pigment beispielsweise weder mit Methylithium, noch konnte es mit LiAlH₄ reduziert werden. Da die Lage des Sauerstoffatoms NMR-spektroskopisch nicht zu ermitteln war, untersuchten wir diese Verbindung röntgenkristallographisch. Bei der Kristallisation aus einer Reihe von Lösungsmitteln entstanden fast immer verzwilligte Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse ungeeignet waren. Einen geeigneten Einkristall

erhielten wir schließlich aus Diethylether. Die Kristallstruktur (Abb. 1)^[5] zeigt, welche komplizierte Umlagerungen stattgefunden haben: Das Corringerrüst ist durch eine anguläre Methylgruppe, die zur Methinbrücke wurde, erweitert worden; die α - β -Bindung des Pyrrols, die an die andere anguläre Methylgruppe angrenzt, wurde gebrochen, und die vinyliche Gruppe des geöffneten Pyrrolrings ist um 180° gedreht und über ein Sauerstoffatom wieder mit dem Makrocyclus

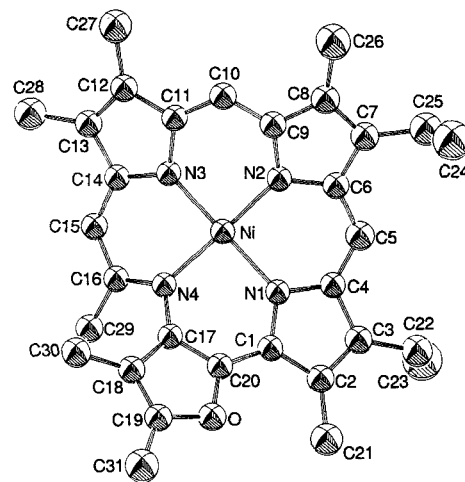


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ni-N(1) 1.945, Ni-N(2) 1.902, Ni-N(3) 1.901, Ni-N(4) 1.908, N(1)-C(1) 1.355, N(4)-C(17) 1.377, N(4)-C(16) 1.372, C(17)-C(20) 1.372, C(17)-C(18) 1.432, C(20)-O 1.377, C(19)-O 1.381.

verknüpft. Die resultierende Struktur ist ein vollständig konjugiertes, Chlorin-artiges 18- π -Elektronensystem mit nur drei Pyrroleinheiten. Als Namen der neuen Verbindung schlagen wir „Furochlorophin“ vor, da der bisher unbekannte Tripyrrol-Tetraazamakrocyclus, um die Verwandtschaft zur Stammverbindung Chlorin hervorzuheben, „Chlorophin“ genannt werden soll^[6]. Die C-C- und Metall-N-Bindungslängen liegen im typischen Bereich für Nickelporphyrinoide^[7]. Das Nickel-Ion und die vier Stickstoffatome sind im wesentlichen coplanar; das Molekül ist jedoch nicht ganz eben, wie die Abweichungen von 0.86 Å für C15, 0.57 Å für C16 und speziell für den Furanring von -0.74 Å für C17, -1.58 Å für C18, -1.93 Å für C19 und -1.38 Å für das Sauerstoffatom zeigen. Oftmals ist die Kontraktion der zentralen Einheit von Nickelporphyrinen, die auf die kurzen N-Ni-Bindungen zurückzuführen ist, Ursache eines verdrehten Ringsystems. Die Nichtplanarität dieses Moleküls ist außerdem der Abstoßung zwischen den Methylgruppen von C29 und C30 zuzuschreiben.

Als erster Schritt der Thermolyse von **2** wurde die Deprotonierung einer der angulären Methylgruppen durch ein Anion postuliert, wobei Ringöffnungsprodukt **5** entstehen soll, welches zu **6** cyclisiert^[2]. Die Oxidation von **6** ergibt in Abhängigkeit von der Natur des Anions die Porphyrine **3** und **4**. In unserem Fall ist die Öffnung der pyrrolischen α - β -Bindung gegenüber dem Bruch einer C-H-Bindung der angulären Methylgruppe favorisiert. Einen Reaktionsmechanismus aufzustellen, der eine Luftoxidation beinhaltet, ist schwierig; derzeit kann kein noch konkreter Mechanismus für die Bildung des Furanringes formuliert werden. Möglicherweise entsteht zunächst ein Oxophlorin-artiges Intermediat an C20, da diese *meso*-Position für eine Oxidation besonders anfällig ist^[8].

Behandelt man **1a** mit konzentrierter Schwefelsäure, so entstehen zwei metallfreie Derivate. Nach dem Massenspek-

trum und dem NMR-Spektrum handelt es sich bei der einen Verbindung (60 % Ausbeute) um die freie Base Furochlorophin **1b**^[9]. Das Nebenprodukt (20 %) hat einen durch Addition von H₂O geöffneten Furanring (wahrscheinlich **7** oder dessen Tautomere)^[10]. Die Struktur des Furochlorophins wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) bestätigt^[11]. Der Makrocyclus ist deutlich ebener als der Nickel-

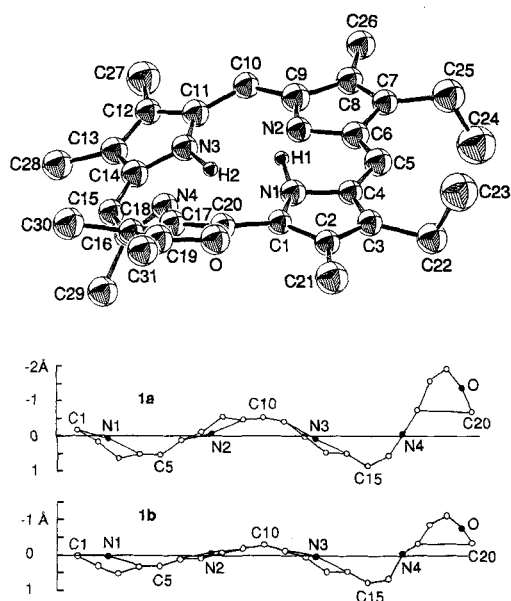


Abb. 2. Struktur von **1b** im Kristall. Die zylindrische Projektion zeigt die Abweichung der inneren Atome von **1a** und **1b** von der Ebene der Stickstoffatome. Die horizontale Achse ist nicht maßstabsgetreu.

komplex, da der Effekt der kurzen N-Ni-Bindungen fehlt; außerdem ist die Zentrumsregion von **1b** vergrößert. Dieser neue makrocyclische Ligand ist unter milden Bedingungen (Metallacetat in CHCl₃/MeOH) leicht sowohl in seinen Cu^{II}-, Zn^{II}- als auch wieder in seinen Ni^{II}-Komplex überführbar. Das UV/VIS-Spektrum der freien Base (Abb. 3) weist, bei einem ähnlichen Gesamterscheinungsbild, insgesamt zwei auffallende Unterschiede zum Spektrum des Chlorins auf. Die Soret-Bande und die langwellige Absorption von **1b** sind signifikant rotverschoben (22 bzw. 55 nm verglichen mit einem typischen Chlorin). Außerdem sind in den Spektren der Metallkomplexe **1a**, **1c** und **1d** (Tabelle 1) starke bathochrome Verschiebungen zu sehen.

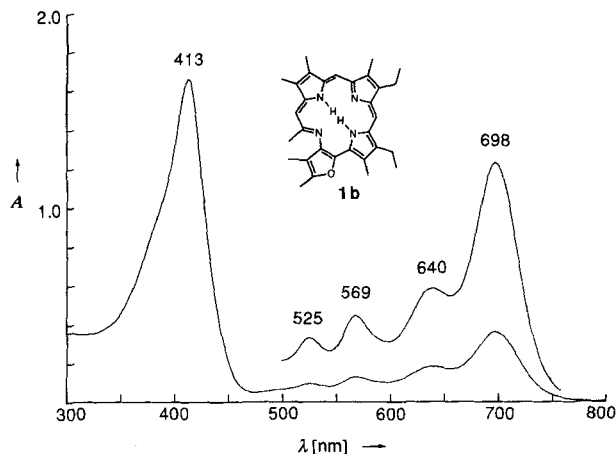


Abb. 3. UV/VIS-Spektrum der freien Base **1b** in CH₂Cl₂. A = Absorbanz.

Die Extinktionskoeffizienten der Verbindungen dieser Reihe sind relativ klein (nur etwa 1/3 der entsprechenden Chlorine). Die bathochrome Verschiebung wird wahrscheinlich durch die Erweiterung des konjugierten Systems durch den Furanring hervorgerufen. Den verkleinerten HOMO/LUMO-Abstand spiegeln auch die Redoxpotentiale wider. Das Furochlorophin **1b** oxidiert bei 0,47 V zu seinem π-Kationradikal; bei -1,25 V wird es zum Anionradikal reduziert (cyclovoltammetrisch bestimmt gegen Ag/AgCl, in CH₂Cl₂). Im Vergleich zu Etiochlorin I^[12] ist **1b** bei ca. 180 mV sowohl leichter oxidierbar als auch reduzierbar. Diese geringere

Tabelle 1. UV/VIS-Daten (CH₂Cl₂) von Furochlorophin und seinen Metallkomplexen.

| Verb. | λ_{\max} (ϵ) [nm (M ⁻¹ cm ⁻¹)] | | | | |
|--------------------|--|-----------|-----------|-----------|-------------|
| 1b (M = 2H) | 413(60 700) | 526(4900) | 569(5800) | 641(7200) | 699(13 000) |
| 1a (M = Ni) | 422(41 600) | 523(3800) | 580(4200) | | 685(18 200) |
| 1c (M = Cu) | 414(37 200) | 522(4600) | | | 682(11 400) |
| | 433(38 700) | | | | |
| 1d (M = Zn) | 440(50 300) | 513(4500) | 583(2800) | 638(6300) | 683(11 800) |

Redoxspanne korreliert gut mit der Verschiebung der ersten Absorptionsbande. Die Absorptionsbanden der Furochlorophine sind, obgleich sie niedrigere Extinktionskoeffizienten haben, breiter als die der Chlorine; folglich ist der Unterschied in der Oszillatorstärke der beiden Systeme nicht so ausgeprägt. Der kleinere Extinktionskoeffizient kann der geringeren Starrheit des um einige periphere Kohlenstoffatome ärmeren Makrocyclus zugeschrieben werden. Flitsch berichtete über die Synthese von „Isobacteriophin“, dem zwei Pyrrol-β-β-Bindungen fehlen; der Chromophor absorbiert ebenfalls weniger stark als Isobacteriochlorin^[13].

Unseres Wissens sind die Verbindungen **1a–1d** die ersten Porphyrinoide mit einem Chlorophin-Grundgerüst. Ein früherer Versuch, eine solche Verbindung zu synthetisieren, scheiterte^[14]. Diese einfache, unerwartete Synthese liefert nicht nur neue Impulse für die Chemie der Corrinioide^[15]; sie könnte auch Anwendung in der photodynamischen Krebstherapie finden, da diese Pigmente die erwünschten Absorptionscharakteristika im langwelligen Bereich aufweisen.

Eingegangen am 21. August 1991 [Z 4880]

- [1] a) R. Timkovich, M. S. Cork, R. B. Gennis, P. Y. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6069–6075; b) C. Sotiriou, C. K. Chang, *ibid.* **1988**, *110*, 2264–2270; c) J. T. Chiu, P. C. Lowen, J. Switala, R. B. Gennis, R. Timkovich, *ibid.* **1989**, *111*, 7046–7051.
- [2] a) R. Grigg, A. W. Johnson, K. Richardson, K. W. Shelton, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 655–666; b) A. Hamilton, A. W. Johnson, *ibid.* **1971**, 3879–3882.
- [3] P. Iakovides, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3853–3856.
- [4] **1a**: ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, TMS): δ = 8.83, 8.62, 7.29 (s, je 1H; H-5, 10, 15), 3.47 (m, 4H; Et), 3.08, 2.95, 2.94, 2.85, 2.81, 2.46, 2.17 (s, je 3H; Me), 1.53, 1.49 (t, je 3H; Et); ¹³C-NMR [D₆]Aceton: δ = 148.18, 146.63, 146.58, 146.26, 145.21, 141.92, 141.73, 139.51, 139.35, 137.80, 137.27, 136.94, 136.36, 134.54, 134.25, 132.22, 128.01, 113.03, 105.16 (*meso*), 100.68 (*meso*), 95.07 (*meso*), 24.54, 24.48, 18.55, 16.63, 16.55, 11.50, 10.99, 9.84, 9.63, 8.23.
- [5] **1a**: C₃₁H₃₄N₄NiO, M_r = 537.35, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 9.329(6), b = 21.733(5), c = 13.630(7) Å, β = 104.14(5)°, V = 2679.7(22) Å³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.332 g cm⁻³, F(000) = 1135.76, λ = 0.70930 Å, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.76 mm⁻¹, Kristallabmessungen 0.03 × 0.50 × 0.60 mm. 3489 unabhängige Reflexe, beobachtet ($I > 2\sigma(I)$) 2287, Nonius-Diffraktometer, $\omega/2\theta$ -Scan, bis 2 θ < 44.8°. Anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, R = 0.051, R_w = 0.053. Zuordnung des Sauerstoffatoms auf der Grundlage zufriedenstellender Temperaturfaktoren und des R-Wertes während der Verfeinerung mit O an der vermuteten Position. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung siehe Lit. [11].
- [6] W. Flitsch, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 153–160.

- [7] A. Eschenmoser, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1986**, *471*, 108–129.
- [8] a) Läßt man eine Lösung von **2** in CH_2Cl_2 , die wenige Tropfen Triethylamin enthält, vier Tage an der Luft stehen, erhält man (8,12-Diethyl-1,2,3,7,13,17,18,19-octamethyl-5-oxooctadecahydrocorrinato)nickel(II) in 15% Ausbeute. Dieser Strukturvorschlag stammt ursprünglich von Johnson et al. [2b] und wurde kürzlich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt: C. K. Chang, W. Wu, S.-S. Chern, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Acta Crystallogr.*, eingereicht.
- [9] **1b**: MS: m/z 480 (M^+). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 8.86, 8.37, 7.33 (s, je 1 H; H-5, 10, 15), 3.62, 3.49 (q, je 2 H; Et), 3.27, 3.05, 3.01, 2.99, 2.93, 2.63, 2.48 (s, je 3 H; Me-Gruppen), 2.08, 1.98 (br s, je 1 H; NH) 1.60, 1.57 (t, je 3 H; Et); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 161.65 (C-20), 154.46 (C-19), 143.75, 143.45, 143.07, 139.85, 139.52, 139.09, 136.35, 134.92, 132.68, 131.38, 130.07, 128.25, 123.35, 113.92, 104.73 (*meso*), 98.29 (*meso*), 94.27 (*meso*), 25.43, 19.25, 18.94, 17.35, 17.15, 12.60, 12.11, 10.90, 10.83, 10.78, 10.63. Alle Signale von **1a** liegen bei $\delta < 150$, C-20 und C-19 sind hier nicht zuzuordnen.
- [10] **7**: MS: m/z 498 (M^+). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 11.29 (s, je 1 H; OH), 6.79, 6.18, 5.48 (s, je 1 H; H-5, 10, 15), 4.21 (br s, $\geq 2\text{H}$; NH), 2.67, 2.66 (q, je 2 H; Et), 2.26, 2.23, 2.13, 2.12, 1.99, 1.84, 1.71 (s, je 3 H, Me), 1.18, 1.16 (t, je 3 H; Et). Das Verhältnis **1b**/7 kann erhöht werden, wenn man **1a** kürzere Zeit mit Säure behandelt.
- [11] **1b** (kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$): $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}$, $M_r = 480.65$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.859(9)$, $b = 14.479(6)$, $c = 14.506(9)$ Å, $\beta = 116.940(5)^\circ$, $V = 2595(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.230$ g cm⁻³, $F(000) = 1032$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.70$ cm⁻¹, Kristallabmessungen $0.06 \times 0.09 \times 0.14$ mm. 2436 unabhängige Reflexe, beobachtet ($I > 3\sigma(I)$) 933, Rigaku-Diffraktometer. $\omega/2\theta$ -Scan ($2\theta < 40.1^\circ$). Nichtwasserstoffatome isotrop verfeinert und nach der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert (einschließlich H1 und H2). $R = 0.102$, $R_w = 0.117$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [12] C. K. Chang, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 848–850.
- [13] W. Flitsch, D. Schulz, H.-G. Kneip, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1004–1011.
- [14] M. J. Crossley, L. G. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 920–922.
- [15] a) R. Grigg in *The Porphyrins*, Vol. 2. (Hrsg.: D. Dolphin). Academic Press, New York, **1978**, Kap. 10; b) T. A. Melent'eva, *Usp. Khim.* **1983**, *52*, 1136–1172; *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1983**, *52*, 641–661.

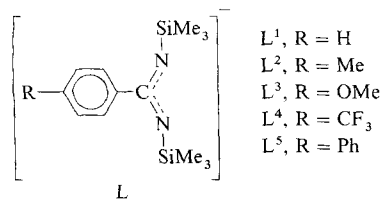
Synthese und Struktur eines ungewöhnlichen Uranpentachlorid-Derivats**

Von Michael Wedler, Mathias Noltemeyer und Frank T. Edelmann*

Professor Oskar Glemser zum 80. Geburtstag gewidmet

Uranpentachlorid, $(\text{UCl}_5)_2$, ist eine außerordentlich reaktive Verbindung, die selbst von aliphatischen Kohlenwasserstoffen in heftiger Reaktion zu Uran(IV)-Verbindungen reduziert wird^[1, 2]. Ein gezielter Austausch eines oder mehrerer Chloratome ist bisher noch nicht gelungen. Wir berichten hier über die unerwartete Bildung eines Uranpentachlorid-Derivats sowie dessen strukturelle Charakterisierung.

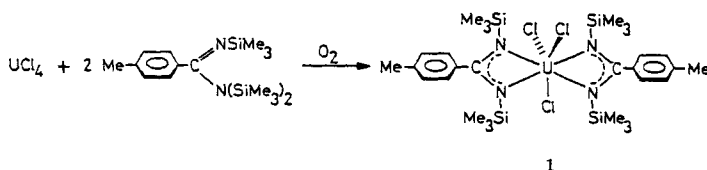
Vollständig N-silylierte Benzamidine $\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ reagieren nach Untersuchungen von Dehnicke et al.^[3] mit zahlreichen Metallhalogeniden unter SiMe_3X -Abspaltung (X = Halogen) zu Metallkomplexen mit Benzamidinatoliganden L. Aus UCl_4 und den Benzamidinen L-SiMe₃



*] Dr. F. T. Edelmann, Dr. M. Wedler, Dr. M. Noltemeyer
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gewährung eines Habilitationsspendiums für F. T. E.) gefördert. Herrn Prof. Dr. H. W. Roesky danken wir für Unterstützung.

entstehen die bereits von uns beschriebenen grünen Bis-(benzamidinato)dichlorouran(IV)-Komplexe $[\text{L}_2\text{UCl}_2]^{[4, 5]}$. Bei der Reaktion von $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit UCl_4 konnten zusätzlich noch gut ausgebildete schwarze Einkristalle isoliert werden, die offenbar durch unbeabsichtigten Luftzutritt entstanden waren. Gezielt und reproduzierbar ließ sich die schwarze Substanz dann auch durch kontrollierte Luftoxidation des Reaktionsgemisches erhalten. Laut Einkristall-Röntgenstrukturanalyse handelt es sich bei dieser Verbindung um $[\text{L}_2^2\text{UCl}_3] \mathbf{1}$, ein stabiles Substitutionsprodukt des Uranpentachlorids. Die überraschende Bildung von **1** läßt sich nur qualitativ formulieren.



Treibende Kraft der Reaktion könnte die Bildung von Hexamethyldisiloxan sein. Bedingt durch die heterogene Reaktionsführung (Suspension in Hexan) liegt die Ausbeute an **1** nur bei ca. 11%. Der in Hexan unlösliche Anteil besteht aus einem Gemisch von $[\text{L}_2^2\text{UCl}_2]$ und $[\text{L}^2\text{UCl}_3(\text{thf})]$ ($^1\text{H-NMR}$ -Nachweis). IR-spektroskopisch ließ sich zeigen, daß eine Weiteroxidation zum Benzamidinatodioxouran(vi)-Komplex $[\text{L}_2^2\text{UO}_2]^{[4]}$ nicht stattfindet. Bislang bleibt die Bildung einer Uran(v)-Verbindung auf die Oxidation mit molekularem Sauerstoff beschränkt. Wird AgAsF_6 als Oxidationsmittel verwendet, so entsteht lediglich UF_4 . Die auf den ersten Blick rationeller erscheinende Synthese von **1** aus $[\text{L}_2^2\text{UCl}_2]$ und Cl_2 ist wegen der labilen N-Si-Bindungen im Ligandensystem (Bildung von SiMe_3Cl) nicht durchführbar. Durch die Einführung der voluminösen Benzamidinato-Chelatliganden wird die Reaktivität des Uranpentachlorids soweit herabgesetzt, daß **1** zwar merklich feuchtigkeitsempfindlich ist, aber unzersetzt in organischen Lösungsmitteln wie Hexan, Toluol oder THF gelöst werden kann. An trockener Luft ist **1** gegen Weiteroxidation stabil. Im EI-Massenspektrum tritt der dem Molekül-Ion zuzuordnende Peak mit geringer Intensität auf. Die Koordinationsgeometrie am formal siebenfach koordinierten Uranatom läßt sich als verzerrt pentagonal-bipyramidal beschreiben (Abb. 1). Die U-Cl-Abstände sind mit 252.7(4) und 256.8(5) pm geringfügig, aber signifikant kürzer als im Benzamidinatouran(IV)-Komplex $[\text{L}_3^3\text{UCl}]$ (266.0(9) pm^[5]). Gleiches gilt für die U-N-Abstände (226.5(8) und 237.2(5) pm) in **1** gegenüber denen in $[\text{L}_3^3\text{UCl}]$ (241.3(15) und 244.9(19) pm). Auffällig sind zwei nahezu lineare Achsen im Molekül: Die Cl(1)-U-Cl(1a)- und N(1)-U-N(1a)-Einheiten schließen Winkel von 170.7(2) bzw. 176.4(3)° ein.

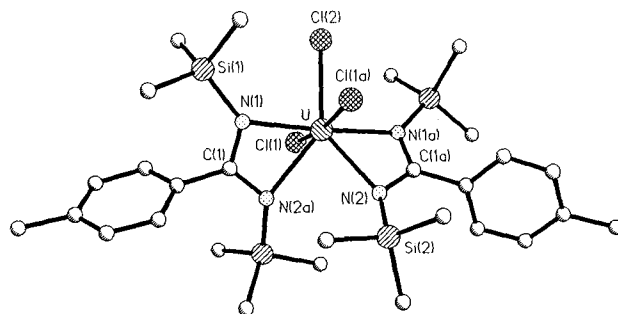


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [6, 7]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: U-Cl(1) 256.8(5), U-Cl(2) 252.7(5), U-N(1) 226.5(8), U-N(2) 237.2(5), C(1)-N(2) 132.3(11), C(1)-N(2a) 131.9(11); N(1)-U-N(2a) 57.5(2), N(1)-U-N(1a) 176.4(3), N(1)-C(1)-N(2a) 115.3(6), Cl(1)-U-Cl(1a) 170.7(2).