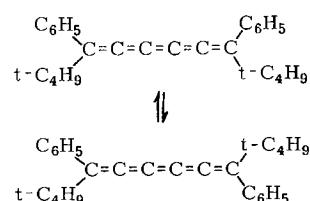


cis-trans-Isomerie des 1,6-Diphenyl-1,6-di-tert.-butyl-hexapentaens [1]

Von Prof. Dr. R. Kuhn, Dr. B. Schulz und Dr. J. C. Jochims
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

Die Voraussage van't Hoff's [2], nach der bei Hexapentaenen cis-trans-Isomerie auftreten sollte, konnte bisher nicht bestätigt werden. Wir versuchten vergeblich, die Methoden, die uns die cis-Form ($F_p = 142\text{--}143^\circ\text{C}$) und die trans-Form ($F_p = 127\text{--}128^\circ\text{C}$) des 1,4-Diphenyl-1,4-di-tert.-butylbutatriens trennen ließen [3], auf das homologe Hexapentaen [4] anzuwenden. Es konnte nur in einer Form ($F_p = 128^\circ\text{C}$) kristallisiert erhalten werden.



Das Kernresonanzspektrum des Hexapentaens bei 100 MHz in $[^2\text{H}_6]$ -Dimethylsulfoxid enthält jedoch zwei scharfe Bänder bei 1,25 und 1,29 ppm, die den beiden äquivalenten tert.-Butylgruppen der cis- und der trans-Form zugeordnet werden müssen. Beim Erwärmen wandern diese Banden aufeinander zu und verschmelzen bei 100°C zu einer breiten Bande, die bei weiterer Temperaturerhöhung scharf wird. Nach Abkühlung erhält man das ursprüngliche Spektrum zurück. Aus dem Koaleszenzpunkt der beiden Banden lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie der cis-trans-Umwandlung in Dimethylsulfoxid zu $\Delta G^\ddagger = 20 \text{ kcal/Mol}$ abschätzen, während man für das entsprechende Butatrien unter den gleichen Umständen 30 kcal/Mol findet [5]. Die Gleichgewichtskonstante K ist in beiden Fällen 1. Damit ist erstmalig cis-trans-Isomerie bei einem Hexapentaen, allerdings nur in Lösung, nachgewiesen worden.

Eingegangen am 14. Februar 1966 [Z 160]

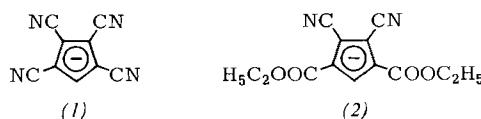
- [1] XXXIII. Mitteilung über Kumulene. — XXII. Mitteilung: D. Rewicki, Chem. Ber. 99, 392 (1966).
- [2] J. van't Hoff: Die Lagerung der Atome im Raume. Verlag F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1877, S. 14.
- [3] R. Kuhn u. B. Schulz, Chem. Ber. 98, 3218 (1965).
- [4] F. Bohlmann u. K. Kieslich, Chem. Ber. 88, 1211 (1955).
- [5] R. Kuhn, B. Schulz u. J. C. Jochims, unveröffentlicht.

Reaktionen cyansubstituierter Cyclopentadienyl-Anionen

Von Dr. K. Friedrich

Department of Chemistry, The University, Southampton (England) [*]

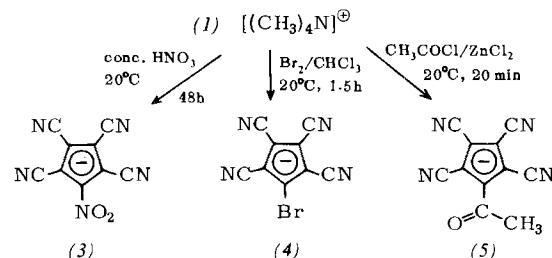
Das Tetracycyclopentadienyl-Anion (1) [1] und das 1,4-Diäthoxycarbonyl-2,3-dicyancyclopentadienyl-Anion (2) bilden stabile Salze.



So liefern die Tetramethylammoniumsalze von (1) und (2) im Gegensatz zum unsubstituierten Cyclopentadienyl-Anion, welches mit Tropyliumbromid in Tetrahydrofuran das Di-

hydrosesquifulvalen bildet [2], in wäßriger Lösung mit Tropyliumfluoroborat die Tropyliumsalze ($F_p = 183^\circ\text{C}$ bzw. 160°C).

An Salzen von (1) lassen sich unter milden Bedingungen elektrophile Substitutionsreaktionen ausführen. Das Tetramethylammoniumsalz ($F_p = 217\text{--}220^\circ\text{C}$) reagiert mit konz. Salpetersäure zum Tetracyan-nitrocyclopentadienyl-Anion (3) (F_p des Tetramethylammoniumsalzes $> 385^\circ\text{C}$). Mit Brom in Chloroform erhält man das Bromderivat (4) (F_p des Tetramethylammoniumsalzes $360\text{--}362^\circ\text{C}$), und beim Schütteln einer Lösung des Tetramethylammoniumsalzes von (1) in Acetylchlorid unter Zusatz von Zinkchlorid entsteht (5) (F_p des Tetramethylammoniumsalzes 335°C).



Das von Webster [1] beschriebene Tetracyan-cyclopentadienyl-Anion (1) lässt sich auch aus der all-trans-1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäure [3] erhalten. Diese ergibt mit Phosphorpentachlorid in Benzol das Tetracarbonsäuretetrachlorid ($K_p = 172\text{--}173^\circ\text{C}/4 \text{ Torr}$), welches mit Ammoniak in Benzol in das Tetraamid ($F_p = 335^\circ\text{C}$) übergeführt wird. Die Dehydratisierung mit Phosphoroxidchlorid in Acetonitril unter Zusatz von Natriumchlorid liefert das all-trans-1,2,3,4-Tetracyanocyclopentan ($F_p = 221^\circ\text{C}$), das beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf $125\text{--}130^\circ\text{C}$ direkt in das Tetracyanocyclopentadien übergeht. Aus der wäßrigen Lösung der Reaktionsmasse fällt nach Zugabe von Tetramethylammoniumchlorid das Tetramethylammoniumsalz von (1) aus.

Zur Darstellung des 1,4-Diäthoxycarbonyl-2,3-dicyancyclopentadienyl-Anions (2) überführt man das 3,5-Diäthoxy-carbonylcyclopentan-1,2-dion [4] mit wasserfreier Blausäure in das Biscyanhydrin ($F_p = 144^\circ\text{C}$), dessen Diacetat ($F_p = 120\text{--}121^\circ\text{C}$) mit Kalium-tert.-butylat das Kaliumsalz von (2) ergibt. Das aus wäßriger Lösung gefällte Tetramethylammoniumsalz schmilzt bei 169°C . Eine Übertragung dieser Reaktionsfolge auf das aus Glutarsäuredinitril und Oxalester zugängliche 3,5-Dicyancyclopentan-1,2-dion ($F_p = 225^\circ\text{C}$) gelang nicht.

Eingegangen am 14. Februar 1966 [Z 162]

[*] Neue Anschrift: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg..

- [1] O. W. Webster, J. Amer. chem. Soc. 87, 1820 (1965).
- [2] W. v. E. Doering u. H. Krauch, Angew. Chem. 68, 664 (1956).
- [3] K. Alder, H.-H. Mölls u. R. Reeber, Liebigs Ann. Chem. 611, 7 (1958).
- [4] W. Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 965 (1894).

Komplexbildung des einwertigen Kupfers mit organischen Disulfiden

Von Doz. Dr. P. Hemmerich
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Basel (Schweiz) und
Prof. Dr. H. Beinert und Dr. T. Vännigard
Institute for Enzyme Research, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin (USA)

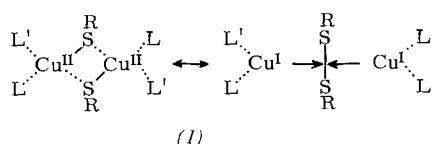
Mercaptide des zweiwertigen Kupfers sind im allgemeinen unbeständig, da die Redox-Reaktion



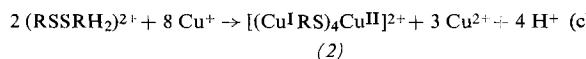
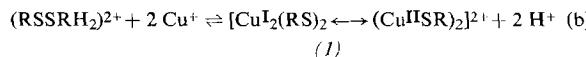
abläuft^[1, 2]. Die Teilreaktion β verläuft jedoch nur dann vollständig von links nach rechts, wenn

- a) das gebildete Cu⁺ durch Cu^I-spezifische Liganden thermodynamisch stabilisiert wird, am einfachsten durch überschüssiges RS⁻ (\rightarrow [CuSR]_n, farblos)^[3] und wenn
- b) die kinetischen Bedingungen erfüllt sind, daß entweder das hypothetische (Cu^{II}SR)⁺ radikalisch dissoziert (\rightarrow Cu⁺ + RS⁻) oder mit sich selbst reagiert [\rightarrow (CuSR)₂²⁺].

Die einfachste Möglichkeit, Bedingung b) ohne Aktivierung zu erfüllen, besteht in der Bildung eines zweikernigen Komplexes (1), in Analogie zu den von Busch et al.^[4] beschriebenen Nickelmercaptiden. In einem solchen Komplex sind Cu^{II}-Mercaptid und Cu^I-Disulfid isoelektronisch und chemisch nicht zu unterscheiden.



Entscheidend ist in diesem Zusammenhang die Cu^I-Affinität zweiwertigen Schwefels, wie sie im farblosen Cu^I-Methioninkomplex^[3] zum Ausdruck kommt. Auch Cystamin bildet mit Cu⁺ in wässriger Lösung einen Komplex, der jedoch tiefviolet und nach Freisetzung von einem Mol H⁺ pro Mol Cu⁺ maximal ausgebildet ist^[3]. Für seine Bildung kommt Gleichung (b), d.h. eine Struktur gemäß (1), oder – nach der Formulierung (2), die Klotz et al.^[5] für den aus Thioäpfelsäure und überschüssigem Cu²⁺ entstehenden Komplex gegeben haben, – Gleichung (c) in Frage.



Gleichung (b) und (c) unterscheiden sich u.a. im Auftreten von freiem Cu²⁺. Wir haben daher die Bildung von Cu²⁺ bei der pH-Titration von Cystamin in Gegenwart von Cu⁺ durch EPR-Spektroskopie in fester (-170 °C) und flüssiger Phase verfolgt. Wir fanden, daß der Cu^{II}-Gehalt von pH = 3 bis pH = 7 reversibel von 1%^[6] auf nur 7% ansteigt, während zugleich 1 Mol H⁺ pro Mol Cu freigesetzt ist, und daß bei pH = 7 das Maximum der violetten Farbe mit einer Extinktion von ca. $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ pro Mol Cu erreicht wird^[7]. Die Reaktion muß daher zu mehr als 90% nach Gleichung (b) ablaufen, und ein Komplex der Struktur (2) kann – bezogen auf die gesamte Kupfermenge – nur zu weniger als 10% vorhanden sein. Wäre die auftretende Färbung allein diesem Komplex zuzuschreiben, so ergäbe sich die unwahrscheinlich hohe Extinktion von mehr als 10^5 cm^{-1} pro Mol Cu^{II}. Verfolgt man die Reaktion über pH = 7 hinaus, so disproportioniert der violette Komplex irreversibel unter Fällung von Cu(OH)₂. Fügt man dem Ansatz ArHg⁺ zum Absaugen von RS⁻ zu, so tritt eine Oxidoreduktion ein. In beiden Fällen findet man EPR-spektroskopisch die stöchiometrische Menge Cu^{II}.

Damit dürfte die Existenz von „valenzmesomeren“ Kupfermercaptiden des Typs (1), wobei im speziellen Falle R-L = CH₂CH₂NH₂, gesichert sein. Ihre Tieffärbigkeit deutet auf weitgehende Elektronendelokalisation im – vermutlich diamagnetischen – „Cluster“ Cu⁸Cu. Ihre mögliche biologische Bedeutung ergibt sich daraus, daß potentiell cyst(e)in-haltige Cu-Chromophore in Redox-Enzymen (Cytochrom-Oxidase, Coeruloplasmin etc.) oft zwei Cu-Atome enthalten, welche voll redox-aktiv sind, jedoch im EPR-Spektrum nur partiell sichtbar werden^[8]. Zweikernige Komplexe vom Typ (1) könnten im Falle kinetischer Stabilisierung durch ein Apoprotein diesen Eigenschaften entsprechen, während Cu-Kom-

plexe mit O- und N-Liganden Redox-Aktivität ohne Strukturänderung nicht erwarten lassen^[3].

Eingegangen am 16. Februar 1966 [Z 157]

[1] Cu⁺ und Cu²⁺ bezeichnen freie solvatisierte Metallionen, während sich Cu^I und Cu^{II} auf Oxidationszustände in beliebigem Ligandsfeld beziehen.

[2] I. M. Kolthoff u. W. Sticks, J. Amer. chem. Soc. 73, 1728 (1951).

[3] P. Hemmerich in P. Aisen, W. E. Blumberg u. J. Peisach: The Biochemistry of Copper. Academic Press, New York 1966, im Druck.

[4] D. H. Busch, D. C. Jicha, M. S. Thompson, W. J. Wrathall u. E. Blinn, J. Amer. chem. Soc. 86, 3648 (1965).

[5] I. M. Klotz, G. H. Czerlinski u. H. A. Fiess, J. Amer. chem. Soc. 80, 2920 (1958).

[6] Die anfangs vorhandenen 1% Cu^{II} repräsentieren die unvermeidliche Verunreinigung des Ausgangsmaterials CuI(CH₃CN)₄ClO₄; P. Hemmerich u. C. Sigwart, Experientia 19, 488 (1963).

[7] Dies entspricht der Größenordnung des Chromophors tiefvioletriger Kupferproteine. Vgl. z.B. W. E. Blumberg, W. G. Levine, S. Margolis u. J. Peisach, Biochem. biophys. Res. Commun. 15, 277 (1954).

[8] Vgl. H. Beinert u. G. Palmer in T. E. King, H. S. Mason u. M. Morrison: Oxidases and Related Redox Systems. John Wiley, New York 1965, Bd. II, S. 567–585; B. G. Malmström, ibid., Bd. I, S. 207; B. F. van Gelder u. E. C. Slater, Biochim. biophysica Acta 73, 663 (1963).

Darstellung und Kristalldaten von Vanadin-(chlorimid)-trichlorid, Cl₃VNCl

Von Dr. J. Strähle und Dr. H. Bärnighausen

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsig.

An der Verbindung Cl₃VNCl ist bemerkenswert, daß sie eine Metall-Stickstoff-Mehrachbindungsbindung besitzt und ein Metallderivat des Chloramins ist. Sie wurde erstmals bei der Reaktion von Chlorazid mit Vanadintetrachlorid erhalten^[1]. Wir fanden jetzt ein neues, vorteilhafteres Verfahren zur Darstellung von Cl₃VNCl, bei dem man nicht mit den empfindlichen und explosiven Verbindungen ClN₃ und VCl₄N₃ (als Zwischenprodukt) arbeiten muß:



Bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen (zwischen 120 und 140 °C) sublimiert das Präparat und scheidet sich im kälteren Teil der Apparatur in nadelförmigen, zumeist verzwilligten Einkristallen ab, während das als Nebenprodukt entstehende Vanadintetrachlorid mit dem Chlorstrom (ca. 4 Liter/h) aus der Apparatur entfernt wird. In drei Stunden lassen sich 500 mg Vanadinnitrid umsetzen.

Aus Weißenbergaufnahmen und Buerger-Präzessionsdiagrammen folgt, daß Cl₃VNCl triklin kristallisiert, mit den Gitterkonstanten

$$\begin{array}{lll} a = 7,64 \text{ \AA} & b = 7,14 \text{ \AA} & c = 5,91 \text{ \AA} \\ \alpha = 112,4^\circ & \beta = 94,9^\circ & \gamma = 107,8^\circ \end{array}$$

Das Volumen der nach Delaunay^[2] aufgestellten Elementarzelle beträgt 276,6 Å³. Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie das aus den Ioneninkrementen^[3] abgeschätzte Volumen eines Moleküls, so daß die Elementarzelle zwei Formeleinheiten Cl₃VNCl enthalten muß. Aus diesen Daten wurde für die Dichte der Wert 2,48 g/cm³ berechnet.

Eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Raumgruppen P1 und P1 kann noch nicht getroffen werden, jedoch ist die zentrosymmetrische Raumgruppe wahrscheinlicher,